Trockenharnstoff-SCR-System und Betriebsstrategie für Fahrzeuge mit Dieselmotor

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

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

Dissertation

von Diplom-Ingenieur
Sebastian Käfer

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

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

Referenten:
Prof. Dr.-Ing. habil. W. Müller
Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger

Tag der mündlichen Prüfung: 10.12.2004

Kaiserslautern 2004

D 386

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Verbrennungskraftmaschinen des Fachbereichs Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Technischen Universität Kaiserslautern.

Mein besonders herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Werner Müller von der Technischen Universität Kaiserslautern für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung, für sein stetiges und reges Interesse an der bearbeiteten Thematik, insbesondere aber für einen sehr anregenden und wertvollen Gedankenaustausch.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Siegfried Ripperger von der Technischen Universität Kaiserslautern danke ich für die Übernahme des zweiten Referats. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Dieter-Heinz Hellmann für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Den Projektpartnern der VFI-Forschungsvorhaben "GD-Kat II" und "Feststoff-SCR" möchte ich meinen Dank für die finanzielle und wissenschaftliche Unterstützung aussprechen. Stellvertretend seien hier Herr Dr. Eberhard Jacob als Obmann des Arbeitskreises und Herr Dipl.-Ing. Dietmar Goericke als Projektadministrator genannt.

Bei all meinen Kollegen bedanke ich mich sehr herzlich für die fachlichen Diskussionen aber auch für die lustigen Momente im privaten Bereich. Sie haben der Arbeit die richtige Würze verliehen.

Bedanken möchte ich mich insbesondere auch bei den Mitarbeitern des Laborbereichs, die so manchen Auftrag recht kurzfristig bearbeiten durften und mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Schließlich danke ich meinen wissenschaftlichen Hilfskräften sowie den Studien- und Diplomarbeitern, die durch ihre Einsatzbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Abstract

The SCR technique represents a promising method for the abatement of NO_x emissions of motor vehicles. The selective catalytic reduction of nitric oxides requires ammonia as a reducing agent. However, the use of stored ammonia for mobile applications denotes a certain safety risk. Therefore, alternative substances, of which ammonia can be generated, are presently under investigation. In this context, especially urea is commonly used. Urea is nonpoisonous, easy to handle and cheap. It is commercially produced on a large scale and is mainly used as a fertilizer or as a base material in the chemical industry.

With respect to urea-SCR systems, only aqueous urea solution has been investigated in mobile applications, so far. In this case the solution is injected into the exhaust system upstream of the SCR catalyst. It thermally decomposes within two successional reaction steps, involving water, and forms ammonia. In doing so, the rate of decomposition depends strongly on the exhaust temperature. Particularly at cold start and at low engine load, modern diesel engines show a very low temperature level. At these conditions the decomposition is strongly limited. It has been demonstrated, that a delayed generation of ammonia from aqueous urea can lead to a reduced NO_x conversion in driving cycles, whereas the maximum conversion rate is achieved, if gaseous ammonia is applied to the system.

The main disadvantage of the SCR technique compared to competing systems is the requirement of an additional substance on board. Therefore the requisite amount has to be minimized. The water in the urea solution solely acts as a carrier substance, which simplifies handling of the reducing agent on supply and injection in the exaust system. It is not necessary for decomposition, since the amount can be entirely covered by the water contingent in the exaust gas. The additional water has to be vapourised and therefore takes heat off the exhaust gas.

The present study deals with the design and development of a vehicle-suitable SCR system based on solid urea as reducing agent, where the generation of ammonia takes place in a separate electrically heated reaction chamber. Solid urea features only one third of the mass of urea solution without the risk of freezing in winter time. The use of an electrically heated external reactor for ammonia generation offers ideal boundary conditions for the intended urea decomposition.

Solid urea comes in the form of round pellets, which are taken from the standard prill production. The pellet diameter is between 1,8 mm and 2,0 mm. Metering is carried out by a bucket wheel, which singularises the pellets. The urea mass flow is regulated to the demand by variation of the spare time between two pellets. The design of the bucket wheel metering device takes into account the production capacities for different pellet fractions as well as their decomposition characteristics and the requirements of the SCR catalyst. The metering device is able to handle the catalyst‘s demand for reducing agent throughout the entire engine map. It provides high dynamics when alternating the urea mass flow. The fraction of misfires is below 1,6%. It is insensitive to vibration and inclination. Unintended metering is impossible. Mass flow as well as integral mass can therefore easily be derived from the motion of the bucket wheel.

The singularised pellets are sequentially fed to the reactor by means of pressurized air within a conduit. Its cross section is adjusted to the pellet diameter, so that obstruction is prevented, in case two pellets collided. A small compressor provides the air for transport. The conduit arrangement may contain curvatures down to radii of 40 mm as well as vertical routes, which simplifies adaptation to a vehicle´s constraints. For car applications transport time is below 1 s. The need for electrical power averages 40W.

Humide air and cracking of pellets may effect the function of the system. At a high level of humidity, urea pellets take up water and stick together, so that they can not be separised. Therefo-

re, the feed air is dehumidified by use of silica. Pellet fragments may shift the portion size and may block the conduit. So high shearing strenght and roundness of the pellets is vital to achieve a high reliability. The system was successfully tested in several long-run tests, each of which added up to an amount of 3350 g. This is equivalent to a driving route of 20000 km.

The reactor consists of a thermolysis chamber, whose walls are electrically heated to 400°C, and a hydrolysis catalyst. Urea ist fed to the thermolysis chamber and decomposes, when striking the walls. The gaseous products flow through openings into the hydrolysis catalyst. The water for hydrolysis is provided by an exaust gas stream branched off the exhaust pipe, that also passes the thermolysis chamber. Ammonia is generated and flows through a pipeline along with the branched exhaust gas and discharges back into the main exaust pipe just in front of the SCR catalyst. Operating temperature of the reactor is reached after 80 s from start. The electrical power averages 200W during the MVEG cycle. The maximum reactor performance, as to ammonia production, depends on the operating conditions of the engine. At low to medium load and engine speed it is limited by the water content of the partial exaust stream, whereas at high load it is restricted by the electrical power.

The SCR system is capable of a NO_x conversion of more than 99% at ideal conditions. However NH_3 and NO_x balance show a utilization degree of the reducing agent of around 85% presuming a theoretical stoichiometry of 1:1. Part of the ammonia already oxidises in the hydrolysis catalyst. Another part reacts with oxygen in the SCR catalyst.

The response time of the ammonia supply, consisting of the metering device, the transport conduit and the reactor, is around 1.5 s. The SCR catalyst shows less dynamics, since it stores ammonia on its active sites. It is capable of providing ammonia over several seconds. Hence, overall dynamics of the entire system are primarily effected by the SCR catalyst.

NO_x conversion mainly depends on NO_2 ratio, catalyst temperature, space velocity and the amount of stored ammonia. NO_2 is produced in an oxidation catalyst located upstream the SCR catalyst close to the engine‘s turbocharger. NO_2 ratio of 50% is ideal, since light-off temperature of the SCR catalyst drops by 70°C compared to pure NO. In contrast, NO_x conversion is further decreased if the NO_2 ratio exceeds 50%. At a temperature above 300°C the stoichiometry gradually shifts to a ratio of 4:3 with increasing NO_2 content and thus causing additional ammonia consumption. Tests have shown, that the NO_2 ratio is unfavourable, if the oxidation catalyst is placed downstream of the turbocharger. After cold start, the oxidation catalyst preferably converts carbon monoxide and hydrocarbon, which block NO_2 formation. Thus, a large catalyst volume in conjunction with a high activity is required. Once the exhaust system is at operating temperature, the NO_2 content is too high and limits the NO_x conversion.

The behaviour of the SCR catalyst at dynamic operation was investigated by use of a mathematical model. The model incorporates ammonia adsorption on active sites, the SCR reaction depending on NO_2 and side reactions, as far as ammonia consumption is concerned. Because of a strong temperature dependency of the NO_x conversion at a temperature below 300°C, a one-dimensional temperature field in the catalyst is also calculated.

The adsorption capacity of the SCR catalyst is high at a low temperature and decreases with rising temperature. High loading level is required at a temperature up to 250°C, in order to achieve maximum NO_x conversion. At higher temperature though, SCR reaction proceeds spontaneously within a narrow reaction zone at the entrance of the catalyst. The residual volume of the SCR catalyst remains vacant, provided that the dosage is fitted to the demand. The lower the reaction rate of the SCR and the higher the space velocity the wider the reaction zone is within the catalyst.

Especially at a low temperature, the SCR catalyst should be charged as quickly as possible to a pre-defined loading level. For this purpose, a high amount of ammonia is dosed. The dosing le-

vel is geared to the remaining adsorption ability of the catalyst. Due to limited diffusion at high flow rates, dosage has to be adapted. As soon as the NO_x conversion reaches the target values, the dosage is reduced to the actual consumption.

Loading level of the SCR catalyst is crucial to the prevention of ammonia slip at dynamic operation. When stepping up engine load, the catalyst temperature rises rapidly. As a consequence, the adsorption capacity of the catalyst decreases. In case ammonia is not consumed by the SCR reaction, NH_3 leaks from the catalyst. The ammonia slip is the higher, the lower the temperature was before the load step and the higher the catalyst was charged. From 220°C NH_3 slip ist absent, since the SCR reaction ist fast and only few ammonia is stored. As for low temperature, NH_3 slip is avoided by limiting the loading level. But at the same time NO_x conversion decreases.

The effect of various operating parameters on the NO_x conversion was investigated within the MVEG cycle by use of the mathematical model. Short-time dosage surplus of reducing agent after cold start and subsequent adaption to the actual demand provides the best degree of utilisation along with good NO_x conversion efficiency. Optimisation of the NO_2 ratio increases NO_x conversion during cold start and at operation conditions, where to much NO_2 is generated. Increased catalyst volume reduces the risk of NH_3 slip. NO_x conversion increases, if more ammonia is introduced, but a greater fraction remains in the catalyst at the end of the cycle. If the oxidation catalyst is exposed to higher temperature, as can be found behind the turbocharger, NO_x conversion significantly increases. The residual ammonia is low, since it is immediately consumed. Therefore, the dosage strategy is simply geared to the current NO_x conversion ability of the SCR catalyst.

On the basis of these findings a strategy for in-car system operation was developed, which takes into account the functional boundaries of the system components. It incorporates the NO_x conversion characteristics as well as the NH_3 storage characteristics of the SCR catalyst, range and dynamics of the metering device, the maximum reactor performance and the urea stocking in the vehicle. The strategy aims at a constant NO_x abatement per distance. Through this, it is possible, to comply with emission standards as well as to substantially reduce the NO_x emission beyond the legislatively relevant driving cycles. At the same time, the urea mass can be predicted for a pre-defined distance. So as to meet the EURO IV limits, an EURO III-certified passenger car requires 6,8 kg of solid urea for a distance of 40000 km. Therewith a maintenance interval can be managed without replenishment.

The system was installed in a passenger car and was tested on a chassis dynamometer as well as on-road. The system components were integrated without restricting passenger compartment and boot. The system functionality was demonstrated. Consequently, the adapted system is in principle appropriate for automotive applications. With regard to NO_x, EURO IV limits were met with a preconditioned SCR catalyst. Further reduction of the NO_x emission is expected, if engine characteristics and NO_2 ratio are optimised to the requirements of the SCR system.

For a standard application, the urea-metering and -transport device has to be moisture-resistant. Silica was reliable within the scope of the test series, but needs to be regenerated. Alternatively, chemical conditioning of the urea pellets decreases moisture absorption and increases shearing strenght. Further investigation will show, if the thermal decomposition produces undesirable by-products.

For heavy-duty applications, a pellet size of 2.5-2.8 mm may be more appropriate. Due to greater pellet mass, the metering device is able to provide a considerably larger urea mass flow. In this case the system may be applicable to heavy-duty trucks.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung 1

2. Schadstoffe im Abgas von Verbrennungsmotoren 3

2.1 Abgaszusammensetzung und Schadstoffentstehung 3

2.2 Gesetzlich limitierte Schadstoffe 3

2.2.1 Kohlenmonoxid 4
2.2.2 Kohlenwasserstoffe 5
2.2.3 Stickstoffoxide 5
2.2.4 Partikel 8

2.3 Abgasgesetzgebung 8

3. Maßnahmen zur Stickoxidverminderung am Dieselmotor 11

3.1 Innermotorische Maßnahmen 11

3.1.1 Brennraumgestaltung 12
3.1.2 Einspritzung und Gemischbildung 12
3.1.3 Abgasrückführung 13
3.1.4 Wassereinspritzung 13
3.1.5 Aufladung und Ladeluftkühlung 14

3.2 Abgasnachbehandlungsverfahren 14

3.2.1 Grundlagen der heterogenen Katalyse 15
3.2.2 Katalysatoraufbau und Katalysatorkenngrößen 16
3.2.3 NO_x-Speicher-Reduktionsverfahren 18
3.2.4 Selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak 20
3.2.5 Nicht-selektive katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffen 21
3.2.6 NO_x-Spaltung im Plasmastrom 22

3.3 Das SCR-Verfahren mit Harnstoff 23

3.3.1 SCR-Reaktionsmechanismus 23
3.3.2 Erzeugung von Ammoniak aus Harnstoff 26
3.3.3 Oxidationsvorkatalysator 27
3.3.4 SCR-Katalysator 28
3.3.5 Ammoniaksperrkatalysator 30

4. Experimenteller Aufbau 33

4.1 Verwendete Abgasmesstechnik 33

4.1.1 Standardmesstechnik 33
4.1.2 Sondermesstechnik für die NO_x- und NH_3-Messung 33

4.2 Prüfstandsaufbau 34

4.2.1 Motorprüfstand 34
4.2.2 Fahrzeugprüfstand 35

4.2.3 Motor- und Fahrzeugdaten 35
4.2.4 Abgasanlage 37

5. Simulationsmodell des SCR-Katalysators 39

5.1 Modellbildung 40

5.1.1 Kinetik chemischer Reaktionen und chemisches Gleichgewicht 40
5.1.2 Stoff- und Wärmetransport 42
5.1.3 Vereinfachungen und Modellansätze 45

5.2 Validierung des Modells 53

5.2.1 Labormessungen: NH_3-Einspeicherverhalten 53
5.2.2 Labormessungen: Stationäres NO_x- und NH_3-Konvertierungsverhalten 55
5.2.3 Motorversuche: NH_3-Switch unter reaktiven Bedingungen 57
5.2.4 Motorversuche: Lastsprünge 58
5.2.5 Betriebsverhalten des SCR-Katalysators im MVEG-Fahrzyklus 60

5.3 NO_x-Konvertierung und NH_3-Speicherung im SCR-Katalysator 62

5.3.1 NH_3-Adsorptionsgleichgewicht 62
5.3.2 NH_3-Beladungsprofil unter reaktiven Bedingungen 63
5.3.3 NH_3-Beladungsvorgang und NO_x-Umsatzverlauf 66
5.3.4 NH_3-Schlupf im dynamischen Betrieb 69
5.3.5 Maßnahmen zur Schlupfvermeidung 72

5.4 NO_2-Bildung am Oxidationsvorkatalysator 74

5.4.1 NO_2-Anteil und SCR-Aktivität im MVEG-Zyklus 75
5.4.2 Maßnahmen zur Optimierung des NO_2-Anteils 76

5.5 Simulation des SCR-Katalysators im MVEG-Fahrzyklus 78

5.5.1 Einfluss der Dosiervorschrift 78
5.5.2 Einfluss des NO_2-Anteils 81
5.5.3 Einfluss der Katalysatorgröße 84
5.5.4 Einfluss der Temperatur 87
5.5.5 Optimierung der Katalysatorkonfiguration 90

6. Dosier- und Fördersystem für trockenen Harnstoff 93

6.1 Herstellung von Harnstoff 93

6.2 Anforderungen an das Dosier- und Fördersystem 93

6.2.1 Harnstoffbevorratung 94
6.2.2 Dosierung von Harnstoffpellets 94
6.2.3 Förderung 95

6.3 Aufbau des Dosier- und Fördersystems 96

6.4 Systemauslegung 98

6.4.1 Pelletgrößenverteilung und Pelletmasse 98
6.4.2 Pelletdosierfrequenz und Pausenzeit 99
6.4.3 Beladen und Ausblasen der Zellen 100

6.4.4 Auswahl der Pelletfraktion 102
6.4.5 Zellengeometrie und Leitungsquerschnitt 102
6.5 Dosiercharakteristik 103
6.5.1 Dosierkennlinie 103
6.5.2 Mengenänderungsgeschwindigkeit 104
6.5.3 Dosiermengenschwankung durch Erschütterung und Neigung 106
6.5.4 Langzeiteinflüsse auf die Dosierkonstanz 106
6.6 Fördercharakteristik 108
6.6.1 Transportzeit der Pellets in der Förderleitung 108
6.6.2 Förderkonstanz 110
6.6.3 Pelletabstand in der Förderleitung 111
6.7 Betriebssicherheit 112
6.7.1 Verkleben der Pellets durch Feuchtigkeit 112
6.7.2 Verstopfen des Zellenrades und der Förderleitung 113

7. Harnstoffaufbereitungssystem 115
7.1 Funktionsprinzip des thermischen Reaktors 115
7.2 Betriebsverhalten 116
7.2.1 Abschätzung der maximalen Thermohydrolyseleistung 116
7.2.2 Aufheizverhalten des thermischen Reaktors 118

8. Systemintegration 121
8.1 Gesamtsystemverhalten 121
8.1.1 Harnstoffnutzungsgrad 121
8.1.2 NO_x-Umsatz bei optimalen Betriebsbedingungen 122
8.1.3 Reaktionszeit bei Harnstoffmengenänderungen 122
8.1.4 NO_x-Umsatzverlauf bei kleinen Dosiermengenströmen 123
8.1.5 Niedertemperaturaktivität im Vergleich zu wässriger Harnstofflösung 124
8.2 Betriebsstrategie 126
8.2.1 Streckenbezogener Harnstoffbedarf 127
8.2.2 Strategie zur Emissionsminderung 127
8.2.3 Dosiervorschrift 128
8.3 Fahrzeugapplikation 130
8.3.1 Anordnung der Systemkomponenten im Fahrzeug 130
8.3.2 NO_x-Umsatz im MVEG-Zyklus 131
8.3.3 Straßenerprobung 136

9. Zusammenfassung und Ausblick 139

10. Literaturverzeichnis 143

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

AGR	Abgasrückführung
ATL	Abgasturbolader
CI/MS	Chemisch ionisierendes Massenspektrometer
CLD	Chemilumineszens-Detektor
ECE	Economic Commission of Europe
ELR	European Load Response Test
EPA	Environmental Protection Agency
ESC	European Steady State Cycle
ETC	European Transient Cycle
EUDC	Extra Urban Driving Cycle
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
HFM	Heißfilm-Messsystem
HSE	Hydrostatische Einheit
ICT	Institut für Chemische Technik, Karlsruhe
Lkw	Lastkraftwagen
MVEG	Motor Vehicle Emission Group
NDIRA	Nichtdispersiver Infrarot-Absorptions-Analysator
NSCR	Nicht-selektive katalytische Reduktion
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
Pkw	Personenkraftwagen
PM	Partikel
PSI	Paul-Scherrer-Institut
SCR	Selektive katalytische Reduktion
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
VTG	Variable Turbinengeometrie
WHO	World Health Organisation

Formelzeichen

A	Fläche
A	Wahrscheinlichkeitsfaktor
α	Feedverhältnis
α	Wärmeübergangskoeffizient
b_e	Spezifischer Kraftstoffverbrauch
β	Selektivitätsverhältnis
β	Stoffübergangskoeffizient
c	Spezifische Wärmekapazität
c	Stoffkonzentration
d	Durchmesser

d	Wandstärke
D	Diffusionskoeffizient
Δ	Differenz
E	Aktivierungsenergie
ε	Emissionskoeffizient
FG	Flächengeschwindigkeit
g	Erdbeschleunigung
G	Freie Enthalpie
Γ	NH_3-Adsorptionszentrum
η	Wirkungsgrad
j	Diffusionsstromdichte
ϑ	Temperatur
k	Kondensationskoeffizient
K	Geschwindigkeitskonstante
K_G	Gleichgewichtskonstante
K	Konvertierungsgrad
$\vec{K}$	Massenkraft, vektoriell
l	Länge
λ	Verbrennungsluftverhältnis
λ	Wärmeleitfähigkeit
m	Masse
$\dot{m}$	Massenstrom
M	Molmasse
n	Molzahl
n	Drehzahl
Nu	Nußelt-Zahl
ν	Kinematische Viskosität
ν	Stöchiometrischer Koeffizient
p	Druck
Pr	Prandtl-Zahl
ρ	Dichte
$\dot{q}$	Wärmestromdichte
Θ	Spezifische Oberflächenbelegung
r	Radius
r	Reaktionsgeschwindigkeit
R	Universelle Gaskonstante
Ra	Rayleigh-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
RG	Raumgeschwindigkeit
S	Spezifische Oberfläche
Sh	Sherwood-Zahl

ΔS	Bildungsentropie
σ	Strahlungskonstante
t	Zeit
T	absolute Temperatur
u	Geschwindigkeit
$\vec{u}$	Geschwindigkeit, vektoriell
v	Diffusionsvolumen
V	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
$\dot{w}$	Leistungsdichte
x	Längenkoordinate
$\vec{x}$	Ortsvektor
z	Längenkoordinate

Indizes

a	außen
Abg	Abgas
ads	Adsorption
akt	aktiv
aus	am Austritt
c	Canning
D	Dosierer
des	Desorption
dyn	Dynamik
ein	am Eintritt
f	frisch
g	Gasphase
GGW	Adsorptionsgleichgewicht
h	hydraulisch
i	chemische Spezies i
i	innen
k	Kanalkante
K	Knudsen
l	Umgebung
M	molekular
n	normiert
o	Oberfläche
ox	Oxidation
p	bei konstantem Druck
$\dot{Q}$	bei konstantem Wärmestrom

r	rückgeführt
red	Reduktion
s	Substrat
T	bei konstanter Temperatur
trans	Transport
v	Verweil
Vorkat	Oxidationsvorkatalysator
v. SCR	vor dem SCR-Katalysator
w	Washcoat
z	in z-Richtung
0	unbeladen
90	90% des Maximalwertes
∞	im Kern des Gasstroms
◦	Aktivzentrum

Einheiten

A	Ampere
bar	Druckeinheit
cpsi	Cells per square inch
ft^3	Kubikfuß
g	Gramm
h	Stunde
J	Joule
K	Kelvin
kg	Kilogramm
l	Liter
l^n	Normliter
m	Meter
m^2	Quadratmeter
m^3	Kubikmeter
mg	Milligramm
min	Minute
mm	Millimeter
µm	Mikrometer
nm	Nanometer
N	Newton
ppm	parts per million
s	Sekunde
V	Volt
W	Watt
°C	Grad Celsius

1 Einleitung und Zielsetzung

Ein Merkmal der modernen Gesellschaft ist das Streben nach Flexibilität und Mobilität in allen Bereichen des täglichen Lebens. Kein anderes Fortbewegungsmittel genügt den daraus erwachsenden Forderungen so gut wie das Automobil. Weltweit ist daher ein stetiger Anstieg des Individualverkehrs zu verzeichnen. Durch das starke wirtschaftliche Wachstum insbesondere bevölkerungsreicher Länder im asiatischen Raum und dem damit einhergehenden steigenden Wohlstand wird der globale Bestand an Kraftfahrzeugen in absehbarer Zeit weiter rapide zunehmen.

Obwohl sich alternative Antriebe in der Entwicklung befinden, wird der Verbrennungsmotor mit fossilen Brennstoffen bis auf weiteres das dominierende Antriebskonzept darstellen. Vor diesem Hintergrund ist mit einer Zunahme der verkehrsbedingten Emissionen zu rechnen. Der Anstieg des anthropogenen Kohlendioxidausstoßes hat nach derzeitigem Kenntnisstand Auswirkungen auf das Weltklima. Das Schädigungspotential von Abgasbestandteilen im lebenden Organismus ist seit längerer Zeit bekannt. Weltweit reagieren die Gesetzgeber daher mit einer Besteuerung der begrenzten Brennstoffe und mit verschärften gesetzlichen Vorgaben zur Reduzierung der Emission von limitierten Abgaskomponenten wie Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Stickoxide und Partikel.

Vor dem Hintergrund steigender Kraftstoffpreise gewinnt der Fahrzeugverbrauch bei der Kaufentscheidung zunehmend an Bedeutung. Insbesondere Dieselmotoren haben hier in den letzten Jahren durch die Einführung moderner direkteinspritzender Brennverfahren große Fortschritte gemacht, so dass ihr Anteil am Fahrzeugbestand stetig wächst. Die Entwicklung neuer Hochdruckeinspritzsysteme hat zudem zu einem besseren Emissionsverhalten geführt. Dennoch stößt die innermotorische Absenkung der Emissionen, vor allem die gleichzeitige Verringerung der Partikel und der Stickoxide an Grenzen, wenn das günstige Kraftstoffverbrauchsverhalten erhalten bleiben soll.

Partikel entstehen bei der dieselmotorischen Verbrennung aufgrund inhomogener Gemischbildung. Unter dem Eindruck der öffentlichen Diskussion über das Gesundheitsgefährdungspotenzial von Partikeln und einer starken Verschärfung der Grenzwerte wird der Partikelfilter mittlerweile von einer wachsenden Anzahl von Herstellern in die Serie eingeführt. Durch den Einsatz von Oxidationskatalysatoren können die Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen wirksam verringert werden, jedoch gestaltet sich eine Stickoxidreduktion als schwierig. Bedingt durch den permanenten Sauerstoffüberschuss im dieselmotorischen Abgas ist der beim Ottomotor etablierte 3-Wege-Katalysator nicht anwendbar.

Eine Erfolg versprechende Methode zur Reduzierung der Stickoxide im Abgas von Dieselmotoren stellt das SCR-Verfahren („Selective Catalytic Reduction“) mit Ammoniak als Reduktionsmittel dar. Das Verfahren wird schon seit einiger Zeit erfolgreich bei der Verminderung der Stickoxidemissionen von Kraftwerken eingesetzt. Da für mobile Anwendungen das Mitführen des gesundheitlich bedenklichen und brennbaren Ammoniaks ein Sicherheitsrisiko darstellt, werden alternative Stoffe zu dessen On-Board-Erzeugung im Fahrzeug untersucht. In diesem Zusammenhang hat sich Harnstoff besonders bewährt. Er ist ungiftig und wird großtechnisch als Düngemittel hergestellt.

Harnstoff-SCR-Systeme auf der Basis von Harnstoff-Wasser-Lösung werden im Bereich der Nutzfahrzeuge derzeit zur Serienreife entwickelt. Der Hauptnachteil bei der SCR-Technologie besteht im Mitführen eines zusätzlichen Betriebsstoffes im Fahrzeug. Wesentlich im Hinblick auf eine spätere Kundenakzeptanz ist somit die Reichweite des Reduktionsmittelvorrats. Für den Pkw-Einsatz kommen nur Konzepte in Frage, die dem Fahrzeugbetreiber keine zusätzlichen Wartungsaufgaben übertragen, so dass die Reichweite des Vorrats auf ein Inspektionsintervall abzustimmen wäre. Der Einsatz von trockenem Harnstoff bietet hier durch den Wegfall

des Wasseranteils eine erhebliche Gewichts- und Platzersparnis.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung eines fahrzeugtauglichen SCR-Gesamtsystems auf der Basis von trockenem Harnstoff. Schwerpunkte liegen in der modellgestützten Charakterisierung des SCR-Katalysatorverhaltens, der Entwicklung eines Harnstoffbereitstellungssystems und der Erarbeitung einer Betriebsstrategie für das Gesamtsystem unter Beachtung der individuellen Funktionsmerkmale der Systemkomponenten.

Der SCR-Katalysator bildet das zentrale Element des Systems. Anhand eines mathematischen Modells wird sein NO_x-Konvertierungsverhalten unter wechselnden Betriebsbedingungen diskutiert. Neben der optimalen Anordnung und Dimensionierung wird eine optimierte Reduktionsmitteldosierung angestrebt. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Vermeidung von Ammoniakschlupf hinter dem SCR-Katalysator. Die Dosiervorschrift verfolgt die Vorgabe, den für die Erfüllung der Abgasgrenzwerte erforderlichen NO_x-Umsatz bei minimalem Reduktionsmitteleinsatz zu verwirklichen.

Ausgehend von einem vorliegenden Harnstoffaufbereitungsystem eines thermischen Reaktors wird eine geeignete Bevorratungs-, Dosier- und Fördertechnik entwickelt. Die Konzeption richten sich dabei nach den Erfordernissen des SCR-Katalysators und des Aufbereitungssystems. Mit Blick auf die Systemintegration werden funktionale Grenzen diskutiert, die in der Betriebsstrategie Berücksichtigung finden.

Die Funktion des Gesamtsystems wird im Prüfstands- und Fahrzeugeinsatz nachgewiesen. Die Bewertung erfolgt anhand des Konvertierungsverhaltens des SCR-Katalysators im stationären und instationären Betrieb.

2 Schadstoffe im Abgas von Verbrennungsmotoren

2.1 Abgaszusammensetzung und Schadstoffentstehung

Wird ein Brennstoff auf Kohlenwasserstoffbasis verbrannt, so treten theoretisch nur Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) als Reaktionsprodukte auf. Alle in der Praxis vorkommenden Verbrennungsprozesse sind jedoch unvollständig. Im realen Motorabgas sind als Folge von Inhomogenitäten des Verbrennungsgemischs im Wesentlichen noch Kohlenmonoxid (CO) sowie unverbrannte und teilverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) enthalten. Sekundärreaktionen von Sauerstoff mit dem Stickstoff in der Verbrennungsluft führen zu der Gruppe der Stickstoffoxide (NO_x). Bei Dieselmotoren kommen als weitere Komponenten Partikel (Ruß) hinzu. Übliche Kraftstoffe enthalten neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Schwefel in geringen Mengen. Dieser wird während der Verbrennung zu Schwefeldioxid aufoxidiert. Während der Expansion und insbesondere im Abgastrakt können sich Sulfate sowie mit dem Wasser des Abgases schweflige Säure bilden. Auch die im Kraftstoff und in der Luft enthaltenen Verunreinigungen sowie Additive des Schmieröls gehen eine Vielzahl von Verbindungen ein und werden in zum Teil sehr geringen Konzentrationen emittiert [42]. In Abbildung 2.1 ist die mittlere Abgaszusammensetzung eines direkteinspritzenden Dieselmotors dargestellt.

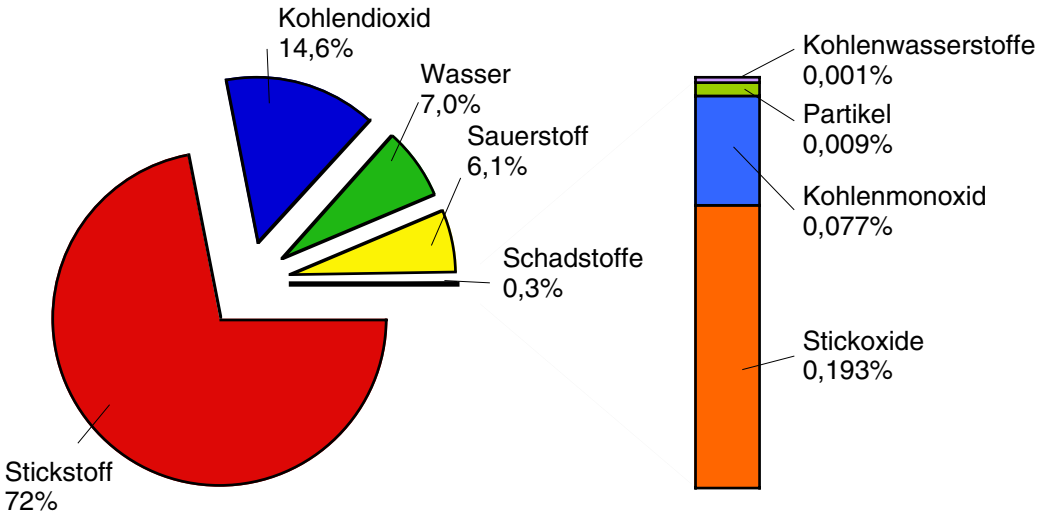


Abbildung 2.1 Mittlere Abgaszusammensetzung eines direkteinspritzenden Dieselmotors [33], [20]

Das Abgas besteht zu über 99% aus den Substanzen Stickstoff, Kohlendioxid, Wasser und Sauerstoff. Der Anteil der Schadstoffe beläuft sich auf ca. 0,3%. Trotz des geringen Anteils sind deren Einfluss auf das Weltklima und ihre unmittelbar toxische Wirkung infolge des hohen Verkehrsaufkommens unbestritten. Aus diesem Grund ist der Ausstoß der bedeutsamsten Schadstoffkomponenten Kohlenmonoxid, unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Stickoxide und Partikel gesetzlich limitiert.

2.2 Gesetzlich limitierte Schadstoffe

Die Bildung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen, Stickoxiden und Partikeln ist in erster Linie vom Verbrennungsluftverhältnis λ und der damit verbundenen Verbennungstemperatur abhängig (Abbildung 2.2). Kohlenmonoxid und Partikel entstehen als Produkte zunehmend unvollständiger Verbrennung bei Sauerstoffmangel. Sie steigen mit Verringerung des Verbrennungsluftverhältnisses stark an. Die Stickoxidbildung wird durch hohe

Verbrennungstemperaturen begünstigt. Dies ist bei leicht überstöchiometrischem Luftverhältnis der Fall. Mit zunehmend magerem Gemisch sinkt die Verbrennungstemperatur. Die NO_x-Konzentration nimmt ab. Das Gemisch brennt unvollständiger durch, so dass die HC-Emissionen ansteigen.

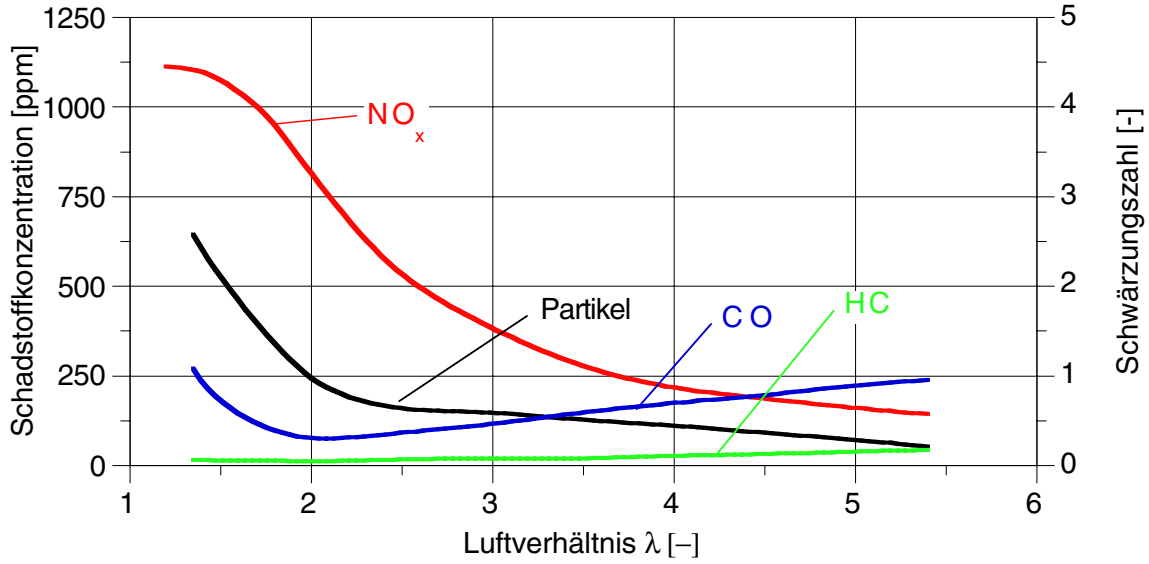


Abbildung 2.2 Abhängigkeit der Schadstoffkonzentration vom Luftverhältnis für einen Dieselmotor mit direkter Einspritzung [33]

2.2.1 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid (CO) ist ein farb- und geruchloses Gas. Es bindet sich sehr viel stärker (Faktor 240 [34]) an Hämoglobin - den Sauerstoffträger des Blutes - als Sauerstoff. Deshalb besteht die Gefahr des Erstickens schon bei niedrigen Konzentrationen um 5000 ppm [35].

Die Kohlenmonoxidbildung wird stark durch das Verbrennungsluftverhältnis λ beeinflusst. Bei lokalem Luftmangel (λ<1) entsteht CO als Produkt unvollständiger Oxidation. Bei stöchiometrischen Verhältnissen und Luftüberschuss (λ>=1) wird CO während der Verbrennung in erster Linie durch Dissoziation von CO_2 zu CO und O_2 gebildet. Insbesondere bei magerem Gemisch kann CO auch aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen während der Expansion oder im Abgas infolge Nachreaktionen gebildet werden. Die Oxidation des CO zu CO_2 verläuft im unterstöchiometrischen Bereich in Konkurrenz zur H_2-Oxidation, wobei sie im Gegensatz zu dieser kinetisch kontrolliert ist und viel langsamer abläuft.

$$CO + OH^* \leftrightarrow CO_2 + H^* \qquad \text{Gleichung 2.1}$$

$$H_2 + OH^* \leftrightarrow H_2O + H^* \qquad \text{Gleichung 2.2}$$

Mit steigendem Luftverhältnis nimmt die CO-Konzentration ab. Im stöchiometrischen Bereich wird ein Teil des Kohlenmonoxids unter Reduktion von Wasser zu Kohlendioxid oxidiert. Die Reaktion läuft während der Expansion in Gleichgewichtsnähe ab. Der Vorgang lässt sich durch die Bruttoumsatzgleichung der Wassergasreaktion beschreiben:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \text{Gleichung 2.3}$$

Bei Luftüberschuss verläuft die Oxidation während der Expansion entsprechend Gleichung 2.4, deren Gleichgewicht sich mit fallender Temperatur zunehmend auf die rechte Seite verlagert.

$$2CO + O_2 \leftrightarrow CO_2 \qquad \text{Gleichung 2.4}$$

Mit sinkender Temperatur im expandierenden Gas werden die chemischen Reaktionen langsamer. Die Abgastemperatur ändert sich in der Regel schneller, als sich die entsprechende Gleichgewichtskonzentration einstellen kann. Die Reaktionen frieren ein und das nicht umgesetzte Kohlenmonoxid wird emittiert. Bei hohem Luftüberschuss kann daher die CO-Konzentration trotz eines großen Sauerstoffangebots zunehmen, da der Kraftstoff in Zonen zu mageren Gemisches und abnehmenden Temperaturniveaus der Verbrennung zunehmend unvollständig umgesetzt wird [33].

2.2.2 Kohlenwasserstoffe

Zur Gruppe der Kohlenwasserstoffe werden gesättigte, ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Aldehyde und Ketone gezählt. Unverbrannte oder teilverbrannte Kohlenwasserstoffe stellen in den von Fahrzeugmotoren ausgestoßenen Mengen im Regelfall keine direkte Gefahr der Vergiftung dar, können jedoch Reizungen hervorrufen und sind an der Smogbildung beteiligt [36]. Gesättigte Kohlenwasserstoffe (Paraffine) sind nahezu geruchlos, haben eine narkotische Wirkung und führen zu leichten Schleimhautreizungen. Sie sind unmittelbar lebensgefährlich bei Konzentrationen von 30000 ppm. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Olefine, Azetylene) besitzen einen schwach süßlichen Geruch und tragen bei Vorhandensein von Stickoxiden wesentlich zur Bildung von bodennahem Ozon bei. Aromatische Kohlenwasserstoffe haben einen charakteristischen, stechenden Geruch und gelten als Nervengift mit narkotischer Wirkung. Daneben sind sie zum Teil krebserregend. Aldehyde verfügen über einen stechenden Geruch, besitzen ebenfalls narkotische Wirkung und verursachen starke Reizungen der Schleimhäute. Sie sind teilweise schon in geringen Konzentrationen lebensgefährlich [35], [36].

Kohlenwasserstoffe im Motorenabgas stammen aus Bereichen im Verbrennungsgemisch, die von der Verbrennung nicht oder nur unvollständig erfasst wurden. In Bereichen mit hohem Luftüberschuss kommt es zu einer starken Absenkung der lokalen Verbrennungstemperatur. Die Reaktionsgeschwindigkeit geht zurück und führt lokal zum Erlöschen der Verbrennung (flame quenching). In Wandnähe kann die Gastemperatur stark absinken und die Verbrennung bereits vor der Wand zum Erliegen kommen (wall quenching) [33]. Darüber hinaus kann auch die Diffusionsflamme erlöschen, wenn Druck und Temperatur während der Expansion stark abfallen. Weitere Kohlenwasserstoffe gelangen ins Abgas, wenn zuvor eindiffundierter Kraftstoff während der Expansion wieder aus dem Wandschmierfilm freigegeben wird oder sich Teile des Ölfilms an der Brennraumwand ablösen und beim Ladungswechsel ausgeschoben werden [34].

Ein Teil der freigesetzten Kohlenwasserstoffe verbrennt im Auslasstrakt, allerdings ist für die Nachverbrennung ein bestimmtes Temperaturniveau und ein entsprechender Restsauerstoffgehalt notwendig.

2.2.3 Stickstoffoxide

Der Begriff Stickstoffoxide umfasst die Gruppe der bei der Verbrennung entstehenden Verbin-

dungen von Stickstoff und Sauerstoff. Gesetzlich limitiert sind die Hauptvertreter Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO_2, die auch unter der Bezeichnung NO_x zusammengefasst werden. Daneben wird Distickstoffoxid N_2O und in vernachlässigbar kleinen Konzentrationen N_2O_3 und N_2O_5 gebildet. Je nach Brennverfahren entsteht 80-90% NO [37].

NO ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Es ist Schleimhaut reizend und verändert die Lungenfunktion. Es reagiert unter Anwesenheit von Sauerstoff zu NO_2, einem rotbraunen Gas mit stechendem Geruch. Dieses wirkt als effektives Lungenreizgas und Blutgift, ist Gewebe schädigend und kann zu Lähmungen führen. In Verbindung mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen wirken Stickoxide Smog bildend [36]. In der Atmosphäre kann sich NO_2 zu salpetriger Säure und Salpetersäure umwandeln und trägt so mit zum sauren Regen bei.

Für die Entstehung der Stickoxide können unterschiedliche Bildungsmechanismen angegeben werden. In einer ungewollten Nebenreaktion zwischen dem Stickstoff und Sauerstoff der Verbrennungsluft bildet sich das so genannte thermische NO. Promptes NO entsteht bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen aus Brennstoffradikalen und dem Luftstickstoff. Der im Brennstoff enthaltene, chemisch gebundene Stickstoff wird bei der Verbrennung teilweise zu Stickstoffmonoxid umgesetzt. Entsprechend der Herkunft des Stickstoffs spricht man hier von Brennstoff-NO.

Thermisches Stickstoffmonoxid

Bei der Verbrennung von reinen Brennstoffen, die keinen Stickstoff enthalten, ist die Oxidation von atmosphärischem Stickstoff nach dem thermischen Bildungsmechanismus, wie ihn *Zeldovich* erstmals 1946 beschrieben hat, die Hauptquelle für die NO-Emissionen. Ca 90-95% der Stickoxide entstehen auf diesem Weg [38]. Die drei wichtigsten Elementarreaktionen sind:

$$O + N_2 \leftrightarrow NO + N \qquad \text{Gleichung 2.5}$$

$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O \qquad \text{Gleichung 2.6}$$

und in brennstoffreichen Zonen:

$$N + OH \leftrightarrow NO + H \qquad \text{Gleichung 2.7}$$

Geschwindigkeitsbestimmend ist die Aufspaltung der Dreifachbindung an den Stickstoffmolekülen durch Sauerstoffatome, wobei die Geschwindigkeit dieser Reaktion eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist. Thermisches NO bildet sich in nennenswerten Mengen bei Temperaturen über 2200 K im Post-Flame-Bereich. Der Reaktionsmechanismus ist reaktionskinetisch kontrolliert.

Promptes Stickstoffmonoxid

Dieser Mechanismus, der auf *Fenimore* zurückgeht, ist stark vom Verhältnis Brennstoff zu Luft abhängig und zeichnet sich dadurch aus, dass das NO äußerst schnell entsteht. Im Gegensatz zum thermischen NO wird das prompte NO nicht im Bereich des verbrannten Arbeitsmediums sondern an der Flammenfront gebildet. Hier entstehen besonders in sauerstoffarmen Vormischflammen Kohlenwasserstoffradikale, welche die Stickstoffmoleküle angreifen [36].

$$N_2 + CH_2 \leftrightarrow HCN + NH$$ Gleichung 2.8

$$N_2 + CH \leftrightarrow HCN + N$$ Gleichung 2.9

Die Folgereaktionen sind:

$$HCN + H \leftrightarrow H_2 + CN$$ Gleichung 2.10

$$CN + CO_2 \leftrightarrow NCO + CO$$ Gleichung 2.11

$$NCO + O \leftrightarrow CO + NO$$ Gleichung 2.12

Bei der motorischen Verbrennung entstehen etwa 5-10% der Stickoxide über promptes NO [38].

Brennstoff-Stickstoffmonoxid

Brennstoff NO entsteht aus dem im Brennstoff enthaltenen Stickstoff im Bereich der dünnen Hauptverbrennungszone bei Temperaturen über 800˚C. Vor Eintritt in die Flammenfront wird der Stickstoff zunächst in Radikale und Cyan-Verbindungen umgewandelt und anschließend mit dem Luftsauerstoff zu NO oxidiert. Die Reaktion ist nur gering temperaturabhängig [37]. Das Brennstoff-NO liefert nur einen geringen Beitrag zu den Emissionen (ca. 1%) [40], da der Stickstoffanteil in Kraftstoffen von Verbrennungsmotoren sehr niedrig ist (< 0,01 Gew.-%).

Stickstoffdioxid

Stickstoffdioxid wird in der Oxidationsfront von Flammen durch die Reaktion von Stickstoffmonoxid mit HO_2- und OH-Radikalen gebildet [37]. In der Literatur sind eine Vielzahl von Bildungsmechanismen aufgeführt, die auch zum Teil ein Auftreten des NO_2 vor der NO-Bildung behandeln. Hier erfolgt die Entstehung durch die Oxidation mittels atomarem oder molekularem Sauerstoff. Folgende Reaktion ist jedoch am wahrscheinlichsten [39]:

$$NO + HO_2 \leftrightarrow NO_2 + OH$$ Gleichung 2.13

NO_2 kann während der Verbrennung, auf dem Weg zwischen Brennraum und Auspuffrohrmündung und in der offen Atmosphäre gebildet werden. Das chemische Gleichgewicht liegt bei atmosphärischen Bedingungen vollständig auf der Seite von NO_2. Bei Temperaturen über 650°C ist hingegen nahezu ausschließlich NO vorhanden.

Distickstoffoxid

Die Bildungsmechanismen von N_2O sind noch nicht vollständig geklärt [41]. Während der Verbrennung sind vermutlich folgende Reaktionen von NO mit Zwischenprodukten der Umsetzung die Ursache:

$$NO + NH \leftrightarrow N_2O + H \qquad \text{Gleichung 2.14}$$

und

$$NO + NCO \leftrightarrow N_2O + CO \qquad \text{Gleichung 2.15}$$

Das entstandene N_2O ist jedoch instabil und bleibt nur bei schneller Abkühlung der Verbrennungsgase bestehen, was unter motorischen Bedingungen offenbar nicht der Fall ist. Es treten nur geringe Konzentrationen im Rohabgas auf.

N_2O kann in erheblichem Umfang bei der katalytischen Abgasnachbehandlung entstehen. Vor allem platinhaltige Katalysatoren bilden bei niedrigen Temperaturen und speziell in stark sauerstoffhaltiger Umgebung Distickstoffoxid [24].

2.2.4 Partikel

Partikel sind nach der Definition der Environmental Protection Agency (EPA) alle Bestandteile des Abgases mit Ausnahme des kondensierten Wassers, die sich bei 51,7°C mit einem definierten Filter im mit Luft verdünnten Abgasstrom auffangen lassen [34]. Es können organische und anorganische Bestandteile unterschieden werden. Bei den organischen Partikeln handelt es sich in erster Linie um Ruß und unverbrannte höher siedende Kohlenwasserstoffe. Sie machen etwa 95% der gesamten Partikelmasse aus. Die anorganische Fraktion entsteht in erster Linie aus der Verbrennung des im Kraftstoff und im Schmieröl enthaltenen Schwefels, sowie aus Phosphor und anderen Additiven des Schmieröls [34]. Hinzu kommen metallischer Abrieb und in der Ansaugluft enthaltene keramische und mineralische Feststoffe.

Ruß tritt bei der Verbrennung unter extremem Luftmangel auf und ist aufgrund des sehr inhomogenen Gemisches typisch für die Verbrennung im Dieselmotor. Durch thermisches Cracken der langkettigen Moleküle unter Sauerstoffmangel wird die Rußbildung eingeleitet. Eine Abspaltung von Wasserstoff führt dann zu immer wasserstoffärmeren C-Strukturen. Über Acetylen und weitere Polymerisation werden kohlenstoffreiche Moleküle gebildet, die zu Rußteilchen mit typischen Durchmessern von 10-250 nm zusammenwachsen. An die Rußteilchen lagern sich organische und anorganische Verbindungen an, von denen besonders die Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und deren Derivate im Verdacht stehen, Krebs zu verursachen [42].

2.3 Abgasgesetzgebung

Mit zunehmendem Kenntnisstand über die gesundheitlichen Auswirkungen von Schadstoffen wurden in den letzten Jahrzehnten Grenzwerte für den Schadstoffgehalt der Luft, so genannte Immissionsgrenzwerte, erarbeitet. Von der Europäischen Union wurden beispielsweise im Rahmen des Auto-Oil-Programms auf Vorgaben der Weltgesundheitsorganisation (WHO) basierende Luftqualitätsziele festgelegt, die ab dem Jahr 2010 in Ballungszentren eingehalten werden sollen. Diese Werte orientieren sich an den Erkenntnissen über das Schädigungspotential von Stoffen im lebenden Organismus. Aus dem Vergleich zwischen den derzeitigen Immissionen und den angestrebten Luftqualitätszielen leiten sich Forderungen nach der Steuerung der tatsächlichen Immissionsentwicklung ab. Eine gezielte Beeinflussung der Schadstoffkonzentrationen ist durch die Begrenzung des Schadstoffausstoßes möglich.

Der Kraftfahrzeugverkehr stellt eine bedeutende Emissionsquelle dar. Nach Sausen et al. [43]

verursachte dieser im Jahre 1990 weltweit etwa 9 Mt Stickoxid. Damit war der Kfz-Verkehr mit 36% an den durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe verursachten NO_x-Emissionen beteiligt. Deshalb gelten in allen Industrienationen gesetzliche Vorschriften zur Begrenzung der wichtigsten Schadstoffkomponenten von Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor. Die Grenzwerte sowie die der Ermittlung der Emissionen zugrunde liegenden Prüfzyklen unterscheiden sich hierbei. Nachfolgend wird auf die in den Ländern der Europäischen Union gültige Gesetzgebung für Personenkraftwagen und Nutzfahrzeuge mit Dieselmotor eingegangen.

Tabelle 2.1 stellt aktuelle und geplante Abgasgrenzwerte für Pkw-Dieselfahrzeuge in der Europäischen Union dar. Die Partikel- und Stickoxidgrenzwerte werden demnach gegenüber den gegenwärtigen Grenzen mit Einführung der Stufe Euro IV halbiert. Für Euro V wird eine Harmonisierung mit den Grenzwerten für Fahrzeuge mit Ottomotor angestrebt. Dies hat eine etwas höhere Grenze für CO-Emissionen zur Folge, führt aber zu einer starken Verschärfung der NO_x- und Partikelemissionsgrenzen. So liegt der Partikelgrenzwert mit 0,0025 g/km bei 10%, der NO_x-Grenzwert bei etwa einem Drittel des Euro IV-Grenzwertes.

Stufe Gültig ab	Euro III 01.01.2000	Euro IV 01.01.2005	Euro V (Vorschlag) 2010
CO (g/km)	0,64	0,50	1,0
HC (g/km)	-	-	0,05
NO_x (g/km)	0,50	0,25	0,08
HC + NO_x (g/km)	0,56	0,30	-
Partikel (g/km)	0,05	0,025	0,0025

Tabelle 2.1 : Abgasgesetzgebung der Europäischen Union für Diesel-Pkw

Die Prüfung von Personenkraftwagen erfolgt anhand eines genormten Fahrzyklus, dem MVEG_B Testzyklus (siehe Abschnitt 4.2.2), auf einem Rollenprüfstand.

Die Hersteller sind zur Einhaltung der Grenzwerte über 5 Jahre und eine Fahrzeuglaufleistung von 80000 km bei der Stufe Euro III beziehungsweise 100000 km mit Inkrafttreten von Euro IV verpflichtet. Mit Einführung der Euro III-Grenzwerte wurde der Schwefelgehalt des Dieselkraftstoffes auf 350 ppm begrenzt. Für das Jahr 2005 ist eine weitere Absenkung auf 50 ppm vorgesehen. Seit dem Jahre 2003 werden Fahrzeuge mit Dieselmotor mit einer On-Board-Diagnosefunktion ausgestattet. Mit dieser Funktion werden abgasrelevante Bauteile und Systeme während der Fahrt überwacht und Fehlfunktionen registriert.

Die Zertifizierung von Nutzfahrzeugmotoren erfolgt unabhängig vom Fahrzeug auf einem Motorenprüfstand. Durch den Verzicht auf Fahrzeugprüfungen wird der technische Aufwand begrenzt. Bis zum Jahr 2000 war in der Europäischen Union als Testzyklus ein 13-Stufentest nach der Regelung ECE49 und 88/77/EWG vorgeschrieben. Mit der Grenzwertstufe EURO III wurde ein neuer Zyklus eingeführt. Dieser Zyklus besteht aus einem 13-Punkte-Test (ESC-Test) und einem dynamischen Teil (ELR), in dem bei drei konstanten Drehzahlen Last aufgeschaltet wird. Zur Typgenehmigung für Nutzfahrzeuge mit Abgasnachbehandlungssystemen zur Stickoxid- und/oder Partikelminderung sowie für alle Nutzfahrzeuge kommt ab der Grenzwertstufe Euro IV zusätzlich der ETC-Test, ein hochdynamischer Test, zum Einsatz.

In Tabelle 2.2 sind die aktuellen und kommenden Abgasgrenzwerte in der Europäischen Union

für schwere Nutzfahrzeuge und Busse dargestellt. Auch hier liegt das Hauptaugenmerk auf der Verschärfung der Stickoxid- und Partikelgrenzwerte.

Stufe	Euro III		Euro IV		Euro V	
Gültig ab	01.01.2000		01.10.2005		01.10.2008	
Prüfzyklus	ESC	ETC	ESC	ETC	ESC	ETC
CO (g/kWh)	2,1	5,45	1,5	4,0	1,5	1,5
HC (g/kWh)	0,66	0,78	0,46	0,55	0,25	0,25
NO_x (g/kWh)	5,0	5,0	3,5	3,5	2,0	2,0
Partikel (g/kWh)	0,10	0,16	0,02	0,02	0,02	0,02
Ruß nach ELR-Test (m^{-1})	0,8	-	0,5	-	0,5	-

Tabelle 2.2 : Abgasgesetzgebung der Europäischen Union für Nutzfahrzeugdieselmotoren

3 Maßnahmen zur Stickoxidverminderung am Dieselmotor

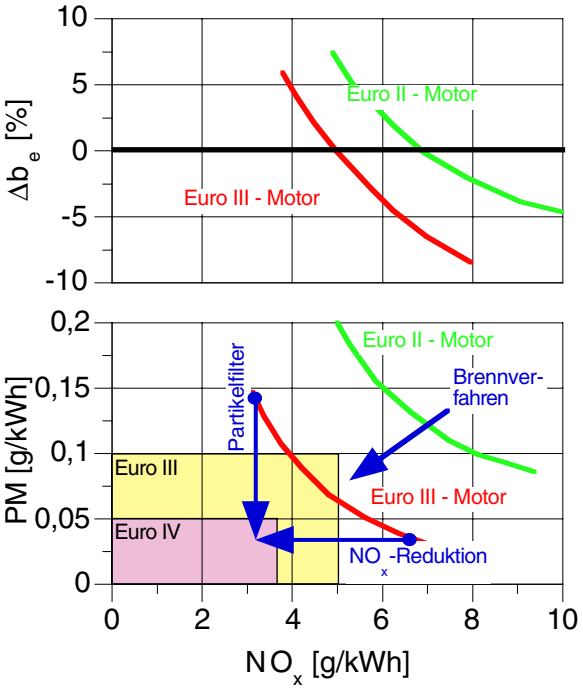


Abbildung 3.1 Zielkonflikt zwischen NO_x- und Partikelemission sowie Kraftstoffverbrauch [44]

Zur Verminderung von Schadstoffen im motorischen Abgas kann grundsätzlich zwischen innermotorischen Maßnahmen und Abgasnachbehandlungsmaßnahmen unterschieden werden. Innermotorische Eingriffe setzen bereits während der Schadstoffentstehung an. Durch gezielte Steuerung von Gemischbildung und Verbrennung werden emissionsrelevante Parameter günstig beeinflusst. Der Einflussnahme auf die Schadstoffemissionen sind allerdings Grenzen gesetzt, da relevante Verbrennungskenngrößen gegenläufige Auswirkungen auf die Schadstoffbildung der verschiedenen Komponenten haben. Speziell bei Dieselmotoren ist eine gleichzeitige Optimierung von Stickoxid- und Partikelemissionen nur eingeschränkt möglich. So hat eine Absenkung der Stickoxidemissionen durch Variation des Einspritzbeginns eine Erhöhung der Partikelemission und des Kraftstoffverbrauchs zur Folge. In Abbildung 3.1 ist für einen EURO III Lkw-Motor der Zielkonflikt zwischen Stickoxidminderung und gleichzeitiger Verminderung von Partikelausstoß und Kraftstoffverbauch dargestellt. Durch stetige Weiterentwicklung der Brennverfahren und Einführung neuer Technologieelemente gelingt es, diesen Zielkonflikt teilweise zu durchbrechen. Zumindest für schwere Personenkraftwagen und Nutzfahrzeuge zeichnet sich allerdings ab, dass zukünftige Emissionsgrenzwerte nur durch zusätzlichen Einsatz von Abgasnachbehandlungsverfahren erfüllt werden können. In diesem Zusammenhang sind zwei unterschiedliche Konzepte denkbar: Durch Eingriff in das Motormanagement werden die Stickoxide innermotorisch abgesenkt und die vermehrt emittierten Partikel nachmotorisch in einem Partikelfilter aufgefangen. Dies zieht jedoch einen erheblichen Verbrauchsnachteil nach sich. Grundsätzlich sinnvoller ist daher der Einsatz von stickoxidmindernden Abgasnachbehandlungsverfahren, welche die partikel- und damit verbrauchsoptimierte Auslegung des Motors zulassen.

3.1 Innermotorische Maßnahmen

Stickoxide werden vor allem bei sehr hohen Verbrennungstemperaturen gebildet. Von Bedeutung ist darüber hinaus die Zeitspanne, über die das Spitzentemperaturniveau erhalten bleibt. Aus diesem Grund zielen innermotorische Maßnahmen zur NO_x-Absenkung im Wesentlichen auf eine Verringerung der Spitzentemperaturen während der Verbrennung. Das größte Stickoxidminderungspotential liegt dabei in der frühen Phase der Verbrennung, da hier bereits hohe Temperaturen im Brennraum herrschen und die größten Verweilzeiten möglich sind. Die lokalen Temperaturspitzen lassen sich durch Maßnahmen wie späte Einspritzung, Ladeluftkühlung, Abgasrückführung oder Wassereinspritzung absenken. Darüber hinaus wird durch eine optimierte Brennraumgestaltung, Variation des Einspritzdrucks, Staffelung der Einspritzung und Formung der Ladungsbewegung gezielt Einfluss auf Gemischbildung und Verbrennung genommen.

Unvermeidlich ist in der Regel eine Verschlechterung des Wirkungsgrades und somit ein Anstieg des Kraftstoffverbrauchs, oder es verschlechtern sich die übrigen Emissionswerte. Deshalb müssen Verfahren zur NO_x-Reduktion immer in Verbindung mit ihren Auswirkungen bezüglich dieser Größen bewertet werden. Für die zuverlässige Erfüllung kommender Abgasgrenzwerte ist eine drastische Absenkung aller Schadstoffkomponenten erforderlich, so dass bei der Verminderung des gesamten Emissionsspektrums durch innermotorische Maßnahmen Abstriche am Wirkungsgrad in Kauf genommen werden müssen [45].

3.1.1 Brennraumgestaltung

Die Wahl des Brennverfahrens hat einen wesentlichen Einfluss auf die Schadstoffemissionen und den Kraftstoffverbrauch. Hier kann zwischen den mittlerweile kaum noch eingesetzten Nebenkammerverfahren und den modernen Direkteinspritzverfahren unterschieden werden. Nebenkammerverfahren weisen einen geteilten Brennraum auf. Die Gemischbildung erfolgt in der Nebenkammer. Die Verbrennung setzt dort ein und breitet sich dann zunehmend in den Hauptbrennraum aus. Bei den Direkteinspritzverfahren ist nur eine Brennkammer vorhanden, in der Gemischbildung und Verbrennung stattfinden.

Direkteinspritzverfahren haben, bedingt durch niedrigere Wärmeverluste und geringere Strömungswiderstände sowie einer besseren Gemischaufbereitung, einen höheren Wirkungsgrad. Aufgrund höherer Verbrennungsspitzentemperaturen sind jedoch größere Stickoxidemissionen zu verzeichnen. Durch den Einsatz von Vierventiltechnik, Brennraumoptimierung und gezielter Gestaltung der Einlass- und Kolbenmuldengeometrie wird eine Verbesserung der Gemischaufbereitung erzielt. In Verbindung mit einer betriebspunktabhängigen Steuerung der Ladungsbewegung kann so eine deutliche Absenkung sowohl der NO_x- als auch der Partikelemissionen erreicht werden.

3.1.2 Einspritzung und Gemischbildung

Die Schadstoffentstehung kann durch eine Reihe von Gemischbildungsparametern beeinflusst werden. Durch Spätverstellung des Spritzbeginns können die Verbrennungsspitzentemperaturen abgesenkt werden. Dies führt zu einer Verringerung der NO_x-Emissionen. Mit zunehmender Spätverstellung steigen allerdings die Partikel- und Kohlenwasserstoffemissionen sowie der Kraftstoffverbrauch an.

Einen wesentlichen Beitrag zur Senkung der NO_x- und der Partikelemissionen liefern die in den letzten Jahren entwickelten direkteinspritzenden Brennverfahren mit Hochdruckeinspritzung. Pumpe-Düse-Systeme erlauben Einspritzdrücke bis zu 2000 bar. Bedingt durch den hohen Druck wird der Kraftstoff fein zerstäubt. Die bessere Gemischaufbereitung führt zu geringeren Partikel- und Kohlenwasserstoffemissionen. Diese Systeme bieten die Möglichkeit einer gestaffelten Einspritzung. Durch Voreinspitzung einer kleinen Kraftstoffmenge wird das Temperaturniveau im Brennraum bereits vor der Haupteinspritzung angehoben. Hierdurch wird der Verbrennungsablauf günstig beeinflusst. Die Kohlenwasserstoffemission nimmt ab. Als Folge eines gleichmäßigeren Druckverlaufs mit geringeren Spitzentemperaturen wird weniger NO_x gebildet. Eine noch gezieltere Formung des Einspritzverlaufs ist mit modernen Common-Rail-Systemen möglich. Bedingt durch den permanent an der Hochdruckleitung anliegenden Einspritzdruck und die Möglichkeit diesen zu variieren, können mehrere Vor-, Haupt- und Nacheinspritzungen dargestellt werden. Neben einer Absenkung des Verbrennungsgeräusches durch gestaffelte Voreinspritzungen wird durch eine Nacheinspritzung die Rußoxidation begünstigt.

Die Gemischaufbereitung wird maßgeblich durch die Gestaltung der Einspritzdüse und die Ladungsbewegung bestimmt. Die Düse beeinflusst durch Lochanzahl und -geometrie sowie die Strahlrichtung die Kraftstoffverteilung und damit Kraftstoffverbrauch und Emissionsverhalten.

Die Ladungsbewegung wird bei direkteinspritzenden Brennverfahren überwiegend durch Drall erzeugt, der vorteilhaft, zum Erzielen einer optimalen Verbrennung, in Abhängigkeit von Last und Drehzahl variiert werden sollte. Ein geringer Drall senkt die NO_x-Emissionen. Allerdings steigt der spezifische Kraftstoffverbrauch an. Mit zunehmendem Einspritzdruck nimmt der Dralleinfluss auf den Kraftstoffverbrauch ab, so dass der Drall und damit die NO_x-Emissionen verringert werden können.

3.1.3 Abgasrückführung

Bei der Abgasrückführung wird ein Teil des motorischen Abgases der Verbrennung ein weiteres Mal zugeführt. Hierdurch werden die Stickoxidemissionen gesenkt. Der Abgasanteil an der Zylinderfüllung kann auf zwei Arten beeinflusst werden: durch innere Abgasrückführung mittels Ventilüberschneidung und äußere Abgasrückführung. Ventilüberschneidung bewirkt, dass ein Teil der Abgase bei der Zylinderbefüllung aus dem Abgastrakt wieder zurück gesaugt wird. Bei der äußeren Abgasrückführung wird das Abgas separat aus dem Abgas- in das Ansaugsystem zurückgeleitet. Zur weiteren Verringerung der NO_x-Emissionen kann hier das Abgas noch über einen Wärmetauscher gekühlt werden.

Die Wirkungsweise der Abgasrückführung beruht auf der Reduzierung des Sauerstoffangebots im Verbrennungsgemisch. Durch die Flammenfront muss deshalb eine größere inerte Gasmasse als beim Betrieb ohne Abgasrückführung transportiert werden. Der erhöhte Massendurchsatz führt zu einer größeren Masse im Post-Flame-Bereich, der Entstehungszone für thermisches NO. Bei gleicher Wärmezufuhr ergeben sich damit niedrigere Temperaturen. Hinzu kommt, dass die spezifische Wärmekapazität der Abgase größer ist als die von Luft [46]. Bedingt durch die Abgasrückführung verringert sich der Abgasmassenstrom. Hierdurch nimmt die Schadstoffemission zusätzlich ab.

Die Höhe der rückgeführten Abgasmenge wird durch die Abgasrückführrate (AGR-Rate) beschrieben. Sie ist definiert als Quotient von rückgeführter Abgasmasse m_r und der Masse des Frischgemisches m_f:

$$AGR - Rate = \frac{m_r}{m_f} \qquad \text{Gleichung 3.1}$$

Mit steigender AGR-Rate nimmt die NO_x-Emission stark ab. Allerdings muss die rückgeführte Menge begrenzt werden, da insbesondere bei hohen Lasten die Partikelemission ansteigt. Ebenso nehmen Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentration sowie der Kraftstoffverbrauch zu. Durch gezielte Optimierung der Gemischaufbereitung und des Brennverlaufs kann die CO- und HC-Emission jedoch abgesenkt werden.

Bei Anwendung von Abgasrückführ-Systemen ist die Verschmutzung durch Abgaspartikel und deren abrasive Wirkung zu beachten. Verdichter und Ladeluftkühler sowie Ventile, Laufbuchsen und Kolbenringe werden durch im Abgastrakt entstehende Schwefelsäure angegriffen und verschleißen schneller. Das Verfahren ist auf den Einsatz im Teillastbereich beschränkt, da bei Volllast mit Leistungseinbußen zu rechnen ist. Eine Leistungssteigerung durch Erhöhung der Ladungsmenge wird durch den zulässigen Spitzendruck der Motoren begrenzt.

3.1.4 Wassereinspritzung

Wird während der Hochdruckphase der Verbrennung Wasser in den Brennraum eingespritzt, bewirkt das eingebrachte Wasser aufgrund seiner sehr hohen Verdampfungswärme eine Innenkühlung während der Verbrennung und senkt die Spitzentemperaturen im verbrannten Arbeitsmedium ab. Daneben trägt die Bildung von molekularem Wasserstoff im Brennraum zur

Stickoxidreduktion bei [20]. In der Diskussion sind im Wesentlichen vier Verfahren:

- kontinuierliche Eindüsung des Wassers in das Luftrohr
- direkte Einspritzung in den Brennraum über eine zweite Einspritzdüse
- Einspritzung einer vorgemischten Diesel/Wasser-Emulsion über die herkömmliche Diesel-Einspritzdüse
- Einspritzung einer Diesel/Wasser/Diesel-Schichtung über eine spezielle Zweistoff-Einspritzdüse

Um eine hohe Stickoxidminderung bei gleichzeitig geringem Wassereinsatz zu erreichen, muss das Wasser gezielt dorthin gebracht werden, wo das Stickoxid entsteht. Dies ist in der Nachverbrennungszone der Fall. Darüber hinaus haben Anfangs- und Endzeitpunkt der Wassereinbringung einen starken Einfluss auf die NO-Bildung [20]. Die geschichtete Diesel/Wasser-Einspritzung ermöglicht eine besonders gezielte Wassereinbringung [47]. Die ersten beiden Verfahren verteilen die Wassermenge homogen im Brennraum. Somit trägt nur ein Teil der eingespritzten Wassermenge zur Temperatursenkung in der Post-Flame-Zone bei. Die Wassermenge, die für eine bestimmte NO_x-Absenkung benötigt wird, ist daher etwa doppelt so hoch wie bei der geschichteten Einspritzung und der Diesel/Wasser-Emulsion [50].

Neben der Verringerung der NO_x-Emissionen kann, je nach Wahl des Verfahrens, auch die Partikelemission um bis zu 80% reduziert werden. Die Mechanismen, die zu der starken Rußminderung führen, sind noch nicht vollständig geklärt [48]. Denkbar ist eine verbesserte Gemischbildung und schnellere Verbrennung. Dies könnte eine frühere Rußproduktion zur Folge haben, so dass die bei einsetzender Rußoxidation noch im Brennraum herrschenden höheren Temperaturen die Umsetzung begünstigen. Möglich ist auch eine verbesserte Nachoxidation durch H- und OH-Radikale infolge Dissoziation des Wassers.

Der Mehrverbrauch wird gegenüber dem Einsatz der Abgasrückführung als geringer eingeschätzt. Jedoch nimmt die maximale Motorleistung mit steigender Wassermenge ab. In weiten Leistungsbereichen ist eine Stickoxidreduktion ohne Anstieg des Verbrauchs möglich [45]. Allerdings ist ein erheblicher Aufwand für Düse, Einspritzsystem und Steuerung notwendig. Hinzu kommt die Notwendigkeit eines zusätzlichen Wassertanks. Korrosionsprobleme und Fragen des Gefrierschutzes sind zu lösen.

3.1.5 Aufladung und Ladeluftkühlung

Moderne Dieselmotoren sind in der Regel mit einem Abgasturbolader ausgestattet. Mit dem Turbolader wird, unter Ausnutzung der Abgasenergie, die angesaugte Luft verdichtet und der Zylinder mit einer höheren Frischluftmasse gefüllt. Eine bessere Zylinderfüllung erlaubt eine höhere Kraftstoffeinspritzmenge und trägt damit unmittelbar zur Leistungs- und Drehmomentsteigerung bei. Durch die Verdichtung erwärmt sich die angesaugte Frischluft. Dies erhöht das thermische Niveau im Brennraum vor und während der Verbrennung und führt so zu gesteigertem Stickoxidausstoß. Durch denn Einsatz einer Ladeluftkühlung kann diese Auswirkung kompensiert werden, mit dem Nebeneffekt, dass sich die Zylinderfüllung und damit verbunden die Leistungsausbeute weiter verbessern lässt. Wird nur ein Teil der Luftmassenerhöhung zur Leistungssteigerung genutzt, so führt die höhere Wärmekapazität des Gemisches zu niedrigeren Temperaturen während der Verbrennung und damit zu reduzierten Stickoxidemissionen.

3.2 Abgasnachbehandlungsverfahren

Durch Abgasnachbehandlungssysteme werden bestimmte chemische Reaktionen unterstützt, die eine Umwandlung der Schadstoffe in unkritische Reaktionsprodukte bewirken. Da aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Abgases die Verweilzeiten im Abgassystem gering sind, kommen in der Regel katalytisch aktive Substanzen zum Einsatz.

Bei stöchiometrisch betriebenen Ottomotoren erlaubt der Drei-Wege-Katalysator eine Reduktion der Schadstoffkomponenten Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide um über 90%. Im sauerstoffreichen Abgas von Dieselmotoren reagieren jedoch Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe bevorzugt mit dem Sauerstoff und stehen als Reduktionsmittel zur NO_x-Konvertierung nicht mehr zur Verfügung. Zur Stickoxidminderung im mageren Abgas sind daher spezielle Katalysatortypen in der Entwicklung. Darüber hinaus werden auch nichtkatalytisch wirkende Technologien, wie zum Beispiel Plasmaverfahren, als Methode zur Stickoxidverminderung untersucht.

3.2.1 Grundlagen der heterogenen Katalyse

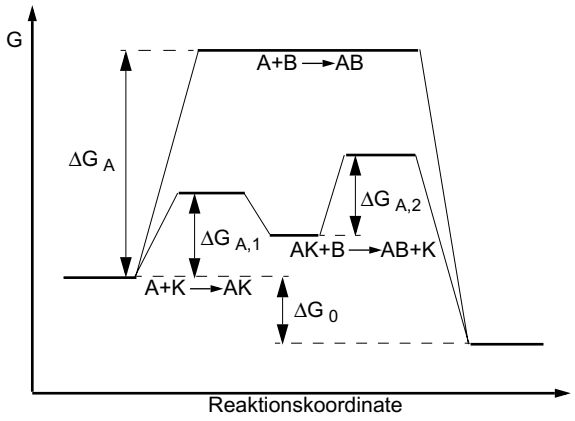


Abbildung 3.2 Einfluss des Katalysators K auf die freie Aktivierungs–enthalpie ΔG_A

Katalysatoren sind Stoffe, deren Zusatz bereits in sehr geringen Mengen die Geschwindigkeit einer Reaktion beeinflusst. Charakteristisch ist, dass die Stoffe nach der Reaktion chemisch unverändert und in gleicher Menge vorliegen [51]. In der Regel erfolgt die katalysierte Reaktion der Reaktanden unter Bildung von Zwischenprodukten mit dem Katalysator. Diesem Schritt schließt sich die Bildung der Reaktionsprodukte unter Rückbildung des Katalysators an. Die geschwindigkeitserhöhende Wirkung des Katalysators beruht darauf, dass die freien Aktivierungsenthalpien der auftretenden Reaktionszwischenstufen in ihrer Gesamtheit niedriger sind als die freie Aktivierungsenthalpie der nicht katalysierten Reaktion. Die Temperatur, die für den Ablauf der Reaktion erforderlich ist, wird deutlich abgesenkt. Auf die Lage des chemischen Gleichgewichts der Reaktionen kann der Katalysator allerdings keinen Einfluss nehmen.

Von heterogener Katalyse spricht man, wenn zwischen Katalysator und Reaktanden eine Phasengrenze vorliegt, an der die Reaktion stattfindet. Bei Pkw-Anwendungen besteht der Katalysator aus einem Feststoff; das Reaktionsgemisch liegt gasförmig vor. Für eine heterogene Katalyse ist charakteristisch, dass mindestens eines der Edukte auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. In diesem Zusammenhang können zwei grundsätzliche Reaktionsmechanismen unterschieden werden. Beim Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus werden beide Reaktanden A und B zunächst an der Oberfläche des Katalysators an benachbarten Zentren adsorbiert. Im zweiten Schritt wird das Reaktionsprodukt P gebildet und desorbiert. Beim Eley-Rideal-Mechanismus wird hingegen nur eine Spezies adsorbiert. Diese reagiert mit einem aus der Gasphase auftreffenden Molekül B unter Bildung des adsorbierten Produktmoleküls, welches anschließend desorbiert [51].

Es werden zwei Arten von Sorptionsvorgängen unterschieden. Die Physisorption beruht auf Dispersions- und Repulsionskräften (hauptsächlich Van-der-Waals-Wechselwirkungen) zwischen adsorbierter Substanz und Katalysatoroberfläche [52]. Die Bindekräfte sind hierbei vergleichsweise gering. Bedeutsamer für katalytische Prozesse ist die mit weit größeren Adsorptionswärmen verbundene Chemisorption, die häufig unter Dissoziation des Adsorbatmoleküls erfolgt. Die Chemisorption kommt durch Valenzkräfte zustande. Diese hängen sehr stark von der Art des Katalysators und der Reaktanden ab. Damit ist die Chemisorption im Gegensatz zur Physisorption ein selektiver Prozess, bei dem eine Aktivierungsenergie zu überwinden ist [53].

Die katalysierte Reaktion an der porösen Oberfläche des Katalysators setzt sich aus einer Reihe von Elementarschritten zusammen. Die reagierenden Stoffe diffundieren zunächst aus dem Gasstrom durch die hydrodynamische Grenzschicht zur Wand des Katalysators und weiter mittels Porendiffusion in die Poren. Eine oder mehrere der reagierenden Komponenten werden an der inneren Oberfläche der Poren an den aktiven Zentren adsorbiert und aktiviert. Die chemische Reaktion läuft an den aktiven Zentren des Katalysators unter Umgruppierung der Atome und Herausbildung eines Oberflächenkomplexes ab. Anschließend desorbiert das Reaktionsprodukt. Die aktiven Zentren werden regeneriert. Schließlich gelangt das Reaktionsprodukt über Diffusion in den Poren und durch die Grenzschicht wieder in den Gasstrom.

Die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion abläuft, wird durch den am stärksten hemmenden Schritt begrenzt. Im Bereich niedriger Temperaturen ist die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion die limitierende Größe. Mit steigender Temperatur steigt die Reaktionsrate der chemischen Reaktion exponentiell an. Sobald die Reaktionsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit des Stofftransports übersteigt, sinkt die Konzentration der Reaktanden an der inneren Oberfläche des Katalysators stark ab. Die effektive Reaktionsrate wird durch den Stofftransport limitiert. Dieser Effekt kann sich über einen weiten Temperaturbereich erstrecken. Bei höheren Temperaturen kommen meist Nebenreaktionen hinzu, die die Selektivität des katalytischen Prozesses schmälern.

Während des Langzeitbetriebs nimmt die Katalysatoraktivität in der Regel ab. Man unterscheidet hier thermische Alterung und Vergiftung. Bei der thermischen Alterung führen Umkristallisation und allmähliche Sinterung von aktiven Komponenten zum Rückgang der Oberfläche. Vergiftung wird durch Substanzen wie Blei, Schwefel, Phosphor und Halogene hervorgerufen, die aus den Motorbetriebsstoffen herrühren. Diese Gifte können mit den aktiven Substanzen reagieren, sie decken die innere Oberfläche ab oder sie verstopfen Poren und behindern dadurch den Stofftransport zu den Reaktionszentren.

3.2.2 Katalysatoraufbau und Katalysatorkenngrößen

Monolithische Katalysatoren können bezüglich des Aufbaus in Vollkatalysatoren und katalytisch beschichtete Trägerkatalysatoren eingeteilt werden. Bei Vollkatalysatoren wird die Struktur des Katalysators komplett aus der aktiven Komponente aufgebaut. Der Trägerkatalysator besteht hingegen aus einem Trägerkörper, einer Zwischenschicht und der katalytische aktiven Schicht. Gehalten wird der Katalysator in einem Gehäuse, dem so genannten Canning. Eine Matte oder Drahtgeflecht dient zum Ausgleich der unterschiedlichen Wärmedehnung.

Der Trägerkörper besteht aus stranggepresster Keramik, oder gewelltem und gewickeltem Stahlblech. Dabei entsteht eine wabenförmige Struktur mit parallel verlaufenden Kanälen, durch die das Abgas strömt. Die Zellenanzahl liegt bei Keramikträgern typischerweise bei 400 cpsi (Zellen pro Quadratzoll). Hochzellige Versionen weisen eine Zellendichte von bis zu 900 cpsi auf. Die Wandstärke beträgt dann etwa 0,3 mm. Bei Metallträgern lassen sich mittlerweile Wandstärken von 30 µm und Zellendichten von 1000 cpsi verwirklichen. Mit der Zellendichte steigt die geometrische Oberfläche, auf der die Zwischenschicht aufgebracht werden kann. Dünne Wände ermöglichen einen großen freien Durchtrittsquerschnitt, was sich günstig auf den Abgasgegendruck auswirkt. Da der Träger starken thermischen Wechselbelastungen und Erschütterungen ausgesetzt ist, wird eine hohe thermische und mechanische Festigkeit gefordert.

Die Zwischenschicht, auch Washcoat genannt, dient zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche. Üblicherweise kommt γ-Al_2O_3 zum Einsatz. Auf die Zwischenschicht wird die katalytisch aktive Substanz aufgebracht. Sie besteht je nach Katalysatortyp aus Edelmetallen, Metalloxiden oder deren Mischung. Die aktiven Substanzen sind homogen und möglichst fein

in den Poren des Washcoats verteilt. Der schematische Aufbau von Träger, Washcoat und Beschichtung ist in Abbildung 3.3 für das Beispiel eines Keramikträgers dargestellt.

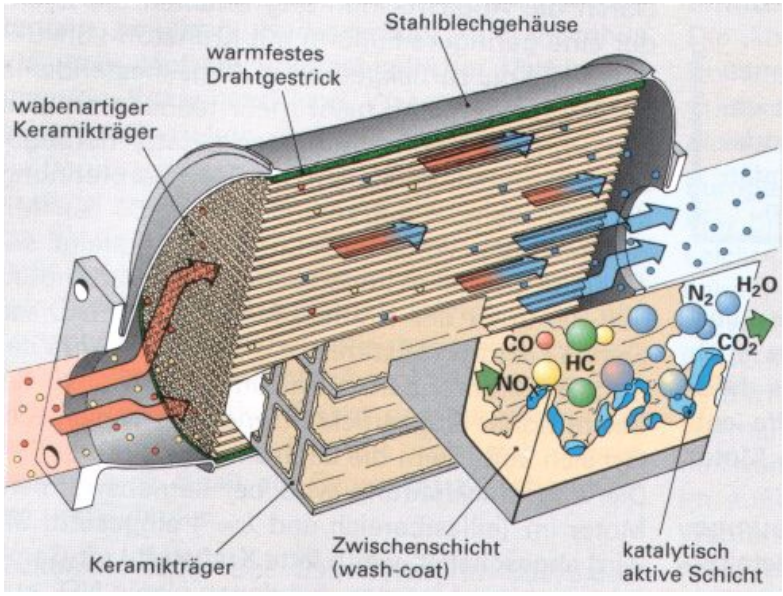


Abbildung 3.3 Aufbau eines Katalysators

Der Katalysator wird durch eine Reihe von Kenngrößen charakterisiert. Die Geometrie des Katalysators wird durch das **Katalysatorvolumen V_K**, das **Lückenvolumen V_L** und das **Reaktorvolumen V_R** beschrieben. Das Katalysatorvolumen ist das Volumen der Festphase, also des monolithischen Trägers. Das Lückenvolumen entspricht dem Gesamtvolumen der durchströmten Kanäle. Das Reaktorvolumen stellt die Summe aus Katalysatorvolumen und Lückenvolumen dar und beschreibt das durch die geometrischen Abmessungen des Monolithen begrenzte Volumen.

Der **Konvertierungsgrad K(i)** oder Umsatz stellt ein Maß für die Wirksamkeit des Katalysators bezüglich der Verminderung einer Schadstoffkomponente i im Abgas dar. Er ist definiert als:

$$K(i) = \frac{Emission_{ein}(i) - Emission_{aus}(i)}{Emission_{ein}(i)} \qquad \text{Gleichung 3.2}$$

Der Konvertierungsgrad hängt für einen gegebenen Katalysator hauptsächlich von der Abgastemperatur, der Abgaszusammensetzung und dem Abgasmassenstrom ab.

Die **Anspringtemperatur T_a** oder auch Light-Off-Temperatur beschreibt die Temperatur, bei der ein Konvertierungsgrad von 50% erreicht wird. Als Maß für die Katalysatorbelastung wird die **Raumgeschwindigkeit RG** herangezogen. Sie ist definiert als das Verhältnis von Abgasvolumenstrom bei Normbedingungen (p^N=1013 mbar, T^N=273,15 K) und dem Reaktorvolumen:

$$RG = \frac{\dot{V}_{Abg}^{N}}{V_R}\left[\frac{1}{h}\right] \qquad \text{Gleichung 3.3}$$

Zum Vergleich von Katalysatoren mit unterschiedlicher Zelldichte wird die

Flächengeschwindigkeit FG verwendet. Sie ist auch ein Maß für die Katalysatorbelastung, allerdings wird hier die spezifische Oberfläche S des Kontakts mitberücksichtigt.

$$FG = \frac{\dot{V}_{Abg}^{N}}{V_R \cdot S}\left[\frac{m}{h}\right] \qquad \text{Gleichung 3.4}$$

Als **Verweilzeit t_v** wird die Zeitspanne bezeichnet, in der Reaktand und Katalysatoroberfläche in Kontakt treten können. Sie ist definiert als Verhältnis aus Reaktorvolumen und Abgasvolumenstrom bei Normbedingungen.

$$t_v = \frac{V_R}{\dot{V}_{Abg}^{N}}[h] = \frac{1}{RG} \qquad \text{Gleichung 3.5}$$

Beim Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion ist das **Feedverhältnis α** und das **Selektivitätsverhältnis β** von Bedeutung. Das Feedverhältnis beschreibt das Verhältnis zwischen eingebrachter Reduktionsmittelmenge und Stickoxidmenge im Abgas unter Beachtung der Stöchiometrie.

$$\alpha = \frac{n_{Red}}{n_{NO_{x,ein}}} \qquad \text{Gleichung 3.6}$$

Das Selektivitätsverhältnis setzt die eingesetzte Reduktionsmittelmenge der umgesetzten Stickoxidmenge in Bezug.

$$\beta = \frac{n_{Red}}{n_{NO_{x,ein}} - n_{NO_{x,aus}}} \qquad \text{Gleichung 3.7}$$

3.2.3 NO_x-Speicher-Reduktionsverfahren

Beim NO_X-Speicher-Reduktions-Verfahren kommt ein spezieller Katalysator zum Einsatz, der neben den Edelmetallkomponenten für die Drei-Wege-Funktion zusätzlich eine basische Speicherkomponente enthält. Diese Komponente bildet in sauerstoffreichem Abgas Nitrate mit den emittierten Stickoxiden. Wenn die Speicherkapazität des Katalysators erschöpft ist, wird durch unterstöchiometrischen Motorbetrieb eine Regeneration eingeleitet.

In der mageren Betriebsphase wird das überwiegend vorhandene Stickstoffmonoxid an den Edelmetalkomponenten des Katalysators zu Stickstoffdioxid oxidiert. Dieser Schritt ist notwendig, damit sich in einem zweiten Schritt Nitrate bilden können. Die Nitrate sind je nach Speichermaterial bis zu Temperaturen von 400-600˚C stabil [56].

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_2 \qquad \text{Gleichung 3.8}$$

$$2NO_2 + \frac{1}{2}O_2 + BaO \rightarrow Ba(NO_3)_2 \qquad \text{Gleichung 3.9}$$

Bei fettem Motorbetrieb zerfallen die Nitrate zunächst wieder zu Stickstoffdioxid und in einem weiteren Schritt zu Stickstoffmonoxid. Die unvollständige Verbrennung liefert Kohlenmonoxid, teilverbrannte Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff, die als Reduktionsmittel fungieren. Das Stickstoffmonoxid wird schließlich an den Edelmetallzentren des Katalysators zu elementarem Stickstoff reduziert. Die Speicherregeneration läuft dabei in erster Linie mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff ab.

$$NO + CO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO_2 \qquad \text{Gleichung 3.10}$$

$$NO + H_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + H_2O \qquad \text{Gleichung 3.11}$$

Nur bei höheren Temperaturen über 300-350°C reagiert NO auch mit HC in der Fettphase [57].

$$\left(m + \frac{n}{4}\right)NO + \frac{1}{2}H_nC_m \rightarrow \frac{1}{2}\left(m + \frac{n}{4}\right)N_2 + \frac{n}{4}H_2O + \frac{1}{2}mCO_2 \qquad \text{Gleichung 3.12}$$

Um den Kraftstoffmehrverbrauch möglichst gering zu halten, ist eine lange Magerphase anzustreben. Die Dauer ist durch die Wahl des Speichermaterials beeinflussbar. Als Speicherkomponente werden vorwiegend Alkali- und Erdalkalimetalle (insbesondere Barium) aber auch Seltene Erden, üblicherweise in Form von Carbonaten oder Oxiden, eingesetzt. Mit Blick auf den Kraftstoffverbrauch hat sich eine möglichst kurze Regenerationsphase bei stark unterstöchiometrischen Luftverhältnissen als vorteilhaft erwiesen. Durch den starken Fettbetrieb steigt das Reduktionsmittelangebot deutlich an, so dass sich die Dauer des ungünstigen Fettbetriebs verringern lässt. Um ein gutes Konvertierungsverhalten zu erzielen, ist eine zeitliche Koordination der Reduktionsmittelbereitstellung und der Stickoxidfreisetzung zu Beginn der Regenerationsphase von großer Bedeutung. Andernfalls kann es zu einem unerwünschten Durchbruch von Schadstoffkomponenten kommen.

Das Speicher-Reduktionsverfahren ermöglicht Konvertierungsraten bis zu über 90% [54]. Die NO_x-Umsätze werden allerdings durch das temperaturabhängige Speichervermögen begrenzt. Je nach Wahl des Speichermaterials kann eine größere Tieftemperaturaktivität bzw. Hochtemperaturaktivität erzielt werden (Abbildung 3.4).

Unabhängig von der Materialwahl ist das erreichbare Temperaturfenster relativ eng. Hohe Konvertierungsraten lassen sich zwischen 200˚C und 500˚C erreichen. Unter 200˚C erfolgt die Oxidation von NO zu NO_2 nur in sehr geringem Maße. Dementsprechend wird nur ein geringer Teil der Stickoxide eingespeichert. Die gemessenen Umsätze sind zum größten Teil auf eine Direktreduktion im mageren Abgas mit Kohlenwasserstoffen zurückzuführen. Bei Temperaturen über 450˚C nimmt die thermodynamische Stabilität der Nitrate ab. Außerdem verschiebt sich das chemische Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 auf die Seite des NO. Das Speichervermögen im Katalysator geht zurück.

Wird der NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysator schwefelhaltigem Abgas ausgesetzt, so ist ein kontinuierlicher Rückgang der Stickoxidkonvertierung zu verzeichnen. Der Schwefel oxidiert an den Edelmetallkontakten des Katalysators zu Schwefeldioxid, das unter Bildung von Sulfat ebenfalls eingespeichert wird. Die gebildeten Sulfate sind thermodynamisch wesentlich stabiler als entsprechende Nitrate, so dass sie während der NO_x-Regenerationsphase nicht zersetzt werden. Die Speicherkomponente wird für die Stickoxidspeicherung zunehmend blockiert. Zur

Rückbildung der Sulfate sind höhere Temperaturen von etwa 650˚C und fetter Motorbetrieb erforderlich [58].

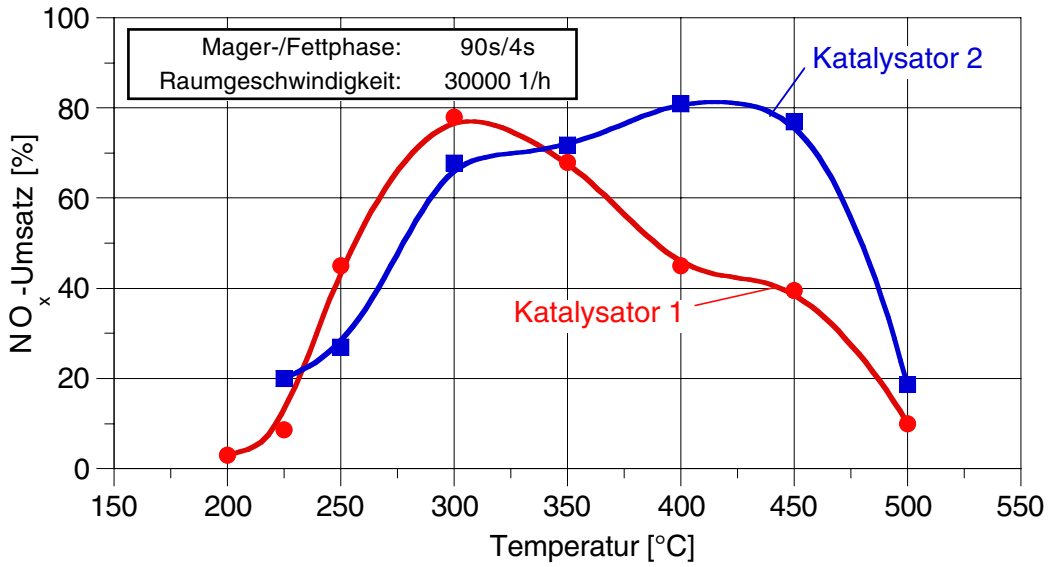


Abbildung 3.4 NO_x-Konvertierungsraten am NO_x-Speicher-Reduktionskatalysator für zwei verschiedene Katalysatorformulierungen [55]

Um einen dauerhaften Rückgang des NO_x-Speichervermögens zu verhindern ist somit eine zusätzliche Regenerationsphase zur Desulfatierung vorzusehen. Insbesondere beim Dieselmotor sind die genannten Bedingungen nur mit einem erheblichen Eingriff in den Motorbetrieb zu realisieren. Auch nach einer Desulfatierung verbleibt ein Sulfatrest im Katalysator [59]. Mit der Desulfatierung kann eine thermische Alterung einhergehen. Die thermische Haltbarkeit des NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysators ist in erster Linie durch die Speicherkomponente begrenzt. Die Speicherkomponente bildet bei Temperaturen von 700-800˚C stabile Verbindungen mit anderen Aktivkomponenten und Bestandteilen des Washcoats und steht dann für die Nitratbildung nicht mehr zur Verfügung.

3.2.4 Selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak

Der Begriff selektive katalytische Reduktion bezeichnet grundsätzlich die gezielte Umsetzung von Stickoxiden in sauerstoffreichem Abgas mit einem geeigneten Reduktionsmittel. Dieses Verfahren wird seit Ende der 70er Jahre zur Verminderung der Stickoxidemissionen in Kraftwerken eingesetzt. Als Reduktionsmittel kommt Ammoniak (NH_3) zum Einsatz. Ammoniak weist sehr hohe Selektivität bei einer guten Aktivität bezüglich Stickoxid auf, so dass NO_x-Umsätze bis zu 99% erzielt werden können.

Aus diesem Grund wird versucht, die Technik für den Fahrzeugeinsatz weiterzuentwickeln. Konzepte mit gasförmigem Ammoniak sind in der Diskussion. Das Mitführen des gesundheitlich bedenklichen und brennbaren Ammoniaks in einem Druckbehälter stellt allerdings ein hohes Sicherheitsrisiko dar. Daher werden alternative Reduktionsmittel untersucht, aus denen auf indirektem Wege Ammoniak freigesetzt werden kann. In diesem Zusammenhang hat sich Harnstoff bewährt. Harnstoff ist ungiftig und leicht zu handhaben. Er gilt nicht als Gefahrstoff. Durch die großtechnische Herstellung als Düngemittel ist er kostengünstig. Harnstoff kann als wässrige Lösung mitgeführt werden und wird mit einem Dosierventil in das Abgassystem eingespritzt.

Im Bereich der Nutzfahrzeuge stellt das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion mit

Harnstoff-Wasser-Lösung die derzeit aussichtsreichste Technik zur Erfüllung zukünftiger Abgasgrenzwerte dar. Dementsprechend weit ist die Entwicklung auf diesem Sektor fortgeschritten. Erste seriennahe Systeme sind bereits in der Erprobung. Der Einsatz von wässriger Lösung bringt allerdings eine Reihe von Nachteilen mit sich. Eutektische Harnstoff-Wasser-Lösung gefriert bei –11˚C. Lösungen mit anderen Mischungsverhältnissen haben noch höhere Schmelztemperaturen und sind zum Teil nicht langzeitstabil. Um eine uneingeschränkte Praxistauglichkeit sicher zu stellen, ist also für den Winterbetrieb eine Heizeinrichtung vorzusehen. Ein weiterer Nachteil liegt darin, dass erhebliche Mengen Wasser mitgeführt werden müssen. Im Falle der eutektischen Harnstofflösung beträgt der Wasseranteil 67,5 Masse-%. Dies bedeutet zusätzliches Gewicht und erfordert Bauraum. Der Reduktionsmittelverbrauch für Lkw wird mit etwa 4% des Kraftstoffverbrauchs angegeben [60]. Für Pkw wird er auf ca. 3,5% geschätzt [62]. Ein Nachfüllen des Behälters in üblichen Wartungsintervallen erscheint daher ausgeschlossen. Die Betankung müsste der Kunde selbst übernehmen, was eine entsprechende Infrastruktur voraussetzt.

Was beim Betrieb von Nutzfahrzeugflotten durchaus denkbar erscheint, ist für den Individualverkehr nur schwer umzusetzen. Hierfür wäre eine flächendeckende Versorgung mit Harnstoff beispielsweise an sämtlichen Tankstellen erforderlich. Darüber hinaus sind zusätzliche Wartungstätigkeiten mit dem Wunsche des Kunden nach einem einfachen und komfortablen Fahrzeugbetrieb nicht zu vereinbaren. Für den Pkw-Einsatz kommen daher nur Konzepte in Frage, die keinerlei Wartung innerhalb der üblichen Intervalle bedürfen. Mit dem Einsatz von trockenem Harnstoff ist diese Möglichkeit grundsätzlich gegeben.

3.2.5 Nicht-selektive katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffen

Grundidee der nicht-selektiven katalytischen Reduktion ist es, die vorhandenen Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxid-Emissionen zur Entstickung des Abgases zu nutzen. Auf diese Weise kann auf einen zusätzlichen Betriebsstoff verzichtet werden. Im Bedarfsfalle wird zusätzlicher Kraftstoff entweder direkt nach Verbrennungsende durch eine Nacheinspritzung in den Brennraum oder vor dem SCR-Katalysator in das Abgassystem eingebracht.

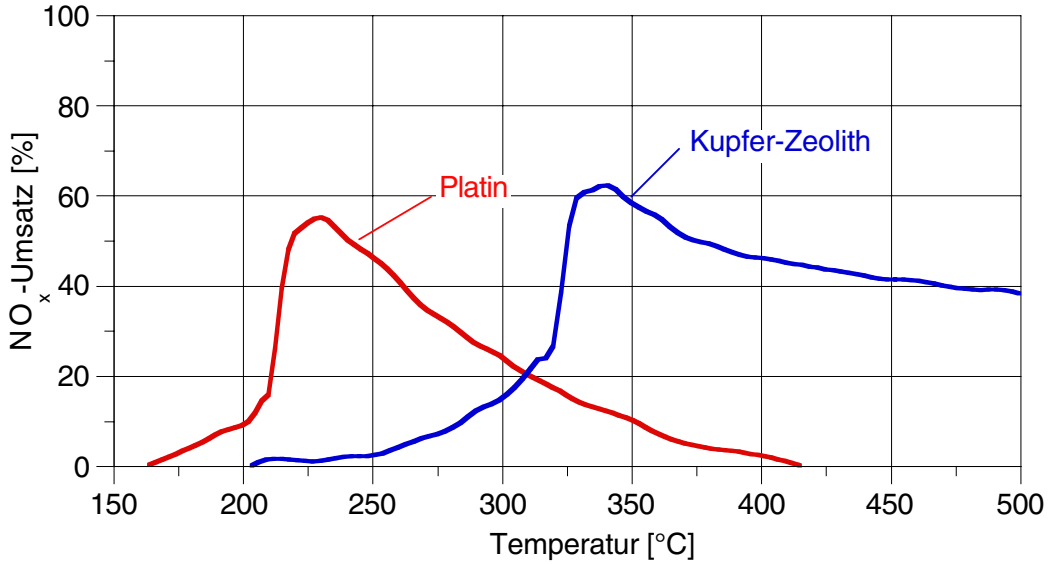


Abbildung 3.5 NO_x-Konvertierungsraten beim Einsatz von NSCR-Katalysatoren und Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel [61]

Zur kontinuierlichen Umsetzung von Stickoxiden in magerem Abgas werden zwei Typen von Katalysatoren unterschieden. Dies sind zum einen edelmetallhaltige Katalysatoren, namentlich

Platinkatalysatoren, und ionenausgetauschte Zeolithe mit Übergangsmetallen wie z.B. Kupfer (Abbildung 3.5).

Zeolithe sind aufgrund ihrer porösen Struktur in der Lage, Kohlenwasserstoffe bei niedrigeren Abgastemperaturen zu adsorbieren. Bei höheren Temperaturen werden diese wieder desorbiert und stehen als Reduktionsmittel zu Verfügung. So kann das HC/NO_x-Verhältnis ohne zusätzliche Zugabe von Kraftstoff zeitweise erhöht werden. Ziel der Entwicklungen ist es in Anbetracht der niedrigen Konvertierungsraten, die Adsorptions- bzw. Desorptions-Temperaturen gezielt sowohl auf die herrschenden Abgastemperaturen als auch auf den Temperaturbereich abzustimmen, bei dem der Katalysator die höchsten Konvertierungsraten erreicht. Dieses Temperaturfenster sollte sich wiederum mit dem Temperaturbereich decken, in dem der höchste NO_x-Ausstoß erfolgt. Für den Fahrzeugeinsatz empfiehlt es sich, die Eigenschaften der beiden Katalysatortypen zu kombinieren, um einen breiteren Temperaturbereich abzudecken.

Ein wichtiges Kriterium zur Charakterisierung von Zeolithen ist das Verhältnis von Siliziumoxiden und Aluminiumoxiden, die zusammen die porige Struktur bilden. Das Al/Si-Verhältnis bestimmt die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Zeolithe und ist ein Maß für ihre Polarität und Ladung. Die Relation von basischem zu saurem Verhalten und die Porengröße beeinflussen die Speichereigenschaften sowie die Selektivität bezüglich bestimmter Kohlenwasserstoffe.

Die chemischen Vorgänge in NSCR-Katalysatoren sind derzeit noch nicht ausreichend geklärt [21], [65]. Im Falle eines Platinkatalysators reduziert das Reduktionsmittel Kohlenwasserstoff das passivierte Platin zu metallischem Platin, so dass an diesen Stellen Stickoxide adsorbiert werden können, die an der Platinoberfläche dissoziieren. Für Zeolith-Katalysatoren sind mehrere Mechanismen in der Diskussion.

Die Selektivität des Verfahrens ist vergleichsweise gering, ist aber für verschiedene Kraftstofffraktionen unterschiedlich ausgeprägt. In sauerstoffreicher Atmosphäre wird vor allem die Oxidationsreaktion des Reduktionsmittels aktiviert. Die NO_x-Reduktion ist eine Nebenreaktion. Entscheidend für die erzielten Umsatzraten ist die Katalysatortemperatur und vor allem das Verhältnis zwischen Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden HC/NO_x im Abgas [63]. Das HC/NO_x-Verhältnis liegt beispielsweise für betriebswarme Dieselmotoren unter 1. Zum Erreichen technisch relevanter Konvertierungsraten ist daher eine Anreicherung der Kohlenwasserstoffe im Abgas notwendig. Der Mehrverbrauch beläuft sich für typische HC/NO_x-Verhältnisse auf etwa 3% [64]. Insgesamt reichen die erzielten Konvertierungsraten derzeit nicht aus, um künftige Emissionsgrenzwerte auch mit größeren Fahrzeugen zu erfüllen.

3.2.6 NO_x-Spaltung im Plasmastrom

Plasmabasierte Verfahren zur Abgasnachbehandlung werden in einer Reihe von Veröffentlichungen diskutiert. Bei diesem Verfahren werden durch Barriere- oder Koronar-Entladung energiereiche Elektronen erzeugt, die durch Kollision mit den Abgasmolekülen zur Bildung von Ionen, metastabilen Molekülen und freien Radikalen führen [67]. Die entstehenden Spezies sind sehr reaktiv und können Zersetzungsreaktionen von Schadstoffen begünstigen.

Bei der Entfernung von Stickoxiden wird die Zersetzung von NO zu N_2 angestrebt. Unter dem für den Dieselmotor typischen Luftüberschuss im Abgas dominieren allerdings durch Dissoziation und Radikalenreaktion gebildete O- und OH-Radikale, so dass aus den nachfolgenden Reaktionen überwiegend NO_2, HONO, HNO_3 und organische Salze hervorgehen [70]. Die Entfernung fester Nitrate ist bei stationären Anwendungen denkbar, kann aufgrund des anfallenden Wartungsaufwands jedoch nicht auf Fahrzeuge übertragen werden. In der Literatur wird von hohen NO-Zersetzungswirkungsgraden berichtet, die allerdings nicht mit einer NO_x-Konvertierung gleichgesetzt werden dürfen. Die entstandenen Reaktionsprodukte zerfallen nicht zu

N_2, so dass sie keinen Beitrag zur NO_x-Reduktion liefern.

Das Plasmaverfahren kann zur Oxidation von NO zu NO_2 einen Beitrag leisten, da die kinetische Hemmung der Reaktion durch die Energie des Plasmas aufgehoben wird. In Kombination mit Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion kann hierdurch die NO_x-Konvertierung bei Temperaturen zwischen 100˚C und 200˚C verbessert werden. Durch eine spezielle Anordnung von Plasmaerzeugung und SCR-Katalysator können Konvertierungsraten von 50% bei 100˚C Abgastemperatur erzielt werden [69].

Die Angaben zum Energiebedarf für die Erzeugung des Plasmas fallen sehr unterschiedlich aus. Bezogen auf die Motorleistung werden Werte zwischen 2% [66] und 5% [68] bei typischen Betriebspunkten angegeben. Die Angaben beziehen sich dabei lediglich auf den Energieeinsatz zur Aufspaltung von NO_x ohne dass sich daraus eine substanzielle Stickoxidminderung ergeben muss. Vor diesem Hintergrund sind die zu erwartenden Systemkosten und der Energieaufwand als kritisch zu bewerten.

3.3 Das SCR-Verfahren mit Harnstoff

3.3.1 SCR-Reaktionsmechanismus

Versuche mit isotopenmarkiertem Stickstoffmonoxid zeigen, dass der molekulare Stickstoff der SCR-Reaktion an vanadiumpentoxidhaltigen Katalysatoren aus NO und NH_3 gebildet wird [71]. Der hierbei zugrunde liegende Reaktionsmechanismus ist weitgehend geklärt.

Nachdem zunächst von einem Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus ausgegangen wurde [72], bei dem im sauerstoffreichen Abgas Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid oxidiert wird, an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert und mit ebenfalls adsorbiertem Ammoniak reagiert, herrscht mittlerweile Einigkeit darüber, dass die SCR-Reaktion eine Reaktion zwischen adsorbiertem Ammoniak und ungebundenem oder schwach gebundenem NO darstellt. Experimente zur Einlagerung von Ammoniak beziehungsweise Stickstoffmonoxid zeigen starke Adsorption von Ammoniak jedoch keine Adsorption von NO bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur [73].

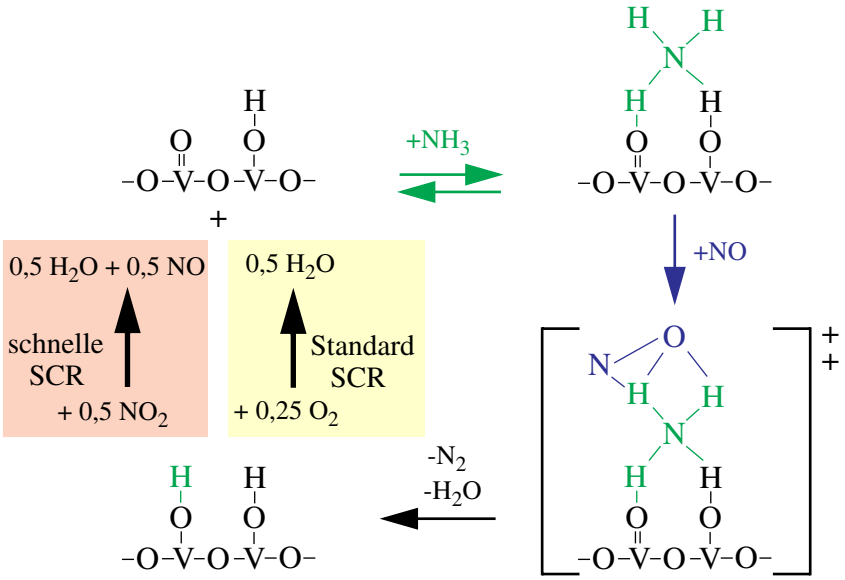


Abbildung 3.6 SCR-Reaktionsmechanismus am Vanadiumpentoxid [73]

Die Reaktion folgt demnach einem Eley-Rideal-Mechanismus, wobei hinsichtlich der Art der Adsorptionszentren des Ammoniaks unterschiedliche Angaben gemacht werden [1] [74]. Im

überwiegenden Teil der Veröffentlichungen wird davon ausgegangen, dass die SCR-Reaktion durch Ammoniakadsorption an sauren Brönsted-Zentren (V^{+5}-OH) eingeleitet wird [17].

Das adsorbierte Ammoniak wird dann durch Übertragen oder teilweise Übertragen eines Wasserstoffatoms an das V^{+5}=O Zentrum aktiviert, was zur Reduktion des Vanadyl-Komplexes führt. Stickstoffmonoxid aus der Gasphase, oder wahrscheinlicher, schwach adsorbiertes NO reagiert daraufhin mit dem aktivierten Ammoniak zu molekularem Stickstoff und Wasser. Zurück bleibt eine V^{+5}-OH und V^{+4}-OH Gruppe. Die V^{+4}-OH Gruppe wird abschließend mit dem im Abgas vorhandenen Sauerstoff unter Formierung von Wasser zu V^{+5}=O oxidiert. Die Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak wird häufig als „Standard-SCR-Reaktion“ bezeichnet. Sie kann durch folgende Bruttoumsatzgleichung beschrieben werden:

$$4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \qquad \text{Gleichung 3.13}$$

Während der SCR-Reaktion liegen reduzierte Vanadyl-Gruppen vor. Eine Verringerung des Sauerstoffanteils erhöht die Konzentration der reduzierten Gruppen und verringert die Reaktionsrate der SCR-Reaktion. Dies bedeutet, dass die Reoxidation nicht sehr schnell ist und ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt sein kann. Bei Temperaturen um 300˚C ist die SCR-Reaktionrate ab einem Sauerstoffgehalt von 4% praktisch unabhängig vom Sauerstoffangebot. Bei 200˚C ist hingegen ein Einfluss bis zu einem Sauerstoffanteil von 20% zu verzeichnen. Die Reoxidation der reduzierten V^{+4}-OH-Zentren mit molekularem Sauerstoff wirkt also insbesondere bei niedrigen Temperaturen umsatzlimitierend. Die Umsetzung von Stickstoffmonoxid in Abwesenheit von Sauerstoff verläuft auch katalysiert sehr langsam und ist damit von untergeordneter Bedeutung.

$$4NH_3 + 6NO \rightarrow 5N_2 + 6H_2O \qquad \text{Gleichung 3.14}$$

In diesem Zusammenhang hat sich Stickstoffdioxid als effektives Mittel zur Beschleunigung des Reoxidationsschrittes im Temperaturbereich bis 300˚C herausgestellt. Der reduzierte Vanadyl-Komplex wird dabei mit Hilfe des NO_2 reoxidiert, wobei Wasser entsteht und Stickstoffmonoxid zurück bleibt, welches wiederum an der SCR-Reaktion teilnimmt.

$$2V^{+4}OH + NO_2 \rightarrow 2V^{+5}{=}O + NO + H_2O \qquad \text{Gleichung 3.15}$$

Die Stöchiometrie zeigt, dass für die vollständige Reoxidation der Vanadylgruppen die halbe Anzahl an Stickstoffdioxid erforderlich ist. Demnach wird die Reaktion optimal bedient, wenn Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid im äquimolaren Verhältnis vorliegen. Tatsächlich läuft die „schnelle SCR-Reaktion“ bei 200°C etwa zehnmal schneller ab, als die Umsetzung nach Gleichung 3.13 [2]:

$$4NH_3 + 2NO + 2NO_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \qquad \text{Gleichung 3.16}$$

Mit zunehmendem NO_2-Anteil tritt eine weitere Reaktion auf. Dabei reagiert Stickstoffdioxid entsprechend einer 3:4-Stöchiometrie direkt mit Ammoniak unter Bildung von molekularem Stickstoff und Wasser.

$$8NH_3 + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O \qquad \text{Gleichung 3.17}$$

Um einen erhöhten Reduktionsmittelverbrauch zu vermeiden, sollte der maximale NO_2-Anteil daher 50% nicht überschreiten. Die Reaktion verläuft langsamer als die Reaktion nach Gleichung 3.16 [1]. Die höchsten Stickoxidumsätze werden somit bei einem NO_2-Anteil von 50% erzielt.

Insbesondere bei hohen NO_2-Anteilen zeigen sich im Temperaturbereich unter 200˚C Minderbefunde in der N_2-Bilanz. Diese sind auf Einspeicherungseffekte zurückzuführen. Hier kann es zu Ammoniumnitrit- und Ammoniumnitratbildung kommen [3].

$$2NH_3 + 2NO_2 + H_2O \leftrightarrow NH_4NO_3 + NH_4NO_2 \qquad \text{Gleichung 3.18}$$

Ammoniumnitrit stellt eine sehr instabile Verbindung dar. Sie kann mit Stickstoffdioxid zu Ammoniumnitrat weiterreagieren.

$$NH_4NO_2 + NO_2 \leftrightarrow NH_4NO_3 + NO \qquad \text{Gleichung 3.19}$$

Wahrscheinlicher ist der spontane Zerfall zu Stickstoff und Wasser [2].

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O \qquad \text{Gleichung 3.20}$$

Ammoniumnitrat hingegen kann sich auf der Oberfläche des Katalysators ablagern und zu einer reversiblen Deaktivierung führen. Bei Temperaturen über 200°C zerfällt NH_4NO_3 wieder, wobei es zur unerwünschten Bildung von Distickstoffoxid kommen kann [5].

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O \qquad \text{Gleichung 3.21}$$

Der Zerfall kann zusätzlich über eine Alternativroute unter Bildung von Ammoniak und Salpetersäure verlaufen, die ihrerseits in einem weiteren Schritt zu Stickstoffdioxid, Wasser und Sauerstoff zerfällt.

$$NH_4NO_3 \leftrightarrow NH_3 + HNO_3 \qquad \text{Gleichung 3.22}$$

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2 \qquad \text{Gleichung 3.23}$$

Bei Temperaturen über 380˚C wird ein vermehrter Reduktionsmittelverbrauch beobachtet. Dies ist auf Oxidationsreaktionen des Ammoniaks mit Sauerstoff zurückzuführen. Dabei entsteht in erster Linie Stickstoff, aber auch Distickstoffoxid und Stickstoffmonoxid wird in größerem Umfang gebildet.

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O \qquad \text{Gleichung 3.24}$$

$$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O \qquad \text{Gleichung 3.25}$$

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O \qquad \text{Gleichung 3.26}$$

Die Bildung von Stickstoffdioxid infolge Direktoxidation von Ammoniak ist von untergeordneter Bedeutung [5].

3.3.2 Erzeugung von Ammoniak aus Harnstoff

Bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff entsteht primär je ein Molekül Ammoniak und ein Molekül Isocyansäure.

$$NH_2CONH_2 \rightarrow NH_3 + HNCO \qquad \text{Gleichung 3.27}$$

Der Schmelzpunkt von Harnstoff liegt bei 132°C. Die Zersetzung beginnt allerdings bereits bei 80°C [6]. Die Isocyansäure reagiert mit Wasser zu Ammoniak und Kohlendioxid.

$$HNCO + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_2 \qquad \text{Gleichung 3.28}$$

Wenn die Isocyansäure in Wasser gelöst ist, läuft die Reaktion spontan ab. In der Gasphase ist diese Reaktion hingegen sehr langsam. Da HNCO eine äußerst reaktive Verbindung ist, kann es bei ungünstigen Zersetzungsbedingungen zur Bildung höhermolekularer Harnstofffolgeprodukte kommen. Eine der Hauptreaktionen ist die Trimerisierung zu Cyanursäure. Bei der Reaktion von Isocyansäure mit Harnstoff kommt es zur Bildung von Biuret. Weitere Produkte sind Melamin, Ammelin und Ammelid.

Der Einsatz eines Hydrolysekatalysators beschleunigt bei der Harnstoffzersetzung die Umwandlung der Isocyansäure in Ammoniak. Hierdurch werden unerwünschte Nebenreaktionen unterbunden. Als Aktivkomponenten werden bevorzugt WO_3/TiO_2, Al_2O_3/SiO_2, und V_2O_5 / TiO_2 eingesetzt. Entscheidend für die Isocyansäurezersetzung ist eine möglichst große Oberfläche. Der Washcoat ist dabei stets frei von Edelmetallen, um eine Oxidation des Reduktionsmittels zu vermeiden. Der Hydrolysekatalysator besitzt eine ähnliche Zusammensetzung wie gängige SCR-Katalysatoren. Somit kann auch der SCR-Katalysator selbst die Ammoniakbildung katalysieren. Meist wird auf den Einsatz eines zusätzlichen Hydrolysekatalysators ver-

zichtet, da er auch ein Wärmespeicher ist und daher das Temperaturniveau des SCR-Katalysators in instationären Fahrzyklen negativ beeinflusst. Insbesondere bei tiefen Temperaturen wird im Hydrolysekatalysator Ammoniak eingespeichert. Die Reduktionsmittelbereitstellung wird verzögert.

Durch den Einsatz eines Katalysators kann bereits ab Temperaturen von 200°C eine nahezu vollständige Umsetzung von Harnstoff zu Ammoniak erreicht werden [75]. Bei Temperaturen unterhalb von 200°C ist die Reationsrate für die Zersetzung von Isocyansäure um zwei Zehnerpotenzen höher als die der SCR-Reaktion [23]. Allerdings verläuft die thermische Zersetzung von Harnstoff nur sehr langsam. Bei 150°C ist die Mengenänderung der Ammoniakfreisetzung mit t_{90}-Zeiten von etwa 600 Sekunden verbunden. Die Harnstoffzersetzung stellt bei diesen Temperaturen die limitierende Größe für die Dynamik des Gesamtsystems dar [27].

Bei SCR-Systemen auf Harnstoff-Wasser-Basis wird die Harnstofflösung vor dem SCR-Katalysator in das Abgassystem eingebracht. Zur thermischen Zersetzung und Verdampfung des Wassers wird die Enthalpie des Abgases verwendet. Die Geschwindigkeit der Ammoniakerzeugung hängt damit stark von den jeweiligen Betriebstemperaturen ab. Die langsame Kinetik der Harnstoffzersetzung bei tiefen Temperaturen führt dazu, dass nur ein geringer Teil der dosierten Harnstoffmenge in Ammoniak umgewandelt wird. Der Katalysator wird nur langsam mit Ammoniak beladen. Das Angebot an gespeichertem Ammoniak begrenzt gerade bei niedrigen Temperaturen den NO_x-Umsatz. Um das Reduktionsmittelangebot zu erhöhen, wird daher in Betriebszyklen nach einem Kaltstart üblicherweise stark überdosiert.

3.3.3 Oxidationsvorkatalysator

Hauptaufgabe des Vorkatalysators beim Verfahren der selektiven katalytische Reduktion von Stickoxiden ist die anteilige Umwandlung von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid zur NO_x-Umsatzsteigerung im Temperaturbereich bis 300˚C. Zusätzlich werden Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und organisch lösliche Partikel konvertiert. Kohlenwasserstoffmoleküle führen zu einer unerwünschten Belegung aktiver Zentren des SCR-Katalysators [7]. Die Absenkung der Kohlenwasserstoffkonzentration hat daher speziell im Temperaturbereich unter 200˚C einen positiven Effekt auf die Aktivität des SCR-Katalysators.

Die Bildung von Stickstoffdioxid aus Stickstoffmonoxid im sauerstoffreichen Abgas erfolgt nach der Gleichung:

$$2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2 \qquad \text{Gleichung 3.29}$$

Bei tiefen Temperaturen liegt das chemische Gleichgewicht ganz auf der Seite von NO_2. Ab einer Temperatur von 200˚C verschiebt sich das Gleichgewicht zunehmend in Richtung von NO. Seine Lage wird dabei in geringem Ausmaß von der Sauerstoffkonzentration beeinflusst. Ab 650˚C liegt praktisch nur noch Stickstoffmonoxid vor. Ohne Katalysator geht die Umwandlung von NO zu NO_2 allerdings sehr langsam vonstatten, so dass im motorischen Rohabgas infolge der schnellen Abkühlung der heißen Verbrennungsprodukte der NO_2-Anteil bei maximal 5-10% liegt. Wird die NO_2-Bildung mit Hilfe eines Vorkatalysators beschleunigt, so werden nennenswerte NO_2-Anteile ab einer Temperatur von 150˚C erreicht. Abbildung 3.7 zeigt den NO_2-Anteil nach dem Oxidationsvorkatalysator in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Labormessung und eine Messung am Motor. Zum Vergleich sind die Gleichgewichtskurven für einen Leerlauf- ($\lambda = 7$) und einen Volllastpunkt ($\lambda = 1{,}5$) aufgetragen.

Bis zu einer Temperatur von 270-300˚C ist die Oxidationsreaktion kinetisch kontrolliert. Darüber stellt sich im Katalysator das chemische Gleichgewicht ein. Neben der Bildung von NO_2

werden bereits ab einer Temperatur von 130˚C Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid gemindert. Die Konvertierung verläuft vollständig bei Temperaturen über 200˚C. HC, CO und NO konkurrieren um den an den aktiven Zentren des Katalysators angelagerten Sauerstoff. Darüber hinaus besitzt NO_2 ein hohes Oxidationsvermögen, so dass bei niedrigen Temperaturen zusätzlich NO_2 mit den Kohlenwasserstoffen unter Rückbildung zu NO reagieren kann [7].

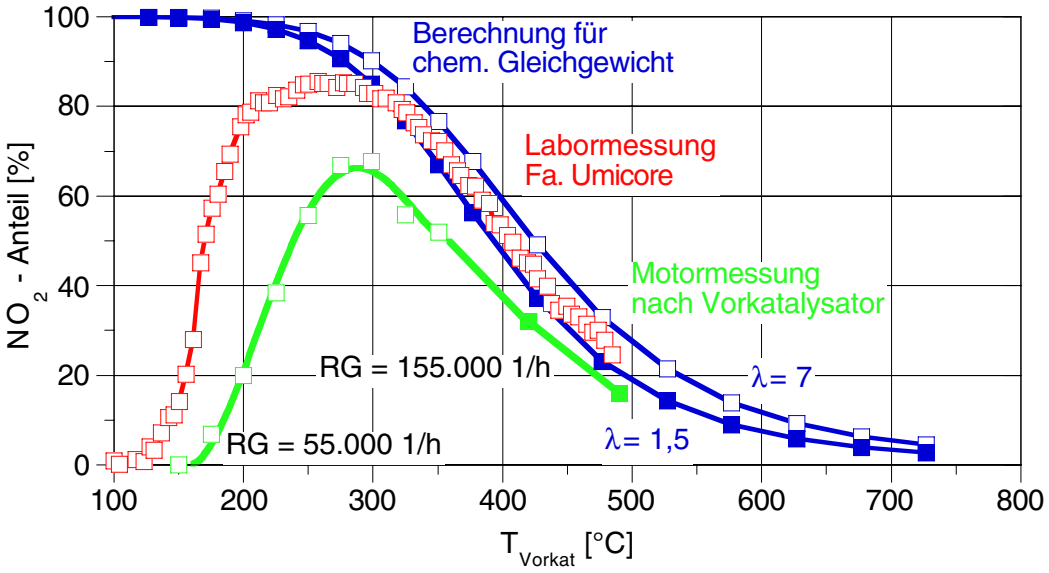


Abbildung 3.7 NO_2-Anteil am Oxidationskatalysator; Vergleich von chemischem Gleichgewicht, Labormessung und Motormessung [4]

Bei Vorkatalysatoren wird als Aktivkomponente metalloxidgetragenes Platin eingesetzt. Üblich sind hohe Beladungen von mehr als 90g Pt/ft^3. Neuere Entwicklungen auf Zeolithbasis erreichen durch Verwendung der im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel eine zusätzliche Stickoxidminderung von 10-20%. Näheres hierzu findet sich in Abschnitt 3.2.5.

Am Oxidationskatalysator wird Schwefeldioxid (SO_2), das während der motorischen Verbrennung aus dem im Dieselkraftstoff enthaltenen Schwefel gebildet wird, zu Schwefeltrioxid (SO_3) oxidiert. In Verbindung mit dem Verbrennungswasser entsteht Schwefelsäure (H_2SO_4), die an Rußpartikeln Sulfate ausbildet. Dadurch steigt die Partikelmasse an. Um einer Zunahme der Partikelemissionen zu begegnen, wird daher eine Absenkung des Kraftstoffschwefelgehalts angestrebt.

3.3.4 SCR-Katalysator

Als SCR-Katalysatoren kommen überwiegend titandioxidgetragene Vanadiumpentoxid/Wolftamtrioxid-Kontakte zum Einsatz [24]. Vanadiumpentoxid hat sich sowohl bezüglich der Aktivität als auch der Selektivität der SCR-Reaktion als besonders günstig erwiesen [26], [8]. Titandioxid in Anatas-Modifikation tritt aufgrund struktureller Verwandtschaft mit V_2O_5 in Wechselwirkung und ist daher anderen Trägermaterialien (Al_2O_3, SiO_2) überlegen. Entscheidend für die Aktivität ist eine möglichst homogene und feine Verteilung von V_2O_5 entsprechend einer Monolage [77]. WO_3 verringert die SO_2-Oxidationsaktivität und erhöht die Temperaturstabilität, da Phasenumwandlungen des Trägers unterdrückt werden. WO_3 hat lediglich eine mittlere NO_x-Reduktionsaktivität. Durch geeignete Kombination der Aktivkomponenten wird eine hohe Aktivität bei geringem Oxidationsvermögen erreicht.

Abbildung 3.8 zeigt den NO_x-Umsatz für einen V_2O_5-Katalysator in Abhängigkeit von der Temperatur. Dargestellt sind Umsätze mit reinem NO beziehungsweise einer aquimolaren Mi-

schung aus NO und NO_2.

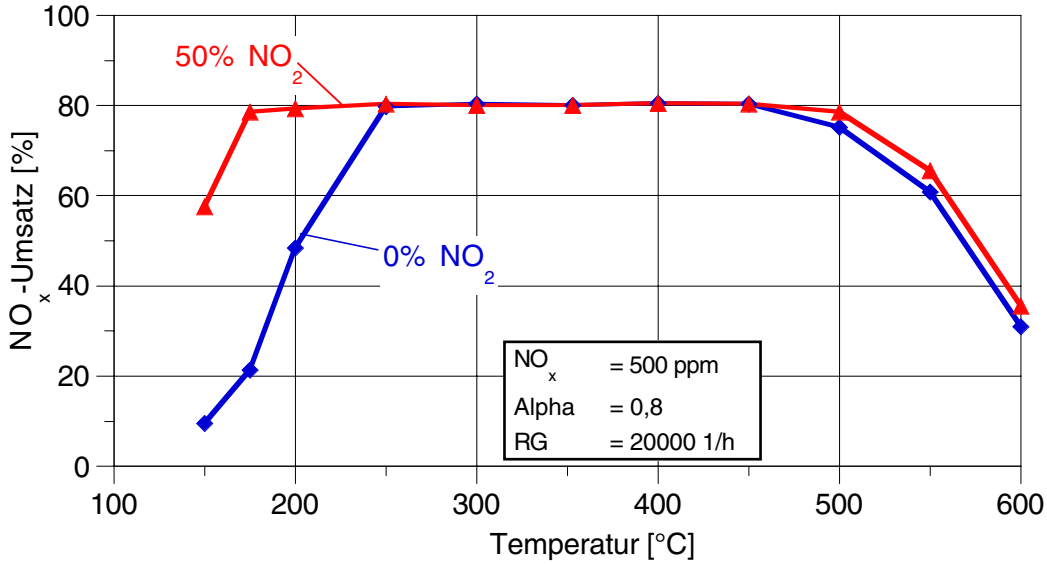


Abbildung 3.8 NO_x-Umsatz am SCR-Katalysator in Abhängigkeit vom NO_2-Anteil (Messung: ICT Karlsruhe)

Durch Erhöhen der Beladung des Katalysators mit Aktivkomponente und damit Vergrößerung der Anzahl der Aktivzentren lässt sich der Stickoxidumsatz bei Temperaturen unter 300˚C verbessern (Abbildung 3.9). Mit zunehmender Beladung wechselt die Struktur der Vanadium-Gruppen an der Oberfläche von einer pyramidal koordinierten Anordnung zu amorph hoch dispers verteiltem Vanadiumoxid mit einer Koordination entsprechend der von V_2O_5 [24]. Das Verhältnis von Brönsted- zu Lewis-Säurezentren wird günstig beeinflusst. Beladungen bis 3% erweisen sich dabei als besonders aktiv. Bei höheren Beladungen sinkt der Stickoxidumsatz bei Temperaturen über 450˚C wieder ab und es kommt zu vermehrter Distickstoffoxid-Bildung und Oxidation von Ammoniak. Polykristallin vorliegendes Vanadat destabilisiert dann die Anatas-modifikation des TiO_2 [25].

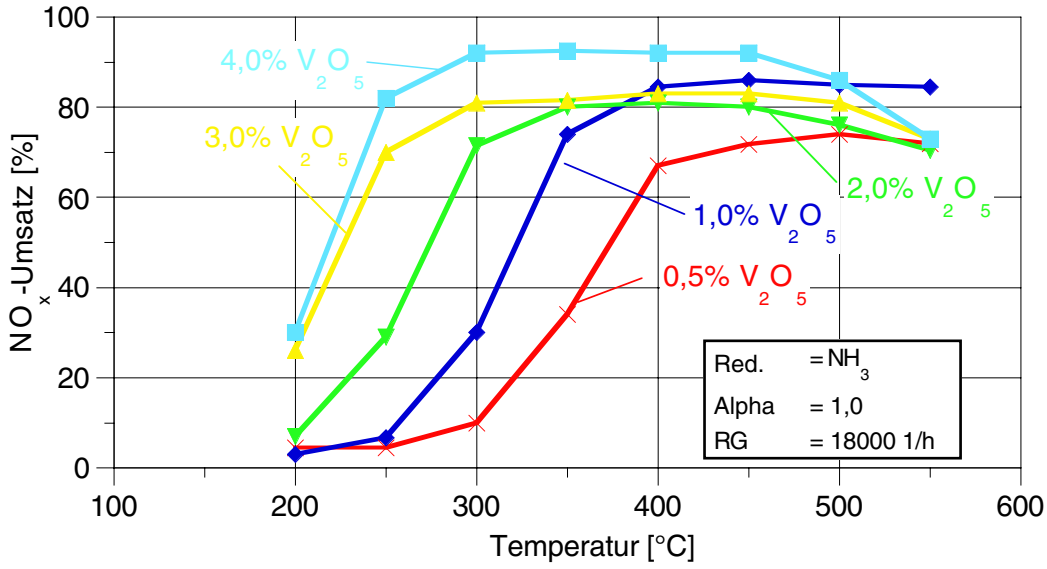


Abbildung 3.9 NO_x-Umsatz von SCR-Katalysatoren mit unterschiedlicher V_2O_5-Massenbeladung in Abhängigkeit von der Temperatur [24]

SCR-Katalysatoren sind unempfindlich gegen Deaktivierung durch Schwefelverbindungen und weisen eine gleich bleibende Aktivität über große Einsatzzeiträume auf [78], [79]. Bei thermischer Beanspruchung über 700˚C werden V_2O_5-haltige SCR-Katalysatoren allerdings irreversibel geschädigt [26]. Das Trägeroxid TiO_2 erfährt eine Phasenumwandlung von der Anatasmodifikation mit hoher spezifischer Oberfläche zu Rutil mit geringerer Oberfläche. Die Anzahl der aktiven Zentren nimmt stark ab. Der NO_x-Umsatz geht zurück.

Neben den Katalysatoren auf Vanadiumbasis sind auch Zeolithe, vanadiumfreie Übergangsmetallionen, Edelmetalle und Aktivkohlen im technischen Einsatz [80]. Insbesondere Katalysatoren auf Basis von Übergangsionen erweisen sich hier als viel versprechend. Neue Entwicklungen zeigen unter Laborbedingungen deutlich höhere NO_x-Konvertierungsraten, speziell im Niedertemperaturbereich, als übliche vanadiumbasierte SCR-Katalysatoren, bei vergleichbarer Selektivität bezüglich der Bildung von N_2O (Abbildung 3.10). Bei 150°C liegt die Konvertierungsrate fast doppelt so hoch gegenüber dem Standard-SCR-Katalysator. Auch im Temperaturbereich über 400°C ist ein höherer NO_x-Umsatz zu verzeichnen, was auf einen geringeren Anteil an Nebenreaktionen schließen lässt.

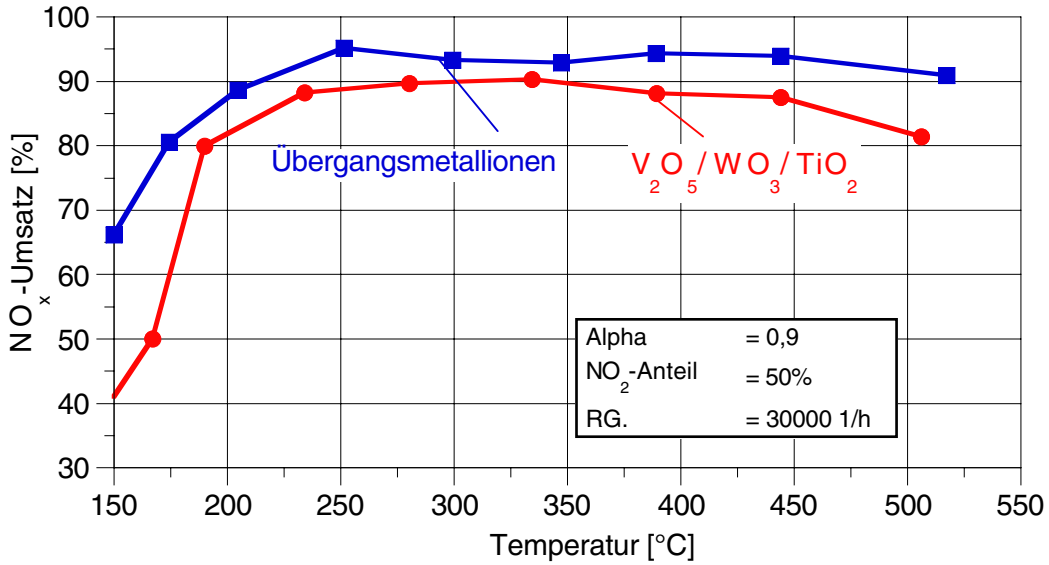


Abbildung 3.10 Vergleich zwischen einem SCR-Katalysator auf Übergangsmetallionenbasis und einem Standard-SCR-Katalysator [26]

Zeolith-Katalysatoren weisen eine vergleichbare Aktivität auf, zeigen aber nach Alterung einen sehr deutlichen Aktivitätsverlust [26]. Platinbasierte Katalysatoren sind insbesondere bei Temperaturen unter 300˚C aktiv. Allerdings ist die Selektivität bezüglich der N_2-Bildung gering. Es wird in beträchtlichem Umfang N_2O gebildet. Bei höheren Temperaturen neigen sie zur Oxidation des Reduktionsmittels. Aktivkohlen sind unter den Abgasbedingungen im Fahrzeug nicht dauerhaft haltbar.

3.3.5 Ammoniaksperrkatalysator

Der Sperrkatalysator hat die Aufgabe, Ammoniak, das infolge von Überdosierung oder eines Lastsprungs aus dem SCR-Katalysator austritt, selektiv zu molekularem Stickstoff umzusetzen. Platinhaltige Kontakte erweisen sich für die Oxidation von Ammoniak insbesondere bei tiefen Temperaturen als besonders aktiv [27]. Eine hohe Beladung mit Platin steigert die Oxidationsaktivität. Allerdings können, wie auch bei anderen Edelmetallen, größere Mengen N_2O oder NO gebildet werden.

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$ Gleichung 3.30

$$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O$$ Gleichung 3.31

Auf einen Sperrkatalysator kann verzichtet werden, wenn NH_3-Schlupf durch eine optimierte Reduktionsmittelzuführung sowie eine geeignete Dimensionierung und Positionierung des SCR-Katalysators unter allen Betriebsbedingungen sicher vermieden werden kann.

4 Experimenteller Aufbau

4.1 Verwendete Abgasmesstechnik

4.1.1 Standardmesstechnik

Für die Analyse des Abgases entsprechend den gesetzlichen Vorschriften kommen je nach Abgaskomponente unterschiedliche Messverfahren zur Anwendung.

Stickoxide (NO_x) werden mit einem Chemilumineszenz-Detektor (CLD) gemessen. Bei diesem Verfahren wird ausgenutzt, dass bei der chemischen Reaktion von NO mit Ozon Licht entsteht, dessen Intensität ein Maß für die NO-Konzentration ist. Das bei der Reaktion emittierte Lichtquant wird von einem Fotomultiplier erfasst und in ein elektrisches Signal umgesetzt, welches der NO-Konzentration proportional ist. Da die Schadstoffkomponente NO_2 aufgrund des angewandten Effektes nicht direkt messbar ist, wird das Abgas vor der NO_2-Analyse über einen Konverter geleitet, der die NO_2-Anteile zu NO reduziert. Um der bei kalt messenden Chemilumineszenzdetektoren auftretenden Auskondensation des NO_2 im Messkühler entgegenzuwirken, werden beheizte Geräte eingesetzt.

Die Kohlenwasserstoffkonzentration wird mit einem Flammen-Ionisations-Detektor (FID) bestimmt. Das Messprinzip beruht auf der Ionisation der Kohlenwasserstoffmoleküle in einer Wasserstoffdiffusionsflamme und dem anschließenden Entfernen der freien Ladungsträger durch ein elektrisches Feld. Der entstehende Strom verhält sich dabei proportional zur HC-Konzentration. Die Kalibrierung des Messgerätes wird mit Propan (C_3H_8) durchgeführt.

Zur Analyse von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid wird ein so genannter Nichtdispersiver Infrarotanalysator (NDIRA) eingesetzt. Gase absorbieren Infrarotstrahlung in unterschiedlichen Spektren. Dabei ist die Absorption mit der Gaskonzentration verknüpft. Die Konzentrations–bestimmung eines bestimmten Gases kann somit auf die Intensitätsbestimmung seines Absorbtionsspektrums zurückgeführt werden.

4.1.2 Sondermesstechnik für die NO_x- und NH_3-Messung

Die Bestimmung der NH_3-Konzentration im Abgasstrom sowie die Messung von NO und NO_2 in dynamischen Betriebszyklen wurde mit einem chemisch ionisierenden Massenspektrometer (CI/MS) vorgenommen. Bei diesem Verfahren werden Substanzen in ihrer Zusammensetzung anhand der Molekül- bzw. Molekülfragmentmasse bestimmt. Die Molekülkonzentration wird aus der Signalintensität ermittelt. Die Zuordnung erfolgt durch Trennung bewegter geladener Teilchen in Abhängigkeit von ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis. Zu diesem Zweck werden Primärgase (z.B. Hg, Kr, Xe) zunächst per Elektronenstoß ionisiert. Die Auswahl der Primärgase orientiert sich dabei an den Ionisierungspotentialen der Messgasmoleküle. Die Ionisation der Probengasmoleküle erfolgt in einem zweiten Schritt durch eine Ladungsübertragung vom Primärgas. Die indirekte Ionisierung durch Ladungsübertragung verhindert eine Fragmentierung der Moleküle und bietet die Möglichkeit, bei geeigneter Primärgasauswahl massengleiche Spezies zu unterscheiden.

Für die Bestimmung der Reaktionsprodukte Ammoniak und Isocyansäure der thermischen Harnstoffzersetzung kam ein vom Paul Scherrer Institut (PSI) patentiertes Verfahren zum Einsatz. In einer Entnahmesonde wird das Abgas mit einer wässrigen Absorptionslösung in Kontakt gebracht. Das im Abgas enthaltene Ammoniak wird in Ammoniumionen, die Cyansäure in Cyanationen überführt und von der Entnahmestelle weggeführt. Die Ionisierung verhindert, dass Ammoniak an den Leitungen adsorbiert. Die Absorptionslösung wird mit Natronlauge alkalisiert und einer ammoniaksensitiven Sonde zugeführt. Mit der Sonde wird der pH-Wert des

Lösungsgemisches bestimmt, der ein Maß für die NH_3-Konzentration ist. Die Lösung wird anschließend mit Salzsäure sauer eingestellt und einem Hydrolysator zugeführt, in dem die gebundene Isocyansäure zu Ammoniumionen und Kohlendioxid umgesetzt wird. An einer weiteren Sonde wird nochmals die NH_3-Konzentration bestimmt und über Differenzbildung mit dem Wert der ersten Sonde die Isocyansäurekonzentration ermittelt. Das Verfahren zeichnet sich insbesondere bei niedrigen NH_3- und Isocyansäure-Konzentrationen (< 50 ppm) durch hohe Genauigkeit aus. Aufgrund des Flüssigkeitstransports von der Entnahmestelle zum Analysator treten Totzeiten in der Größenordnung von 90 s auf. Die t_{90}-Zeit wird mit 300 s angegeben. Das Einsatzgebiet beschränkt sich daher auf Stationärmessungen und integrale Betrachtungen.

4.2 Prüfstandsaufbau

4.2.1 Motorprüfstand

Die Motorversuche erfolgten an einem Motorprüfstand mit hydraulischer Belastungseinheit vom Typ HSE270 der Firma Schenck. Diese Einrichtung erlaubt es, neben stationären Betriebspunkten auch Lastsprünge, Schleppbetrieb und vorgewählte Fahrkurven zu absolvieren. Zu diesem Zweck wird in einem Rechenmodell der Fahrwiderstand eines realen Fahrzeugs nachgebildet. Die Belastungseinheit simuliert dann in Abhängigkeit vom aktuellen Fahrzustand die resultierende Last am Motor. Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau des Motorprüfstandes.

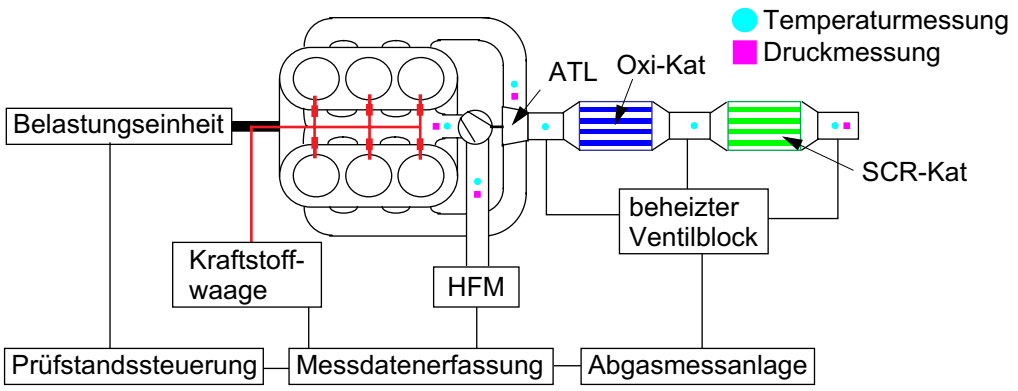


Abbildung 4.1 Schematischer Aufbau des Motorprüfstandes

Die Abgasentnahme erfolgt an drei verschiedenen Messstellen:

- vor Oxidationsvorkatalysator
- vor SCR-Katalysator
- nach SCR-Katalysator

Das Abgas wird über beheizte Edelstahlleitungen (190°C) einem beheizten Ventilblock zugeführt und dort auf die verschiedenen Messgeräte geschaltet. Die Anordnung erlaubt zeitgleich Messungen an zwei Messstellen.

Die Temperaturen werden mit PT 100-Widerstandsthermometern oder NiCr/Ni-Thermoelementen an folgenden Stellen erfasst:

- Saugrohrtemperatur (vor/nach Ladeluftkühler)
- Abgastemperatur (vor Turbine, nach Turbine (= vor Vorkat), vor/nach SCR-Katalysator)
- Kraftstofftemperatur

Zur Druckerfassung kommen Absolutdruckaufnehmer zum Einsatz. Es wird der

- Saugrohrdruck

- Ladedruck
- Abgasdruck

gemessen. Darüber hinaus wird der Abgasgegendruck des gesamten Katalysatorsystems mit Hilfe eines Differenzdruckaufnehmers ermittelt.

Der Ansaugluftmassenstrom wird mit dem motoreigenen und einem zusätzlichen Heißfilmmesssystem (HFM) gemessen. Der Kraftstoffverbrauch wird mit einer dynamischen Kraftstoffwaage der Firma AVL bestimmt. Aus beiden Größen wird durch Summation der Abgasmassenstrom ermittelt, der für die Errechnung der emittierten Schadstoffabsolutmengen und der Raumgeschwindigkeit im Katalysator erforderlich ist.

Zur Messdatenerfassung und zur Ansteuerung und Regelung des Reduktionsmittelbereitstellungssystems wird die Software LabView in Verbindung mit der zugehörigen Hardware der Firma National Instruments verwendet.

4.2.2 Fahrzeugprüfstand

Die Abgasemissionen von Fahrzeugen werden auf einem Rollenprüfstand ermittelt. Das Fahrzeug wird mit den Rädern der Antriebsachse auf die Rollen des Prüfstands gestellt. Die Rollen sind an eine Leistungsbremse und eine Schwungmasse gekoppelt, mit denen die Fahrwiderstände, die auf das Fahrzeug im realen Betrieb wirken, abgebildet werden. Vor und hinter den Katalysatoren des Fahrzeugs wird Abgas abgezweigt und in beheizten Leitungen den Analysegeräten zugeführt.

Für die Zertifikation ist in Europa ein Fahrzyklus nach Abbildung 4.2 vorgeschrieben. Der Fahrzyklus ermöglicht es, reale Fahrzustände unter definierten Randbedingungen reproduzierbar darzustellen. Die resultierenden Abgasemissionen werden dabei anhand der in Tabelle 2.1 angegebenen Grenzwerte eingestuft.

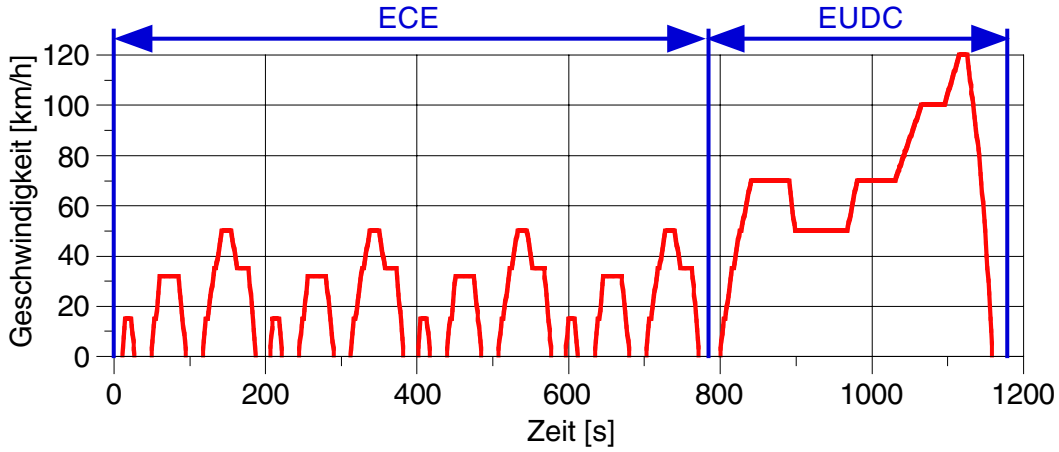


Abbildung 4.2 Geschwindigkeitsprofil des europäischen Fahrzyklus

Der europäische Fahrzyklus (MVEG-Fahrzyklus) besteht aus einem innerstädtischen Teil (ECE) von 780 Sekunden Länge und einem außerstädtischen Teil (EUDC) von 400 Sekunden Länge. Die Gesamtfahrstrecke beträgt 11,007 km. Die maximale Fahrgeschwindigkeit im ersten Teil liegt bei 50 km/h, im zweiten Teil bei 120 km/h.

4.2.3 Motor- und Fahrzeugdaten

Für die Motoruntersuchungen kamen zwei verschiedene Versuchsträger zum Einsatz. Voruntersuchungen wurden an einem direkteinspritzenden Dieselmotor der Firma DaimlerChrysler durchgeführt. Der Systemtest erfolgte an einem Dieselmotor der Firma Audi. Die wesentlichen

Motordaten sind in Tabelle 4.1 dargestellt:

Hersteller	**DaimlerChrysler**	**Audi**
Motortyp	OM611	V6 TDI RSH A8
Motorbauart	4-Zyl.-Reihenmotor	6-Zyl.-V-Motor
Hub [mm]	88,34	86,4
Bohrung [mm]	88	78,3
Hubraum [cm^3]	2149	2496
max. Leistung [kW] bei Drehzahl [min^{-1}]	105 4200	132 4600
max. Drehmoment [Nm] bei Drehzahl [min^{-1}]	315 1800-2600	370 1500-2500
Verdichtungsverhältnis	20	18,5
Besonderheiten	Common-Rail gekühlte AGR VTG-Lader Einlasskanalabschaltung	gekühlte AGR VTG-Lader

Tabelle 4.1 : Technische Daten der eingesetzten Versuchsmotoren

Zur Durchführung von dynamischen Fahrzyklen mit dem Motor V6 TDI RSH A8 wurde in der Prüfstandssteuerung des Motorprüfstands ein Fahrwiderstandsmodell eines Audi A8 hinterlegt. Darüber hinaus wurde das entwickelte Gesamtsystem in ein von der Firma Audi zur Verfügung gestelltes Fahrzeug gleichen Typs eingebaut und auf dem Rollenprüfstand sowie im realen Straßenbetrieb erprobt. In Tabelle 4.2 sind die wichtigsten Parameter des Fahrzeugs aufgeführt. Es ist anzumerken, dass das Fahrzeug ein Automatikgetriebe besitzt. Die Getriebeübersetzung bezieht sich auf die Prüfstandsapplikation und weicht von der des Fahrzeugs ab.

Fahrzeugtyp	**Audi A8**
Leergewicht [kg]	1825
Schwungmassenklasse [lb]	4250
Luftwiderstandsbeiwert [-]	0,29
Stirnfläche [m^2]	2,25
Getriebeübersetzung [-]	3,875/2,188/1,417/0,967/ 0,730/0,600
Achsübersetzung [-]	3,750
Rollradius [m]	0,325

Tabelle 4.2 : Fahrzeugdaten

4.2.4 Abgasanlage

Die Oxidationsvor- und SCR-Katalysatoren wurden von der Firma Umicore zur Verfügung gestellt. Die eingesetzte Katalysatorkonfiguration am dynamischen Motorprüfstand und im Fahrzeug kann Tabelle 4.3 entnommen werden.

	dynamischer Prüfstand	**Fahrzeug**
Vorkatalysator	Serienvorkat + 2 Stk. ADC-HX 10 90x90 mm 400 cpsi Keramikträger	Serienvorkat + 2 Stk. ADC-HX 10 90x90 mm 400 cpsi Keramikträger
SCR-Katalysator	S11 5,66x6,0 in 400 cpsi Keramikträger	HPSC_200 5,66x3 in +5,66x6 in 400 cpsi Keramikträger

Tabelle 4.3 : Katalysatorkonfigurationen

Der Serienvorkatalysator befindet sich unmittelbar hinter der Turbine des Abgasturboladers. Bei der Prüfstandskonfiguration sind die zwei zusätzlichen Oxidationsvorkatalysatoren 0,15 m hinter dem Serienvorkatalysator angeordnet. Der SCR-Katalysator befindet sich weitere 1,1 m stromabwärts. Im Fahrzeug wurden die zusätzlichen Oxidationskatalysatoren wegen des begrenzten Bauraums hinter der Turbine in einem Abstand von etwa 0,3 m hinter dem Serienvorkatalysator platziert. Der SCR-Katalysator nimmt die Position des Serienkatalysators im Unterbodenbereich des Fahrzeugs ein.

5 Simulationsmodell des SCR-Katalysators

Das SCR-Katalysatorsystem besteht aus den Komponenten Oxidationsvorkatalysator und SCR-Katalysator. Der NO_x-Umsatz am SCR-Katalysator wird im Wesentlichen durch die Größen Katalysatortemperatur, Raumgeschwindigkeit, Reduktionsmittelangebot und NO_2-Anteil beeinflusst. Das Temperaturkollektiv in Betriebszyklen am SCR-Katalysator und Oxidationskatalysator ist durch die Positionierung der Komponenten im Abgasstrang bestimmt. Die Position nimmt daher indirekt Einfluss auf den NO_x-Umsatz und die NO_2-Bildung. Die Größe der Katalysatoren beeinflusst den Zeitraum, in dem Stickoxidmoleküle und Aktivkomponente in Kontakt treten können. Durch die Positionierung und Dimensionierung der Katalysatoren ist somit ein Rahmen für die erzielbare NO_x-Konvertierungsrate gesteckt. Dieses Umsatzpotenzial ist durch eine geeignete Dosierung des Reduktionsmittels zu erschließen.

Ziel beim Betrieb des SCR-Katalysators ist eine größtmögliche NO_x-Konvertierung. Gleichzeitig muss verhindert werden, dass Ammoniak aus dem Katalysator entweicht und für die Stickoxidreduktion verloren geht. Entsprechend dem in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Reaktionsmechanismus adsorbiert Ammoniak zunächst an den Aktivzentren des Katalysators, bevor es an der SCR-Reaktion teilnimmt. Die Höhe des NO_x-Umsatzes ist auf charakteristische Weise mit der NH_3-Beladung des SCR-Katalysators gekoppelt. Die zugeführte Reduktionsmittelmenge beeinflusst zusammen mit dem durch Reaktionen bedingten Verbrauch das NH_3-Beladungsprofil im Katalysator. Optimale NO_x-Konvertierung wird erreicht, wenn der Reaktionspartner Ammoniak in ausreichendem Maße an den Aktivzentren zur Verfügung steht. Aufgrund wechselnder Betriebsbedingungen kann es bei nicht angepasster Dosierung grundsätzlich dazu kommen, dass der SCR-Katalysator überladen wird und Ammoniak aus dem SCR-Katalysator austritt. Von besonderer Bedeutung ist daher die Kenntnis des aktuellen Beladungszustandes des Katalysators. Insbesondere ist zu klären, in welcher Form NO_x-Umsatz, NH_3-Beladung und NH_3-Schlupf voneinander abhängen.

Durch Messung der Abgaskonzentrationen vor und hinter dem Katalysator werden grundlegende Aussagen über sein NO_x-Konvertierungsverhalten getroffen. Unter stationären Betriebsbedingungen ist das Katalysatorverhalten hinreichend charakterisiert, wenn der erzielte NO_x-Umsatz in Verbindung mit dem Feedverhältnis, der Temperatur am Katalysator und einer die Katalysatorbelastung beschreibenden Größe, beispielsweise der Raumgeschwindigkeit, bewertet wird. Um im Rahmen einer Betriebsstrategie optimalen NO_x-Umsatz bei minimalem NH_3-Schlupf zu erreichen, muss lediglich das Feedverhältnis an den erzielten Umsatz angepasst werden. Konzentrations- und Beladungsprofile im Katalysator sind konstant und brauchen nicht bekannt zu sein.

Typisch für den Fahrzeugbetrieb sind schnelle Wechsel des Motorbetriebspunktes. Infolgedessen variieren Abgasmassenstrom, -zusammensetzung und die Temperatur. Im SCR-Katalysator ändern sich lokal die Randbedingungen für die ablaufenden Reaktionen und weichen von den stationären Verhältnissen stark ab. Betriebsgrößen im Inneren des Katalysators, wie z. B. die Ammoniakkonzentration, sind einer Messung am Motorprüfstand nicht zugänglich. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher ein mathematisches Modell des SCR-Katalysators erstellt. Das Modell ermöglicht es, die Auswirkungen von instationären Veränderungen der Abgasparameter auf das Speicher- und Konvertierungsverhalten des Katalysators zu diskutieren.

Im folgenden Abschnitt werden die mathematischen Ansätze beschrieben und das Modell anhand von Messdaten validiert. Im Weiteren wird mit Hilfe des Modells der Zusammenhang zwischen der NH_3-Beladung des SCR-Katalysators, der NO_x-Konvertierung und dem NH_3-Schlupf diskutiert. Die Bewertung erfolgt anhand der berechneten Konzentrationsprofile im Inneren des Katalysators. Es werden kritische Betriebszustände identifiziert, bei denen es zu NH_3-Schlupf kommen kann. Maßnahmen zu dessen Vermeidung werden aufgezeigt. Abschließend

werden anhand einer Parametervariation auf Basis des eingesetzten Katalysatorsystems Optimierungspotentiale aufgezeigt sowie Grenzen für die Reduktionsmitteldosierung und den NO_x-Umsatz beschrieben, die sich aus dem NH_3-Speicherverhalten des Katalysators ergeben.

5.1 Modellbildung

Wie in Abschnitt 3.2.1 erläutert, setzt sich der Vorgang der heterogenen Katalyse am monolithischen Wabenkatalysator aus einer Reihe von physikalischen und chemischen Teilschritten zusammen. Dies sind, neben der chemischen Reaktion, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge sowie der Stoff- und Wärmetransport. Zur geschlossenen Beschreibung der Mechanismen im Katalysator sind grundsätzlich die folgenden Erhaltungsgleichungen zu lösen:

- Massenerhaltung
- Impulsbilanz
- Energiebilanz
- Stoffbilanz

Unter Beachtung der physikalischen Gesetzmäßigkeiten für die genannten Teilschritte, Beschreibung sämtlicher Elementarreaktionen und Einbeziehung der Stoffwerte, ließe sich - im allgemeinsten Fall einer dreidimensionalen Modellbildung für die Gasphase, den Washcoat und das Substrat - ein Temperatur-, Geschwindigkeits- und Stoffkonzentrationsfeld für den gesamten Katalysator berechnen. Die numerische Auswertung der Gleichungen erfordert allerdings einen erheblichen Rechenaufwand, der gegenwärtig nicht wirtschaftlich darstellbar ist. Beides zwingt zu starken Vereinfachungen bei der Modellbildung. Davon abgesehen zeigt sich, dass sich die Beschreibung auf einige dominierende Phänomene reduzieren lässt, mit denen die zu diskutierenden Vorgänge hinreichend beschrieben werden können. Der Komplexitätsgrad des zu erstellenden Modells wird daher an der beschriebenen Zielsetzung orientiert.

5.1.1 Kinetik chemischer Reaktionen und chemisches Gleichgewicht

Der Verlauf einer chemischen Reaktion kann charakterisiert werden durch die Art und Weise, mit der sich die Teilchenzahl der chemischen Komponenten im betrachteten Reaktionsgemisch verändert. Ausgehend von einer allgemeinen Reaktion

$$|\nu_A| A + |\nu_B| B \leftrightarrow |\nu_X| X + |\nu_Y| Y \qquad \text{Gleichung 5.1}$$

lässt sich über die zeitliche Änderung der einzelnen Konzentrationen c_i ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit r herleiten:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} \qquad \text{Gleichung 5.2}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann dabei aus der Konzentrationsänderung eines Ausgangsstoffes aber auch der eines Reaktionsproduktes bestimmt werden. Sie ist eine Funktion verschiedener Variablen. Die wichtigsten sind:

- die Konzentration der Reaktionsteilnehmer
- die Konzentration weiterer, in der Reaktion nicht auftretender Stoffe (Katalysatoren, Inhibitoren)
- die Temperatur und der Druck des Stoffgemisches

- die Größe der Grenzfläche bei heterogenen Systemen

Sind alle an dem Reaktionsmechanismus beteiligten Faktoren bekannt, so kann ein Zeitgesetz formuliert werden. Für einfache Elementarreaktionen in der Gasphase existieren mit der Stoßtheorie und der Theorie des Übergangszustandes (vgl. z. B. [81]) zwei Modellvorstellungen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Teilchenbewegung und molekulare Wechselwirkungen zurückführen. Im Falle, dass zwei Moleküle in einem Schritt und ungehindert miteinander reagieren, ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Produkt aus den Konzentrationen der Reaktionspartner.

$$r = K(T)c_A c_B \qquad \text{Gleichung 5.3}$$

Heterogen katalysierte Reaktionen setzen sich meist aus mehreren Elementarreaktionen zusammen. Vielfach ist der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus nicht bekannt. Für die Gesamtreaktion ergeben sich oft komplizierte Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der einzelnen Komponenten. Die Zeitgesetze werden dann häufig näherungsweise in Form eines Potenzansatzes formuliert:

$$r = K(T)c_A^a c_B^b \ldots \qquad \text{Gleichung 5.4}$$

Darin ist c_i die Konzentration der jeweiligen Komponente. Der Koeffizient K(T) wird als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet. Von Arrhenius wurde folgender Zusammenhang eingeführt:

$$K(T) = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \qquad \text{Gleichung 5.5}$$

Die Größe E_A wird als Arrheniussche Aktivierungsenergie bezeichnet und hängt sehr stark von der bei der Reaktion zu überwindenden Energiebarriere ab. Sie ist die minimale Energiemenge, die den reagierenden Molekülen zugeführt werden muss, um die chemische Reaktion zu ermöglichen. Der Anteil der Moleküle, die eine kinetische Energie besitzen, die größer oder gleich der erforderlichen Aktivierungsenergie ist, ergibt sich nach der Bolzmann-Statistik und ist proportional $\exp(-E_A/RT)$. Der Faktor A gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der Moleküle, die den geforderten Energiebetrag besitzen, auch tatsächlich reagieren. Die durch die Katalyse bedingte Beschleunigung der Reaktionen im Vergleich zur homogenen Gasphasenreaktion kommt in einer Senkung der Aktivierungsenergie oder einer Steigerung des Wahrscheinlichkeitsfaktors zum Ausdruck. Für heterogene katalytische Reaktionen wird der Wahrscheinlichkeitsfaktor durch die Bildungsentropie des aktivierten Komplexes ΔS und die Zahl der aktiven Stellen je Flächeneinheit des Katalysators bestimmt. In den meisten Fällen kann er nicht rechnerisch abgeschätzt werden und wird daher aus Messungen ermittelt.

Bei der Beschreibung heterogen katalysierter Reaktionen werden neben der eigentlichen Reaktion auch die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an der katalytischen Oberfläche mit Hilfe des Arrheniusschen Zeitgesetzes abgebildet. Die Adsorptionsgeschwindigkeit hängt dann von der Anzahl der auf die Oberfläche treffenden Moleküle B ab und von der Wahrscheinlichkeit $f(\Theta)$, mit der das Molekül eine freie Adsorptionsstelle trifft. Zusätzlich ist ein so genannter Kon-

densationskoeffizient k zu berücksichtigen:

$$r_{ads} = k e^{\frac{-E_{ads}}{RT}} B f(\Theta) \qquad \text{Gleichung 5.6}$$

Verläuft die chemische Reaktion nicht vollständig, so stellt sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen den Produkten und Edukten ein. Die chemische Reaktion kommt allerdings nicht zum Stillstand, sondern Hin- und Rückreaktion laufen parallel ab, wobei deren Geschwindigkeiten im Gleichgewicht den gleichen Wert annehmen:

$$r_1 - r_{-1} = K_1 c_A^a c_B^b - K_{-1} c_X^x c_Y^y = 0 \qquad \text{Gleichung 5.7}$$

Daraus folgt für das chemische Gleichgewicht:

$$\frac{c_X^{\nu_X} c_Y^{\nu_Y}}{c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}} = \frac{K_1}{K_{-1}} = K_G \qquad \text{Gleichung 5.8}$$

Die Konstante K_G wird als Gleichgewichtskonstante bezeichnet. Die Lage des Gleichgewichts ist thermodynamisch begründet und hängt stark von den gewählten Randbedingungen ab. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges verschiebt sich die Lage des chemischen Gleichgewichts eines im Gleichgewicht befindlichen Systems bei Änderung der äußeren Randbedingungen dahingehend, dass der einwirkende Zwang vermindert wird. So bewirkt beispielsweise eine Erhöhung der Konzentration eines Eduktes die Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Reaktionsprodukte.

5.1.2 Stoff- und Wärmetransport

Ein Teilschritt bei der heterogenen katalytischen Reaktion besteht im Heranführen der Reaktionspartner an die aktive Oberfläche. Für den Fall des monolithischen Wabenkatalysators bedeutet dies, dass Moleküle aus dem Stoffstrom quer zur Strömungsrichtung an die Kanalwand diffundieren und sich von dort durch die Poren des Washcoats zu den aktiven Zentren an der inneren Oberfläche bewegen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird neben der Aktivierungsenergie und dem Wahrscheinlichkeitsfaktor auch durch die Konzentration der Reaktanden bestimmt. Somit kann der Reaktionsprozess durch unzureichende Zufuhr der Reaktionspartner begrenzt sein.

Die Geschwindigkeit des Stofftransports im ruhenden Stoffgemisch wird durch das Ficksche Gesetz beschrieben:

$$j = -D_M \frac{dc}{dx} \qquad \text{Gleichung 5.9}$$

Die Diffusionsstromdichte j einer Komponente ist proportional dem Konzentrationsgradienten in der betrachteten Raumrichtung. Der Proportionalitätsfaktor D_M wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet. Seine Größe wird sowohl durch seine Eigenschaften als auch durch die des umgebenden Stoffgemisches beeinflusst. Sofern die Konzentration der Komponente im

Stoffgemisch gering ist, kann der Vorgang auf die Betrachtung eines Zweistoffgemisches zurückgeführt werden. Der Diffusionskoeffizient hängt von der mittleren freien Weglänge der Moleküle ab. Im freien Medium wird sie durch Stoßvorgänge zwischen Molekülen begrenzt. Bei - gemessen an der freien Weglänge - engen Querschnitten wird die Größe der Diffusionskoeffizienten durch den Zusammenstoß der Moleküle mit den Wandungen verändert. Für die Porendiffusion wurde von Knudsen ein modifizierter Diffusionskoeffizient D_K abgeleitet, der dem Porendurchmesser proportional ist. Im Übergangsbereich zwischen weiten und engen Querschnitten werden unterschiedliche Näherungsgleichungen eingesetzt. Zum Teil tragen diese auch der charakteristischen Größenverteilung der Poren im Washcoat Rechnung.

Im freien Stoffstrom ist die Molekulardiffusion durch einen konvektiven Stofftransport überlagert, der zu einem Konzentrationsausgleich im Kern der Strömung führt. Nach der Grenzschichttheorie nimmt die Geschwindigkeit des strömenden Mediums zur Wand hin bis auf Null ab. Deshalb wird der Stofftransport in der Nähe der Oberfläche maßgeblich durch die Molekulardiffusion bestimmt. Um den an die feste Oberfläche diffundierenden Stoffstrom zu bestimmen, ist die Gleichung der konvektiven Diffusion mit den an der Oberfläche gegebenen Randbedingungen zu lösen. Für laminare Strömung eines Zweistoffgemisches und bei Berücksichtigung von Konzentrationsänderung durch chemische Reaktionen lautet sie:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \overbrace{\vec{u} \cdot \nabla c}^{Konvektion} = \overbrace{D_M \nabla^2 c}^{Diffusion} + \overbrace{\sum_i r_i(\vartheta, \vec{x}, t)}^{Reaktion} \qquad \text{Gleichung 5.10}$$

Der an der Wand auftretende Diffusionstrom hängt somit in komplizierter Weise sowohl vom Konzentrations- als auch vom Geschwindigkeitsfeld im Fluid ab, zu dessen Bestimmung die Gleichungen der Hydrodynamik zu lösen sind. Das Geschwindigkeitsfeld ergibt sich als Lösung der Impuls- und Kräftebilanz des strömenden Mediums. Unter der Annahme eines inkompressiblen, Newtonschen Fluids mit konstanter Viskosität wird es durch die Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \frac{1}{2} grad\vec{u} - \vec{u} \times rot\vec{u} - \frac{\vec{K}}{m} - \frac{1}{\rho} grad\, p + \nu rotrot\vec{u} \qquad \text{Gleichung 5.11}$$

Zur Vereinfachung wird häufig die Bestimmung des Stofftransports in Richtung der Kanalwand formal auf die Gleichung

$$j = \beta(c_\infty - c_o) \qquad \text{Gleichung 5.12}$$

zurückgeführt. Die Stoffmenge, die pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit diffundiert, hängt von dem so genannten Stoffübergangskoeffizienten β und der Konzentrationsdifferenz zwischen dem Kern des Stoffstroms c_∞ und der Oberfläche c_o ab. Der Stoffübergangskoeffizient kann nur in Sonderfällen auf analytischem Weg bestimmt werden. Üblicherweise werden auf Basis von Experimenten empirische funktionale Abhängigkeiten abgeleitet, die mit Hilfe von dimensionslosen Ähnlichkeitsbeziehungen unabhängig vom Experiment auf den konkreten Anwendungsfall übertragen werden können. Der Stoffübergangskoeffizient berechnet sich dann aus der Gleichung:

$$\beta = Sh\frac{D_M}{d_h} \qquad \text{Gleichung 5.13}$$

Die Sherwoodzahl Sh bildet den Einfluss des Geschwindigkeitsprofils auf das Konzentrationsfeld ab und liefert damit eine Beschreibung der konvektionsbedingten Verstärkung des Konzentrationsgradienten an der Kanalwand. Sie wird mit Hilfe einer charakteristischen Länge an die geometrischen Verhältnisse angepasst. Bei erzwungener Konvektion in geschlossenen Querschnitten ist dies der hydraulische Durchmesser d_h.

Für den Wärmetransport können der Diffusion analoge Beziehungen abgeleitet werden. Die Wärmeleitung in Festkörpern wird durch das Fouriersche Gesetz

$$\dot{\vec{q}} = -\lambda grad\vartheta \qquad \text{Gleichung 5.14}$$

beschrieben, wonach die Wärmestromdichte proportional dem treibenden Temperaturgradienten ist. Die Wärmeleitfähigkeit λ ist eine von Temperatur und Druck abhängige Stoffkonstante. Bei Stoffgemischen hängt sie zusätzlich von deren Zusammensetzung ab. Wärmetransport durch Leitung erfolgt in Festkörpern und in ruhenden Fluiden. Das Temperaturfeld wird dann durch die Wärmeleitgleichung beschrieben, die für inkompressible Stoffe der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität c unter Berücksichtigung von Wärmequellen wiedergegeben ist:

$$\rho c(\vartheta)\frac{\partial\vartheta}{\partial t} = \overbrace{div(\lambda(\vartheta)grad\vartheta)}^{Wärmeleitung} + \overbrace{\dot{w}(\vartheta, \vec{x}, t)}^{Reaktion} \qquad \text{Gleichung 5.15}$$

In bewegten Fluiden wird Wärme zusätzlich durch den Stoffstrom selbst transportiert. Je nachdem, ob die Bewegung durch eine aufgeprägte Geschwindigkeit zustande kommt oder durch Ausgleichserscheinungen infolge von Dichteunterschieden begründet ist, spricht man vom Wärmeübergang bei erzwungener oder freier Konvektion. Gemeint ist hiermit die Überlagerung von Wärmeleitung und Energietransport durch das strömende Fluid. Die Bestimmung des Temperaturfeldes folgt aus der Lösung der Energieerhaltungsbilanz unter Berücksichtigung des Geschwindigkeitsfeldes.

Für technische Anwendungen ist meist der Wärmeübergang zwischen einem strömenden Fluid und einer festen Wand von Bedeutung. Der Wärmestrom in Richtung der Wand an der Grenzfläche zwischen Fluid und Festkörper wird daher analog zu Gleichung 5.12 durch

$$\dot{q} = \alpha(T_\infty - T_o) \qquad \text{Gleichung 5.16}$$

beschrieben, wobei α der Wärmeübergangskoeffizient ist. Für α gilt dabei die Beziehung:

$$\alpha = Nu \cdot \frac{\lambda}{d_h} \qquad \text{Gleichung 5.17}$$

Neben dem Wärmetransport durch Leitung und Konvektion kann dieser auch durch Strahlung erfolgen. Bei Wärmestrahlung übertragen elektromagnetische Wellen die Energie zwischen

Körpern unterschiedlicher Temperatur. Für die Übertragung ist kein Medium erforderlich. Die durch Strahlung abgegebene Wärmestromdichte wird durch das Stefan-Boltzmannsche Gesetz beschrieben:

$$\dot{q} = \varepsilon\sigma T^4 \qquad \text{Gleichung 5.18}$$

Die Strahlungskonstante des schwarzen Körpers σ und der Emissionskoeffizient ε charakterisieren dabei die Eigenschaften des Strahlung emittierenden Materials. Die Temperaturänderung durch Strahlung wird bei der Modellierung katalytischer Vorgänge üblicherweise nicht berücksichtigt, da sie im betrachteten Temperaturbereich von untergeordneter Bedeutung ist. Auf eine nähere Ausführung wird daher an dieser Stelle verzichtet.

5.1.3 Vereinfachungen und Modellansätze

Das erarbeitete Modell dient in erster Linie zur Ergänzung und Interpretation der durch Experimente gewonnenen Erkenntnisse. Mit Hilfe des Modells soll der Einfluss unterschiedlicher Parameter auf das Verhalten des SCR-Katalysators in Betriebszyklen studiert werden. Der Betrachtungszeitraum erstreckt sich typischerweise über mehrere Minuten. Um den Rechenaufwand in vertretbaren Grenzen zu halten, wurde daher bei der mathematischen Umsetzung eine starke Vereinfachung angestrebt. Der Modellbildung liegen folgende Annahmen zu Grunde:

- Für die Beschreibung der Vorgänge im SCR-Katalysator werden nur die wichtigsten Phänomene berücksichtigt: Adsorption von NH_3, Reduktion von NO und NO_2 mit NH_3, Oxidation von NH_3 mit O_2 sowie Stoff- und Wärmeübergang zwischen Gasstrom und Kanalwand.
- Die Bilanzierung der Stoffkonzentration und der Wärme erfolgt für die Gasphase und die Katalysatorwand. Hierbei wird die geometrische Ausdehnung des Gasstroms und des Washcoats senkrecht zur Strömungsrichtung nicht berücksichtigt. Es handelt sich somit um einen eindimensionalen Ansatz. Temperaturen und Konzentrationen werden in Abhängigkeit von der Längsachse des Katalysatorkanals berechnet.
- Ungleichförmigkeiten des Gasstroms vor dem Katalysator im Hinblick auf Stoffkonzentration, Geschwindigkeitsprofil und Temperaturverteilung werden nicht berücksichtigt. Der Gasstrom wird als gleichverteilt über alle Kanäle angenommen.
- Unterschiede der Temperaturverteilung zwischen Kern und Randzone des Monolithen werden vernachlässigt.
- Für die Bestimmung des Wärme- und Stoffübergangs wird das Strömungsprofil einer laminaren, hydrodynamisch ausgebildeten Strömung bei quadratischem Strömungsquerschnitt zu Grunde gelegt. Der Einfluss des hydrodynamischen Anlaufs im Kanaleintritt wird nicht betrachtet.
- Die Transportlimitierung der Reaktanden in tiefere Schichten des Washcoats wird nicht abgebildet.
- Bei der Modellierung der Katalysatortemperatur werden für Washcoat und Substrat gleiche Stoffwerte zu Grunde gelegt.
- Die SCR-Reaktion läuft nach einem Eley-Rideal-Mechanismus ab, d. h. NH_3 wird an den aktiven Zentren des Katalysators angelagert und bildet einen aktivierten Komplex. NO beziehungsweise NO_2 reagieren aus der Gasphase mit dem adsorbierten NH_3.
- Der SCR-Reaktionsmechanismus wird auf die Beschreibung maßgeblicher Bruttoreaktionen zurückgeführt.
- Homogene Gasphasenreaktionen werden vernachlässigt.

- Das chemische Gleichgewicht der SCR-Reaktionen liegt im für die Anwendung relevanten Temperaturbereich auf der Produktseite. Bei der NH_3-Adsorption wird das Gleichgewicht zwischen Gasphasenkonzentration und adsorbierter Spezies berücksichtigt.
- Die betriebspunktabhängige Schwankung der Abgaszusammensetzung, insbesondere des Wasser-, Partikel- und Kohlenwasserstoffanteils hat keinen Einfluss auf die SCR-Reaktionskinetik.
- Sauerstoff ist zu jeder Zeit im Überschuss vorhanden. Die Änderung der Konzentration beeinflusst nicht die Kinetik. Die Limitierung der Reoxidation der aktiven Zentren durch molekularen Sauerstoff ist somit nur von der Temperatur abhängig.

Adsorption von NH_3

Im Falle des SCR-Katalysators wird das Ammoniak adsorbiert, ohne zu dissoziieren. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül einen freien Adsorptionsplatz trifft, ist dann gegeben durch den freien Oberflächenanteil:

$$f(\Theta) = 1 - \Theta_{NH_3,\,ads} \qquad \text{Gleichung 5.19}$$

Die Anzahl der auftreffenden Moleküle ist proportional der NH_3-Konzentration in der Gasphase des Washcoats. Der Adsorptionsvorgang ist damit beschrieben durch:

$$NH_3 + \Gamma \rightarrow NH_{3,\,ads} \qquad \text{Gleichung 5.20}$$

$$r_{NH_3,ads} = k_{NH_3,\,ads} \cdot e^{\left(\frac{-E_{NH_3,\,ads}}{RT}\right)} \cdot c_{NH_3,\,ads} \cdot (1 - \Theta_{NH_3,\,ads}) \qquad \text{Gleichung 5.21}$$

Dabei bezeichnet Γ einen freien Adsorptionsplatz. Das Gleichgewicht des Vorgangs liegt nicht vollständig auf der Produktseite. Dem Adsorptionsvorgang ist eine Desorption überlagert. Die Desorptionsrate ist proportional der Oberflächenbelegung mit NH_3:

$$NH_{3,\,ads} \rightarrow \Gamma + NH_3 \qquad \text{Gleichung 5.22}$$

$$r_{NH_3,des} = k_{NH_3,\,des} \cdot e^{\left(\frac{-E_{NH_3,\,des}}{RT}\right)} \cdot \Theta_{NH_3,\,ads} \qquad \text{Gleichung 5.23}$$

Untersuchungen von Schneider et. al. [104] weisen darauf hin, dass Ammoniak sowohl an Lewis- als auch Brönsted-Zentren adsorbiert wird. Anhand von TPD-Experimenten (TPD = Temperatur-Programmierte-Desorption) wird deutlich, dass Ammoniak mit unterschiedlicher Energie gebunden ist. Die Aktivierungsenergie ist in guter Näherung linear abhängig von der Oberflächenbelegung (vgl. Abschnitt 5.2.1).

$$E_{NH_3,\,des} = E_{NH_3,\,des,\,0} \cdot (1 - (a \cdot \Theta_{NH_3,\,ads})) \qquad \text{Gleichung 5.24}$$

SCR-Reaktionen

Die SCR-Reaktion wird als Überlagerung von drei Reaktionspfaden abgebildet. Liegt im Abgas nur NO vor, so verläuft die Katalyse praktisch ausschließlich über den Reaktionsweg nach Gleichung 5.25. NO und NH_3 reagieren im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 zu molekularem Stickstoff und Wasser. An der Adsorptionsstelle verbleibt ein Wasserstoffatom, welches mit dem überschüssigen Sauerstoff des Abgases umgesetzt wird:

$$4NH_{3,\,ads} + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \qquad \text{Gleichung 5.25}$$

Geschwindigkeitsbestimmend für die SCR-Reaktion mit NO ist die Reoxidation der aktiven Zentren. Formal ist die Reaktionsrate von der Sauerstoffkonzentration abhängig. Koebel et. al. [16] zeigen jedoch, dass sich die Kinetik bei typischen Sauerstoffkonzentrationen des dieselmotorischen Abgases kaum verändert. Die Reaktionsrate wird somit nur von der NO-Konzentration und von der NH_3-Oberflächenbelegung Θ^{akt} der katalytisch aktiven Adsorptionszentren beeinflusst:

$$r_{NO,red} = k_{NO,red} \cdot e^{\left(\frac{-E_{NO,red}}{RT}\right)} \cdot c_{NO,\,w} \cdot \Theta^{akt}{}_{NH_3,ads} \qquad \text{Gleichung 5.26}$$

Es wird beobachtet, dass sich die Reaktionsordnung der SCR-Reaktion mit zunehmender NH_3-Beladung verringert, bevor der Katalysator sein Beladungsmaximum erreicht (vgl. Abschnitt 5.2.3). Offenbar weisen nicht alle Adsorptionszentren die gleiche Aktivität bezüglich der SCR-Reaktion auf. Von Lietti et. al. [117] wird für das beschriebene Verhalten die Beziehung

$$\Theta^{akt}{}_{NH_3,ads} = \Theta^{\circ}{}_{NH_{3,\,ads}} \left(1 - e^{\left(-\frac{\Theta_{NH_3,ads}}{\Theta^{\circ}{}_{NH_3,ads}}\right)} \right) \qquad \text{Gleichung 5.27}$$

für die Oberflächenbelegung katalytisch aktiver NH_3-Adsorptionszentren abgeleitet. Θ° korrespondiert dabei mit der Oberflächenkonzentration der Vanadium-Gruppen im Katalysator (vgl. Abschnitt 3.3.1). Der Ansatz wird im Modell für das gesamte Reaktionsnetzwerk verwendet.

Bei Anwesenheit von NO_2 wird die Reoxidation der aktiven Zentren beschleunigt. Zur Ableitung des Zeitgesetzes aus dem Reaktionsmechanismus werden folgende Überlegungen angestellt: Jedes NO_2-Molekül reoxidiert zwei Aktivzentren unter Bildung von NO. Im zeitlichen Mittel kommt die reakionsbeschleunigende Wirkung für das entstandene NO-Molekül und stets ein weiteres NO-Molekül zum Tragen. Mit steigendem NO_2-Anteil nimmt die Reaktionsrate zu. Wenn hingegen kein NO vorhanden ist, liegen keine zu reoxidierenden Zentren vor. Die Reaktion kommt auf diesem Reaktionspfad wieder zum Erliegen. Die Häufigkeit, mit der zu reoxidierende Zentren entstehen, ist proportional der NO-Konzentration. Gleichzeitig sinkt bei gegebener NO_x-Konzentration mit steigender NO-Konzentration der NO_2-Anteil und damit die Wahrscheinlichkeit, dass die SCR-Reaktion durch NO_2 beschleunigt wird. Im Modell wird dies durch den Ansatz nach Gleichung 5.29 berücksichtigt.

$$2NH_{3,\,ads} + NO + NO_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \qquad \text{Gleichung 5.28}$$

$$r_{NO_x,red} = k_{NO_x,red} \cdot e^{\left(\frac{-E_{NO_x,red}}{RT}\right)} c_{NO,w} \cdot \frac{c_{NO_2,w}}{c_{NO,w} + c_{NO_2,w}} \cdot \Theta^{akt}_{NH_3,ads} \quad \text{Gleichung 5.29}$$

Darüber hinaus reagiert NO_2 nach einer 4:3-Stöchiometrie direkt mit Ammoniak. Die Verschiebung der Stöchiometrie ist darauf zurückzuführen, dass Ammoniak durch überschüssigen atomaren Sauerstoff direkt oxidiert werden kann:

$$8NH_{3,ads} + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O \quad \text{Gleichung 5.30}$$

$$r_{NO_2,red} = k_{NO_2,red} \cdot e^{\left(\frac{-E_{NO_2,red}}{RT}\right)} \cdot c_{NO_2,w} \cdot \Theta^{akt}_{NH_3,ads} \quad \text{Gleichung 5.31}$$

Bei Temperaturen unter 200°C und hohem NO_2-Überschuss kann im SCR-Katalysator Ammoniumnitrat entstehen. Dieses wird eingelagert und bei höheren Temperaturen entweder zu N_2O oder N_2 zersetzt (vgl. Abschnitt 3.3.1). Der Beitrag zum NO_x-Umsatz kann allerdings vernachlässigt werden [1].

Oxidation von NH_3

Bei hohen Temperaturen wird Ammoniak direkt oxidiert. Dabei entsteht in erster Linie N_2 aber auch NO und N_2O. Der Verbrauch von Ammoniak wird im Modell durch die nachfolgenden Gleichungen berücksichtigt.

$$4NH_{3,ads} + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O \quad \text{Gleichung 5.32}$$

$$r_{NH_3,ox,NO} = k_{NH_3,ox,NO} \cdot e^{\left(\frac{-E_{NH_3,ox,NO}}{RT}\right)} \cdot \Theta^{akt}_{NH_3,ads} \quad \text{Gleichung 5.33}$$

$$4NH_{3,ads} + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O \quad \text{Gleichung 5.34}$$

$$r_{NH_3,ox,N_2} = k_{NH_3,ox,N_2} \cdot e^{\left(\frac{-E_{NH_3,ox,N_2}}{RT}\right)} \cdot \Theta^{akt}_{NH_3,ads} \quad \text{Gleichung 5.35}$$

$$4NH_{3,ads} + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O \quad \text{Gleichung 5.36}$$

$$r_{NH_3,ox,N_2O} = k_{NH_3,ox,N_2O} \cdot e^{\left(\frac{-E_{NH_3,ox,N_2O}}{RT}\right)} \cdot \Theta^{akt}_{NH_3,ads} \quad \text{Gleichung 5.37}$$

Stoffbilanz

Die Stoffbilanz wird allgemein durch Gleichung 5.10 beschrieben. In kartesischen Koordinaten lautet sie:

$$\frac{\partial c_{i,g}}{\partial t} + \left(u_x \frac{\partial c_{i,g}}{\partial x} + u_y \frac{\partial c_{i,g}}{\partial y} + u_z \frac{\partial c_{i,g}}{\partial z}\right) = D_{M,i}\left(\frac{\partial^2 c_{i,g}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{i,g}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_{i,g}}{\partial z^2}\right) + \sum_i r_i \quad \text{Gleichung 5.38}$$

Unter der Maßgabe, dass im Gasstrom in Strömungsrichtung (z-Koordinate) praktisch nur konvektiver Stofftransport und orthogonal zur Wand (x-Koordinate) in ihrer Nähe nur Stofftransport per Diffusion herrscht, dass keine Gasphasenreaktionen auftreten und unter Vernachlässigung des instationären Terms kann die Gleichung vereinfacht werden. Die Annahme quasistationärer Verhältnisse ist zulässig, wenn davon ausgegangen werden kann, dass das Gasvolumen in einem betrachteten Zeitschritt vollständig ausgetauscht wird:

$$u_z \frac{\partial c_{i,g}}{\partial z} = D_{M,i} \frac{\partial^2 c_{i,g}}{\partial x^2} \qquad \text{Gleichung 5.39}$$

Gleichung 5.39 wird mit Gleichung 5.9 zu:

$$u_z \frac{\partial c_{i,g}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(-j_i) \qquad \text{Gleichung 5.40}$$

Der Diffusionsterm kann mit Hilfe des konvektiven Stoffübergangs ausgedrückt werden. Es gilt nach dem Satz von Gauß, dass die diffusionsbedingte Änderung des Stoffstroms im gesamten Volumenelement in Richtung der Katalysatorwand gleich dem Stoffstrom ist, der durch die Grenzfläche zwischen Gasstrom und Wand tritt:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial x}(-j_i)\,dV = \int_a (-j_i)\,dA \qquad \text{Gleichung 5.41}$$

mit:

$$dV = (l_k^{\,2})\,dz \qquad \text{Gleichung 5.42}$$

für quadratischen Kanalquerschnitt und

$$dA = (4 l_k)\,dz \qquad \text{Gleichung 5.43}$$

schreibt sich Gleichung 5.41 wie folgt:

$$\int_z \frac{\partial}{\partial x}(-j_i l_k^{\,2})\,dz = \int_z (-j_i 4 l_k)\,dz \qquad \text{Gleichung 5.44}$$

Damit gilt:

$$\frac{\partial}{\partial x}(-j_i) = -\frac{4 j_i}{l_k} = -\beta_i \frac{4}{l_k}(c_{i,g} - c_{i,w}) \qquad \text{Gleichung 5.45}$$

Die Stoffbilanzgleichung für die Komponente i in der Gasphase ist dann:

$$u_z\left(\frac{\partial c_{i,g}}{\partial z}\right) = \beta_i \frac{4}{l_k}(c_{i,w} - c_{i,g}) \qquad \text{Gleichung 5.46}$$

Die Stoffbilanz im Katalysatorwashcoat ergibt sich analog. Das Bilanzvolumen dV beträgt hier:

$$dV \approx (4 l_k d_w) dz \qquad \text{Gleichung 5.47}$$

Unter der Bedingung, dass kein konvektiver Stofftransport und praktisch keine Stoffakkumulation stattfindet, steht der Stoffstrom im Gleichgewicht mit den chemischen Reaktionen:

$$0 = \beta_i \frac{1}{d_w}(c_{i,w} - c_{i,g}) + \sum_i r_i \qquad \text{Gleichung 5.48}$$

Die Diffusion der Komponenten NO, NO_2 und NH_3 im Abgas geschieht nahezu ohne gegenseitige Beeinflussung. Es folgt aus Gleichung 5.46 und 5.48:

$$u_z\left(\frac{\partial c_{NO,g}}{\partial z}\right) = \beta_{NO} \frac{4}{l_k}(c_{NO,w} - c_{NO,g}) \qquad \text{Gleichung 5.49}$$

$$u_z\left(\frac{\partial c_{NO_2,g}}{\partial z}\right) = \beta_{NO_2} \frac{4}{l_k}(c_{NO_2,w} - c_{NO_2,g}) \qquad \text{Gleichung 5.50}$$

$$u_z\left(\frac{\partial c_{NH_3,g}}{\partial z}\right) = \beta_{NH_3} \frac{4}{l_k}(c_{NH_3,w} - c_{NH_3,g}) \qquad \text{Gleichung 5.51}$$

$$0 = \beta_{NO} \frac{1}{d_w}(c_{NO,w} - c_{NO,g}) + r_{NO,red} + \frac{1}{2} r_{NO_x,red} - r_{NO,ox} \qquad \text{Gleichung 5.52}$$

$$0 = \beta_{NO_2} \frac{1}{d_w}(c_{NO_2,w} - c_{NO_2,g}) + \frac{3}{4} r_{NO_2,red} + \frac{1}{2} r_{NO_x,red} \qquad \text{Gleichung 5.53}$$

$$0 = \beta_{NH_3} \frac{1}{d_w}(c_{NH_3,w} - c_{NH_3,g}) + r_{NH_3,ads} - r_{NH_3,des} \qquad \text{Gleichung 5.54}$$

Zusätzlich wird die NH_3-Beladung im Katalysatorwashcoat bilanziert. Die zeitliche Änderung der adsorbierten Ammoniakmenge errechnet sich aus:

$$n_w \cdot \frac{\partial \Theta_{NH_3,ads}}{\partial t} = r_{NH_3,ads} - r_{NH_3,des} - r_{NO,red} - r_{NO_x,red} - r_{NO_2,red} - r_{NH_3,ox,NO} - r_{NH_3,ox,N_2} - r_{NH_3,ox,N_2O} \qquad \text{Gleichung 5.55}$$

Der Parameter n_w gibt die Anzahl der NH_3-Adsorptionszentren an.

Wärmebilanz

Durch Analogiebetrachtungen zwischen Wärme- und Stofftransport können die Bilanzgleichungen für den Wärmeübergang gewonnen werden. Auf die Herleitung wird an dieser Stelle verzichtet. Die Wärmebilanz in der Gasphase ergibt:

$$u_z \rho_g c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial z} = \alpha_{g-s} \frac{4}{l_k} (T_s - T_g) \qquad \text{Gleichung 5.56}$$

Für die Katalysatorwand der Dicke d_s gilt dann, unter Beachtung der Symmetrie, für die halbe Wandstärke:

$$\rho_s c_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \alpha_{g-s} \frac{2}{d_s} (T_g - T_s) + \frac{\dot{w}}{d_s} \qquad \text{Gleichung 5.57}$$

Der konvektive Wärmestrom in der Gasphase ist aufgrund der geringen Wandstärke deutlich höher als in der Wand. Wärmeleitung in der Wandung des Katalysators in axialer Richtung ist daher von untergeordneter Bedeutung. Die Wand trennt zwei Strömungskanäle. Es wird somit von beiden Seiten Wärme eingetragen. Der Temperaturgradient in der Wand in orthogonaler Richtung ist gering.

Dem Monolithen wird über seine äußere Oberfläche Wärme entzogen. Der Monolith ist von einem Canning aus Stahl umgeben. Dazwischen befindet sich ein Mineralfaserflies zur Fixierung und Wärmedämmung. Im Modell wird der Wärmeentzug als Wärmesenke berücksichtigt. Hierzu wird Gleichung 5.57 zu einer Bilanzgleichung für den gesamten Wabenquerschnitt der differenziellen Länge dz umformuliert:

$$\rho_s c_s dV_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \alpha_{g-s} dA_{s,i} (T_g - T_s) + \underset{\sim}{\dot{w}} dA_{s,a} \qquad \text{Gleichung 5.58}$$

Der über das Flächenelement $dA_{s,a}$ abgeführte Wärmestrom ist dabei gegeben durch die mittlere Wärmestromdichte zwischen Substrat und Canning:

$$\underset{\sim}{\dot{w}} dA_{s,a} \approx -\lambda \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right) dA_{s,a} = -\frac{\lambda_m}{d_m} (T_s - T_c) dA_{s,a} \qquad \text{Gleichung 5.59}$$

Für die Energiebilanz des Canning ist der Wärmeübergang zur umgebenden Luft durch freie Konvektion zu berücksichtigen:

$$\rho_c c_c dV_c \frac{\partial T_c}{\partial t} = \frac{\lambda_m}{d_m} (T_s - T_c) dA_{s,a} + \alpha_{c-l} dA_{c,a} (T_c - T_l) \qquad \text{Gleichung 5.60}$$

Temperaturgradienten werden vernachlässigt, da aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit und der geringen Wandstärke im Canning ein Temperaturausgleich stattfindet.

Die Reaktionswärme der SCR-Reaktion wird nicht berücksichtigt. Bei den fahrzeugtypischen NO_x-Konzentrationen beträgt der Temperaturanstieg über den gesamten Katalysator infolge SCR-Reaktion maximal 5-10 K.

Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten

Der Wärmeübergangskoeffizient α wird mit Hilfe der Nußelt-Zahl ermittelt (Gleichung 5.17). Im Katalysator liegt stets laminare Strömung vor. Für die Strömungsverhältnisse gilt Re < 400 im gesamten Motorbetriebsbereich. Die Nußelt-Zahl für die hydrodynamisch und thermisch voll ausgebildete laminare Strömung kann für unterschiedliche Randbedingungen abgeleitet werden. Für den quadratischen Querschnitt und konstante Wandtemperatur T beziehungsweise konstanten Wärmestrom $\dot{Q}$ beträgt sie nach [91]:

$$Nu_T = 2,976 \qquad \text{Gleichung 5.61}$$

$$Nu_{\dot{Q}} = 3,091 \qquad \text{Gleichung 5.62}$$

Im Bereich des Kanaleintritts ist die Strömung allerdings nicht ausgebildet, was dort zu einem deutlich höheren Wärmeübergang führt. Der Einfluss geht mit zunehmender Kanallänge zurück und nähert sich asymptotisch dem Wert der voll ausgebildeten Strömung. Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Nußelt-Zahl von der Kanallänge wird die Beziehung nach Hawthorn [90] verwendet:

$$Nu_T(z) = 2,976\left(1 + 0,0095\frac{d_h}{z}RePr\right)^{0,45} \qquad \text{Gleichung 5.63}$$

mit:

$$Re = \frac{u_z d_h}{\nu} \qquad \text{Gleichung 5.64}$$

und:

$$Pr = \frac{\nu\rho c_p}{\lambda} \qquad \text{Gleichung 5.65}$$

Der hydraulische Durchmesser des quadratischen Querschnitts entspricht der Kantenlänge l_k des Kanals:

$$d_h = \frac{4(l_k)^2}{4l_k} = l_k \qquad \text{Gleichung 5.66}$$

Für das Abgas werden die Stoffwerte von Luft verwendet. Die Zahlenwerte sind [123] entnommen.

An der Außenseite des Cannings erfolgt der Wärmeübergang durch freie Konvektion. Die Nußelt-Zahl wird nach Churchill und Chu bestimmt [123]:

$$Nu = [0,75 + 0,387((Ra \cdot f(Pr))^{1/6})]^2 \qquad \text{Gleichung 5.67}$$

mit:

$$f(Pr) = \left[1 + \left(\frac{0,559}{Pr}\right)^{9/16}\right]^{-16/9} \qquad \text{Gleichung 5.68}$$

$$Ra = Pr\left(\frac{g(0,5\pi d_{c,a})^3 (T_c - T_l)}{T_l \nu^2}\right) \qquad \text{Gleichung 5.69}$$

Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten

Der Stoffübergang zwischen Gasstrom und Kanalwand ist von der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion im Katalysatorwashcoat abhängig. Die Problemstellung erlaubt daher keine allgemeingültige Ableitung asymptotischer Sherwood-Zahlen für die beiden Grenzfälle konstanter Konzentration bzw. konstanten Stoffstroms. Im Modell wird eine von Tronconi et. al. [92] ermittelte Gleichung verwendet.

$$Sh(z) = Nu_T + 8,827(1000z)^{-0,545} e^{-48,2z} \qquad \text{Gleichung 5.70}$$

In die Berechnung geht die asymptotische Nußelt-Zahl für konstante Wandtemperatur ein. Der Stoffübergangskoeffizient wird nach Gleichung 5.13 berechnet. Die Diffusionskoeffizienten für NO, NO_2 und NH_3 wurden nach Fuller, Schettler und Giddings [123] ermittelt und mit Werten aus [124] auf Plausibilität geprüft:

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left(\frac{M_A + M_B}{M_A M_B}\right)^{1/2} 1,013}{p[(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3}]^2} \qquad \text{Gleichung 5.71}$$

Die Diffusionsvolumina v_i sind in [123] tabelliert.

5.2 Validierung des Modells

Die Bedatung des Modells erfolgte durch Abgleich mit Messungen zur NH_3-Einspeicherung und NO_x-Konvertierung. Die Kinetikparameter wurden durch Fehlerminimierung zwischen Labormessungen und Modellrechnung ermittelt. Die Messdaten für den auf dem Motorprüfstand eingesetzten SCR-Katalysator vom Typ S11 wurden vom Institut für Chemische Technik in Karlsruhe (ICT) zur Verfügung gestellt.

5.2.1 Labormessungen: NH_3-Einspeicherverhalten

In Abbildung 5.1 ist der Adsorptions- und Desorptionsvorgang im zeitlichen Verlauf für eine temperaturprogrammierte Desorption dargestellt. Der Versuchsablauf gliedert sich in drei Pha-

sen: Eine Beladungsphase, bei der das Katalysatorsystem mit NH_3 beaufschlagt wird, eine Spülphase, bei der schwach (=physi-) sorbierte NH_3-Moleküle ausgeschwemmt werden und eine thermisch erzwungene Desorption stärker sorbierter Spezies. Zur Verdeutlichung ist neben dem Verlauf der NH_3-Konzentration nach dem SCR-Katalysator auch der gemittelte Beladungszustand des Katalysators aufgetragen.

Solange der SCR-Katalysator gering beladen ist, wird das gesamte in der Gasphase befindliche Ammoniak adsorbiert. Hinter dem Katalysator wird dann kein NH_3 nachgewiesen. Mit zunehmender Beladung nimmt die Adsorptionsrate ab. Die NH_3-Konzentration am Katalysatoraustritt wächst an. Wenn sich vor und hinter dem Katalysator im Gasstrom die gleiche NH_3-Konzentration einstellt, ist das Adsorptionsvermögen des Katalysators erschöpft. Sobald die NH_3-Zufuhr abgeschaltet wird, desorbiert ein Teil der eingespeicherten Ammoniakmenge sofort wieder. Die Beladung geht zurück. Die NH_3-Konzentration hinter dem SCR-Katalysator sinkt dadurch nur vergleichsweise langsam ab. Mit abnehmender Katalysatorbelegung verlangsamt sich der Desorptionsprozess deutlich, so dass die NH_3-Konzentration hinter dem Katalysator nahezu auf Null zurückgeht. Der verbleibende Teil desorbiert erst in der Ausheizphase, wenn durch Temperaturerhöhung die erforderliche Aktivierungsenergie für den Vorgang bereitgestellt wird.

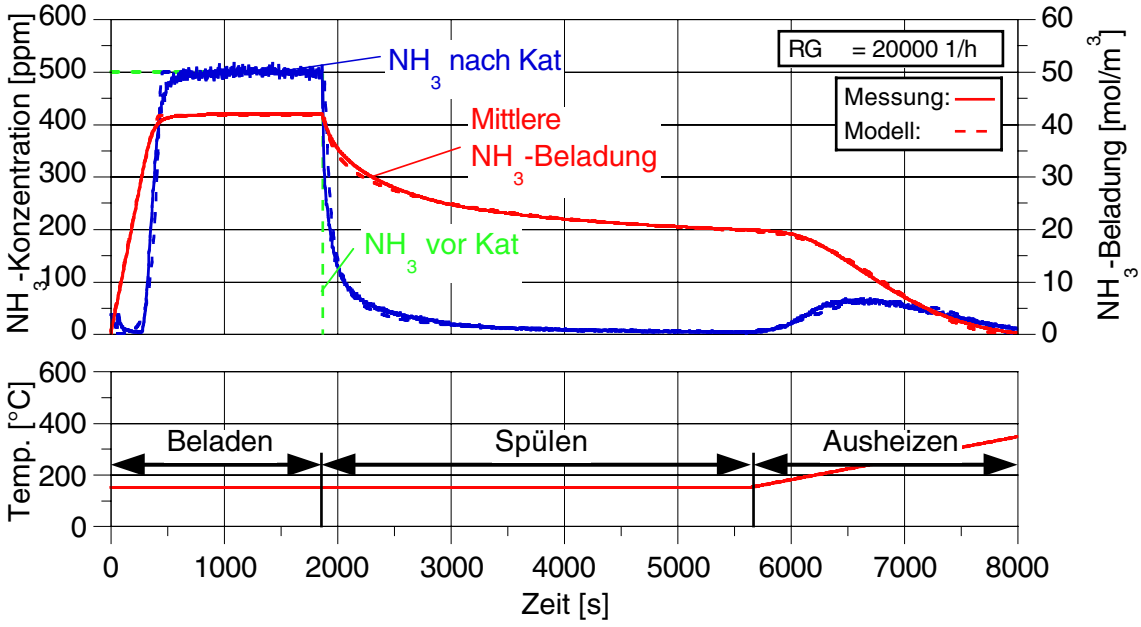


Abbildung 5.1 NH_3-Adsorptions- und Desorptionsverhalten (Messung: ICT Karlsruhe)

Der Vergleich der gemessenen und berechneten Verläufe zeigt, dass die wesentlichen Merkmale des Adsorptions- und Desorptionsprozesses abgebildet werden. Das Beladungsniveau nach erfolgter Einlagerung wird sehr gut wiedergegeben. In der Spülphase treten nur leichte Abweichungen auf. Die Modellrechnung liefert hier zunächst eine geringfügig höhere Desorptionsrate. Die mittlere Beladung nimmt dadurch etwas rascher ab. Messung und Modell nähern sich im weiteren Verlauf allerdings wieder an. Während des Ausheizens steigt die berechnete NH_3-Konzentration etwas flacher an. Dies deutet auf ein im Vergleich zur Messung höheres Adsorptionsvermögen stark sorbierter Spezies bei höheren Temperaturen hin.

Abbildung 5.2 zeigt die NH_3-Gleichgewichtsbeladung bei verschiedenen Temperaturen für eine NH_3-Eingangskonzentration von 500 ppm. Die Darstellung verdeutlicht den starken Rückgang des Ammoniakspeichervermögens mit steigender Temperatur. Auch hier wird eine hinreichende Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung erzielt.

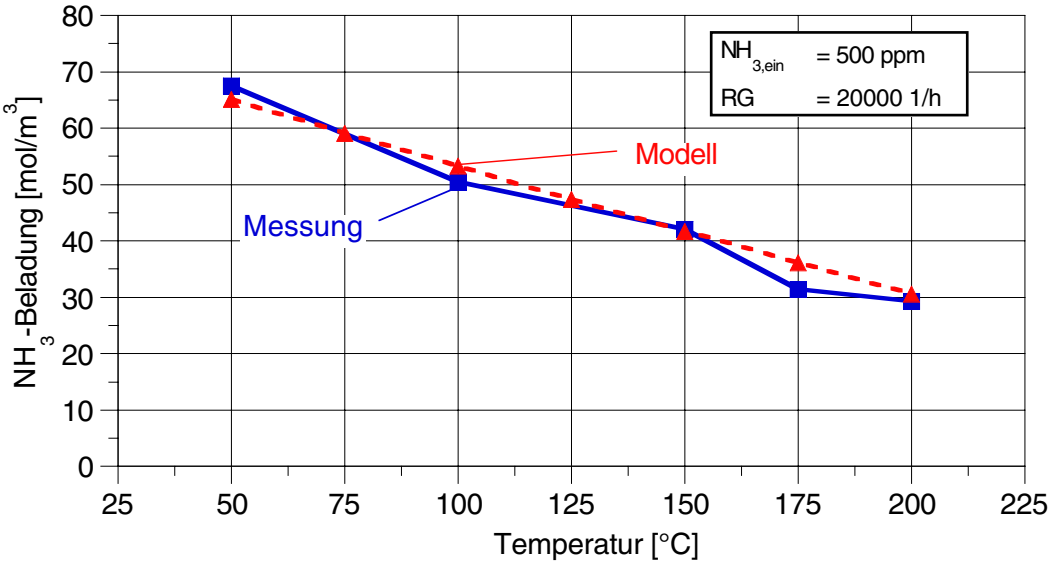


Abbildung 5.2 NH_3-Gleichgewichtsbeladung in Abhängigkeit von der Temperatur (Messung: ICT Karlsruhe)

5.2.2 Labormessungen: Stationäres NO_x- und NH_3-Konvertierungsverhalten

Der NO_x-Umsatz am SCR-Katalysator hängt stark von der Temperatur und dem NO_2-Anteil ab. Darüber hinaus kann die Konvertierung im Bereich zwischen 300°C und 450°C bei verringertem Reduktionsmittelangebot stark eingeschränkt sein. Bei Temperaturen über 450°C wird das Reduktionsmittel vermehrt durch Nebenreaktionen umgesetzt. In Abbildung 5.3 ist der NO_x- sowie der NH_3-Umsatz für einen NO_2-Anteil von 0% in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Das Feedverhältnis ist auf $\alpha = 0{,}8$ begrenzt.

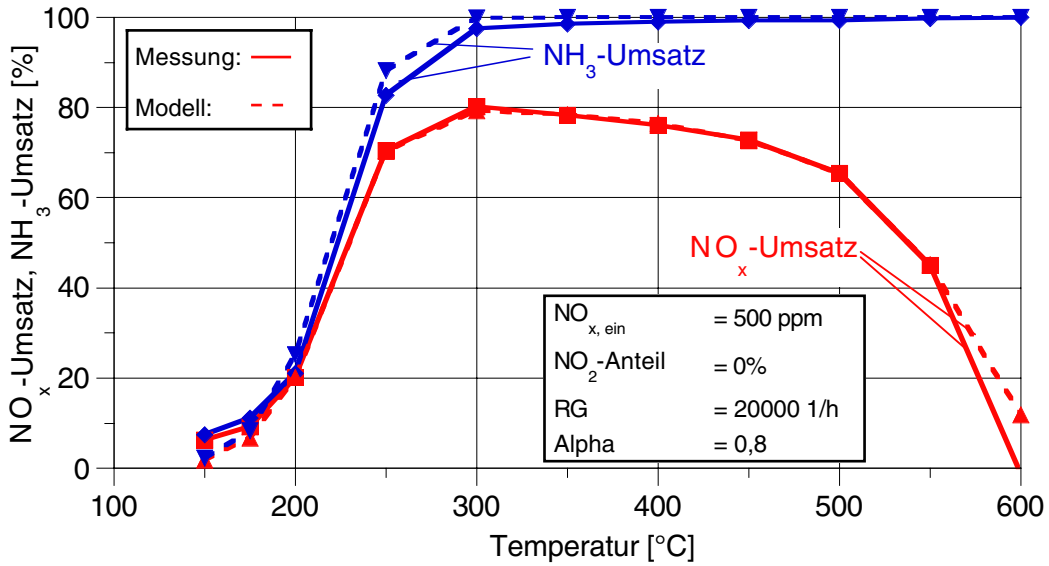


Abbildung 5.3 Stationärer NO_x- und NH_3-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur bei 0% NO_2-Anteil (Messung: ICT Karlsruhe)

Ab einer Temperatur von 150°C ist eine NO_x-Konvertierung zu verzeichnen. Der Umsatz steigt

mit der Temperatur bis auf maximal 80% bei 300°C an. Ammoniak wird entsprechend der NO_x-Konvertierung verbraucht. Bei höheren Temperaturen geht der NO_x-Umsatz wieder zurück. Dennoch wird praktisch die gesamte NH_3-Menge umgesetzt. Zwischen Messung und Modellrechnung wird eine gute Übereinstimmung erzielt. Lediglich bei einer Temperatur über 550°C weicht das Modell stärker ab. Zwischen 200°C und 350°C wird ein geringerer Ammoniakumsatz gemessen als unter Beachtung der Stöchiometrie zu erwarten wäre. Das Modell weist hier eine 1:1-Stöchiometrie auf.

Durch Erhöhen des NO_2-Anteils auf 50% steigt der NO_x-Umsatz im Temperaturbereich bis 300°C deutlich an (Abbildung 5.4). Die Anspringtemperatur des Katalysators sinkt um etwa 70°C. Zwischen 300°C und 450°C geht der NO_x-Umsatz noch nicht zurück. Dies deutet auf eine erhöhte Selektivität der SCR-Reaktion hin. Der Effekt wird durch die Modellrechnung wiedergegeben. Bei Temperaturen über 500°C weicht das Modell allerdings stark ab.

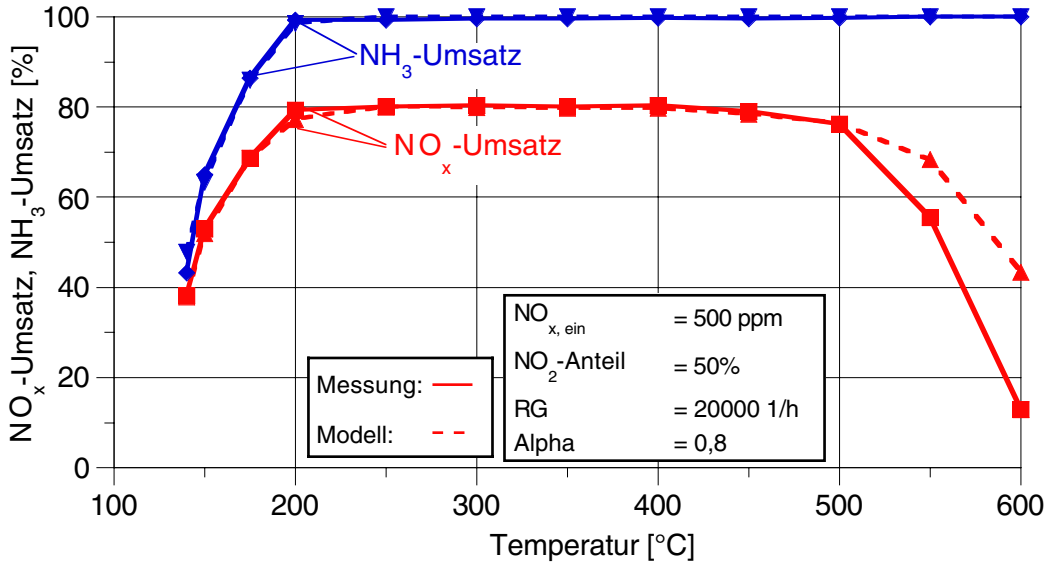


Abbildung 5.4 Stationärer NO_x- und NH_3-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur bei 50% NO_2-Anteil (Messung: ICT Karlsruhe)

Demnach sind verschiedene für die NH_3-Oxidation maßgebliche Reaktionsschritte im Modell nicht berücksichtigt. Mit Blick auf den Fahrzeugbetrieb ist insbesondere der Niedertemperaturbereich von Bedeutung, so dass ein höherer Detaillierungsgrad des Modells im Bereich hoher Temperatur nicht zielführend ist.

Wie in Abschnitt 3.3.1 erläutert, treten bei einem hohen NO_2-Anteil zusätzliche Reaktionen zwischen NO_2 und NH_3 auf. Bis 200°C kann es zur Bildung von Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat kommen, das im Katalysator eingespeichert wird. Bei Temperaturen über 300°C reagiert NO_2 entsprechend einer 3:4-Stöchiometrie direkt mit Ammoniak zu molekularem Stickstoff und Wasser.

Abbildung 5.5 stellt die NO_x-Konvertierungsrate für einen NO_2-Anteil von 100% über der Temperatur dar. Bei 200°C ist ein NO_x-Umsatz zu verzeichnen, der vermutlich auf die temporäre Ammoniumnitratbildung zurückzuführen ist [2]. Die Konvertierung durchläuft bei 250°C ein Minimum und steigt im weiteren Verlauf auf etwa 78% bei 400°C an. Koebel et. al. zeigen, dass der Anteil des durch Nitratbildung eingelagerten NO_2 an der Gesamtbilanz gering ist [1]. Bei höheren Temperaturen zerfallen die entstandenen Salze wieder unter Bildung von N_2 aber auch N_2O, oder unter Rückwandlung zu NO_2. Diese Vorgänge liefern somit keinen nennenswerten Beitrag zur Stickoxidverminderung. Im Modell werden sie nicht berücksichtigt.

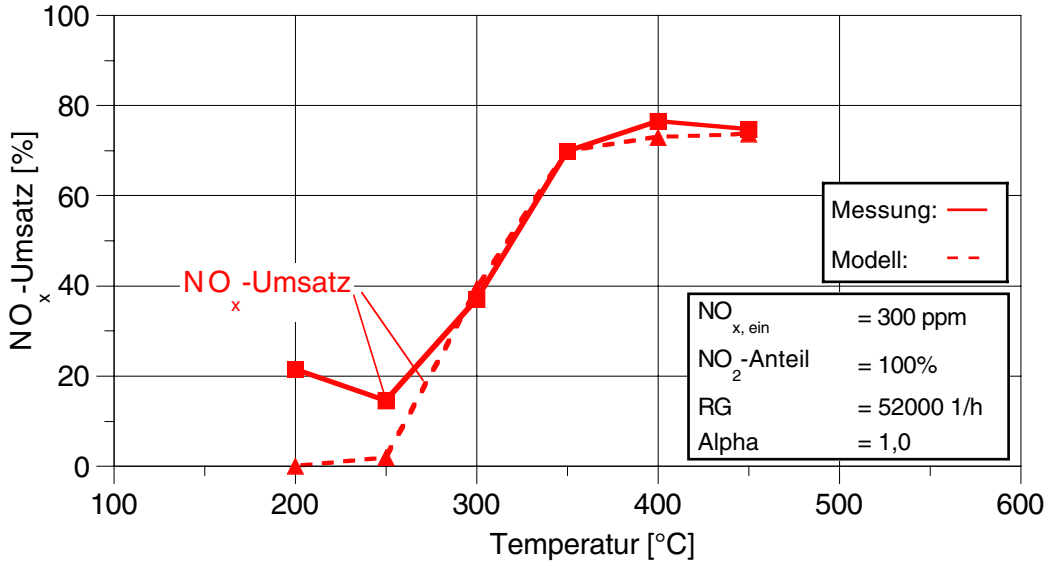


Abbildung 5.5 Stationärer NO_x- und NH_3-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur bei 100% NO_2-Anteil; Messung und SCR-Katalysator siehe [5]

5.2.3 Motorversuche: NH_3-Switch unter reaktiven Bedingungen

Insbesondere im Niedertemperaturbereich hat die Höhe der NH_3-Beladung des SCR-Katalysators maßgeblichen Einfluss auf den NO_x-Umsatz. Abbildung 5.6 zeigt für eine Temperatur von 160°C den Konzentrationsverlauf von NO_x und NH_3 vor und hinter dem SCR-Katalysator bei sprungartigem Ein- und Ausschalten der Reduktionsmitteldosierung.

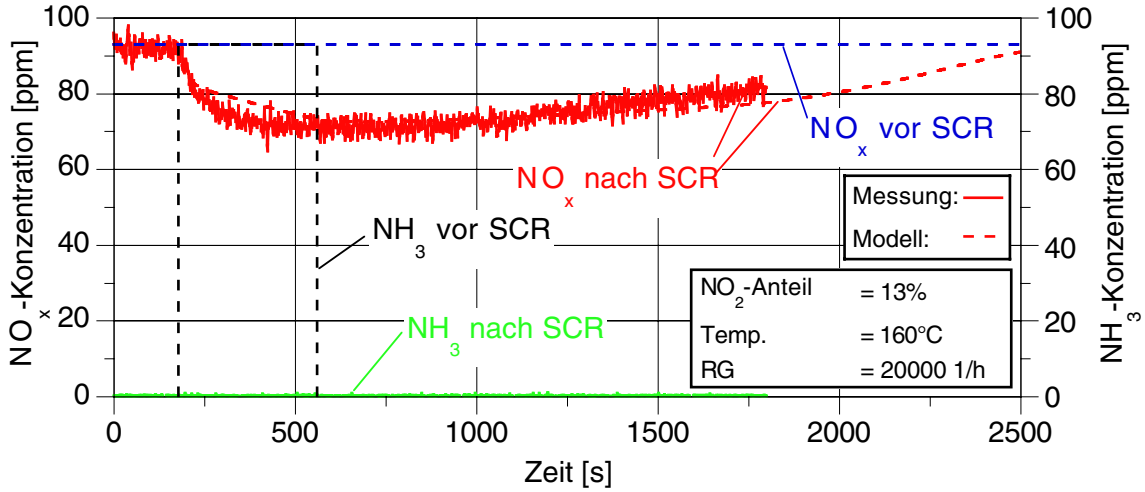


Abbildung 5.6 NH_3-Switch bei 160°C Katalysatortemperatur in Anwesenheit von NO_x

Sobald Reduktionsmittel auf den SCR-Katalysator auftrifft, sinkt die NO_x-Konzentration am Austritt ab. Etwa 350 Sekunden nach Dosierbeginn wird ein niedriger, nahezu konstanter NO_x-Umsatz erreicht. Nach Abschalten steigt die NO_x-Konzentration hinter dem Katalysator nur langsam wieder an. Bedingt durch den geringen Umsatz wird ein großer Teil des Reduktionsmittels im Katalysator eingespeichert und wird nach dem Ausschalten erst allmählich durch die SCR-Reaktion aufgebraucht.

Charakteristisch für den SCR-Katalysator ist ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen NO_x-Umsatz und der Höhe der NH_3-Beladung. Dieses Verhalten ist insbesondere bei Temperaturen bis etwa 270°C ausgeprägt. Die NO_x-Konvertierung steigt zunächst vergleichsweise schnell an und nimmt dann trotz unverminderter Dosierung wesentlich langsamer zu (Abbildung 5.7). Nach dem Abschalten verbleibt der NO_x-Umsatz zunächst auf dem gleichen Niveau und geht erst nach einem längeren Zeitraum wieder zurück. Dieses Verhalten wird damit erklärt, dass nicht alle Adsorptionszentren im SCR-Katalysator die gleiche Aktivität bezüglich der SCR-Reaktion aufweisen [117]. Beim Einspeichern wird ein Teil des Ammoniaks an nahezu inaktiven Adsorptionsstellen zwischengespeichert und wechselt bei Bedarf durch Desorption und Readsorption auf aktive Speicherzentren.

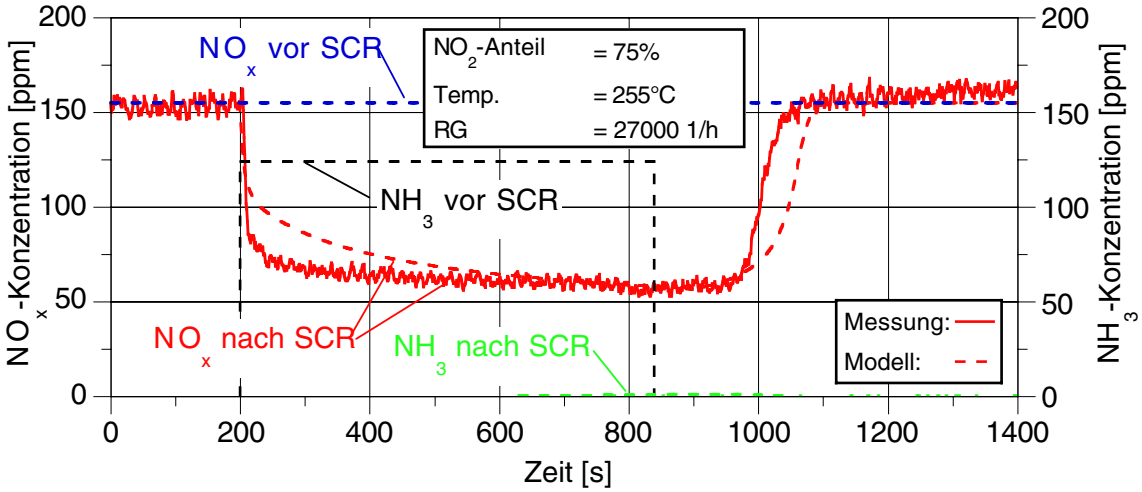


Abbildung 5.7 NH_3-Switch bei 255°C Katalysatortemperatur in Anwesenheit von NO_x

Im Modell wird das beschriebene Verhalten berücksichtigt. Der Vergleich zwischen Modell und Messung zeigt eine grundsätzliche Übereinstimmung. Der schnelle NO_x-Konzentrationsrückgang hinter dem Katalysator unmittelbar nach Einschalten der Dosierung wird jedoch nicht in vollem Umfang abgebildet. Zunächst wird weniger NO_x und NH_3 umgesetzt. Es verbleibt mehr Ammoniak im Katalysator. Nach Abschalten der Dosierung verlängert die zusätzliche Reduktionsmittelmenge hingegen den Zeitraum, in dem NO_x-Umsatz zu verzeichnen ist.

5.2.4 Motorversuche: Lastsprünge

Im dynamischen Fahrbetrieb ist der SCR-Katalysator wechselnden Betriebsbedingungen ausgesetzt. Von besonderer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang das Verhalten des SCR-Katalysators bei Sprüngen von einem niedrigen auf einen hohen Lastpunkt. Hierdurch steigt die Katalysatorbelastung stark an. Den Motor verlässt ein größerer Abgasmassenstrom bei gleichzeitig angestiegener Stickoxidmenge. Die Abgastemperatur nimmt zu und heizt den SCR-Katalysator auf. Dadurch verändert sich sein NO_x-Konvertierungverhalten. Wie in Abschnitt 5.2.1 erläutert, geht gleichzeitig das NH_3-Speichervermögen des Katalysators zurück. Überschüssiges gespeichertes Ammoniak, das nicht umgesetzt werden kann, desorbiert und entweicht als NH_3-Schlupf.

In Abbildung 5.8 ist ein Motorlastsprung dargestellt. Der SCR-Katalysator wurde bei einer Temperatur von 100°C bis zu einem konstanten Schlupf von 50 ppm mit Ammoniak beladen. Unmittelbar vor dem Lastsprung wurde die Dosierung abgeschaltet.

Während der Laständerung steigt die NO_x-Konzentration von 50 ppm auf 600 ppm und der Abgasmassenstrom von 50 kg/h auf knapp 500 kg/h an. Die Temperatur folgt mit etwas Verzögerung. Im Katalysator bildet sich ein Temperaturgefälle aus. Zunächst ist die Temperatur noch

zu niedrig für NO_x-Umsatz. Erst ab der 320. Sekunde setzt die NO_x-Konvertierung ein. Gleichzeitig desorbiert eine große Menge Ammoniak. Der Schlupf steigt bis auf einen Maximalwert von über 600 ppm an und sinkt dann innerhalb von 40 Sekunden auf nahezu Null wieder ab. Die NO_x-Konvertierung durchläuft ihren Höchstwert etwa 5 Sekunden nach dem Ammoniakpeak und kommt praktisch zeitgleich mit dem NH_3-Schlupf zum Erliegen. Der Katalysator ist dann wieder komplett entleert.

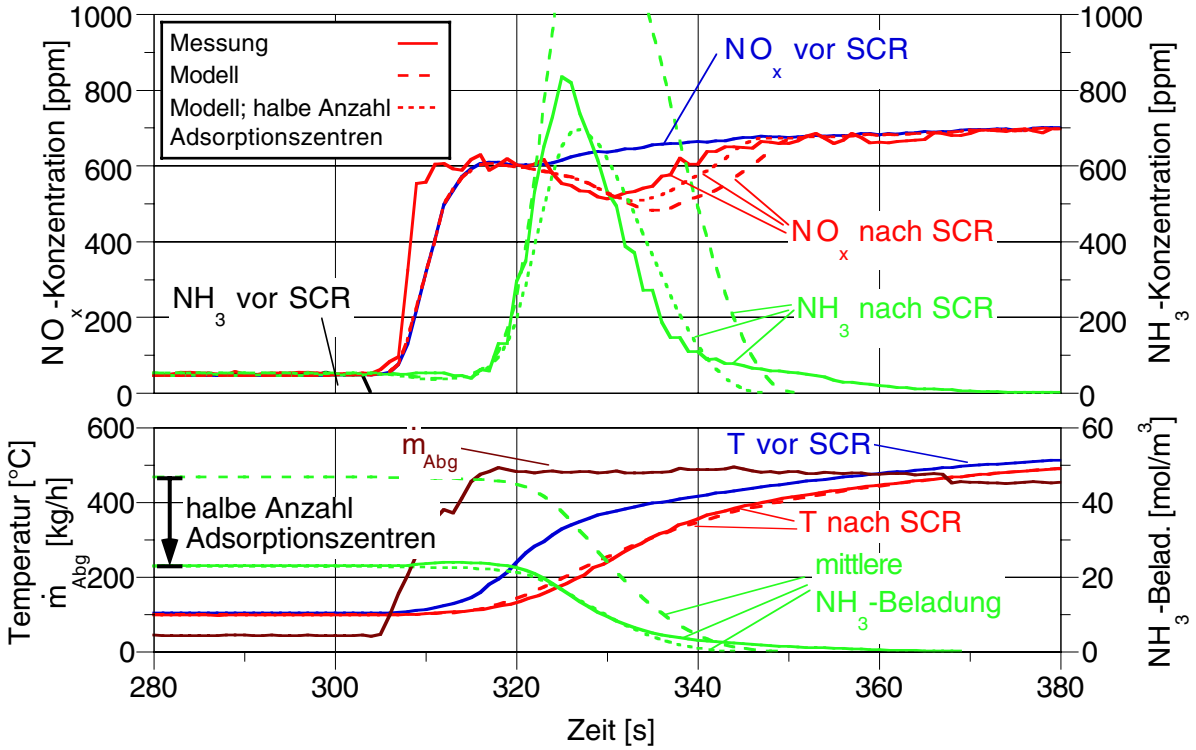


Abbildung 5.8 NO_x-Konvertierung und NH_3-Schlupf bei Wechsel von Niedriglast auf Volllast

Der Verlauf kann mit dem Modell qualitativ nachgebildet werden. Es zeigt sich allerdings, dass mit der aus den Laborergebnissen abgeleiteten Modellbedatung ein erheblich größerer NH_3-Schlupf berechnet wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich bei der Berechnung eine nahezu doppelt so hohe NH_3-Gleichgewichtsbeladung einstellt.

Die Motorversuche wurden mit einem SCR-Katalysator durchgeführt, der bereits mehrere hundert Stunden bei zum Teil hohen Temperaturen im Einsatz war. Es wird angenommen, dass das Speichervermögen des Katalysators durch den Prüfstandseinsatz zurückgeht, ohne dass gleichzeitig die Aktivität nennenswert darunter leidet.

Nach Anpassen der Anzahl der Adsorptionszentren im Modell können die gemessenen Konzentrationsverläufe und der Temperaturverlauf hinter dem SCR-Katalysator bestätigt werden.

Die Höhe des NH_3-Schlupfs nimmt ab, wenn vor dem Lastsprung am SCR-Katalysator ein höheres Temperaturniveau herrscht. In Abbildung 5.9 beträgt die Temperatur zunächst etwa 210°C. Dies hat zur Folge, dass bereits NO_x konvertiert wird, bevor die Temperatur im Katalysator weiter ansteigt. Gleichzeitig ist das NH_3-Speichervermögen bei dieser Temperatur wesentlich niedriger (vgl. Abbildung 5.2). Die eingespeicherte Ammoniakmenge wird praktisch vollständig umgesetzt, ohne dass es zu NH_3-Schlupf kommt. Der Rückgang des Schlupfs wird durch die Modellrechnung bestätigt. Allerdings wird über einen längeren Zeitraum als in der Messung NO_x umgesetzt. Zusätzlich wird ein leichter NH_3-Schlupf ermittelt. Die errechnete

NH_3-Beladung ist somit trotz Anpassung der Anzahl der Adsorptionszentren etwas zu hoch.

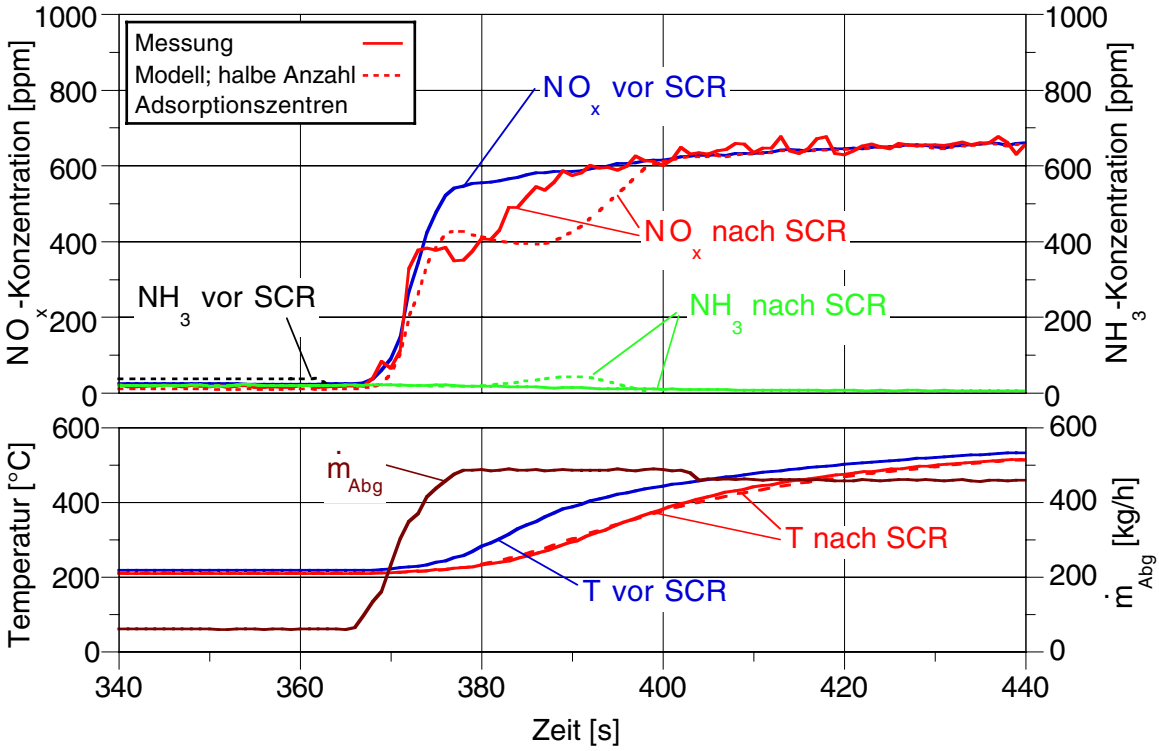


Abbildung 5.9 NO_x-Konvertierung und NH_3-Schlupf bei Wechsel von mittlerer Last auf Volllast

5.2.5 Betriebsverhalten des SCR-Katalysators im MVEG-Fahrzyklus

Das Konvertierungsverhalten des SCR-Katalysators im Niedertemperaturbereich wird anhand des MVEG-Zyklus verdeutlicht. Kennzeichnend für den Testzyklus ist eine Kaltstartphase, in der Motor und Abgassystem ausgehend von Umgebungstemperatur aufgeheizt werden. Der Vergleich von Messergebnis und Simulationsrechnung ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Bedingt durch ein sehr niedriges Lastkollektiv bewegt sich die Temperatur des SCR-Katalysators auf einem geringen Niveau. Gleichzeitig wird bis zur 300. Sekunde am Oxidationskatalysator noch kein NO_2 gebildet. Die Temperatur im SCR-Katalysator beträgt zu diesem Zeitpunkt etwa 100°C. Ab Sekunde 200 wird Reduktionsmittel mit einem Feedverhältnis von $\alpha = 0{,}7$ zudosiert. Dennoch wird erst mit Einsetzen der NO_2-Produktion NO_x konvertiert. Die Konvertierung beschränkt sich zunächst auf Leerlaufphasen, in denen die Raumgeschwindigkeit im Katalysator gering ist. Während der Beschleunigung geht der NO_2-Anteil und die NO_x-Konvertierung wieder zurück. Ab der 600. Sekunde wird in allen Betriebsphasen NO_x umgesetzt.

Zu Beginn des außerstädtischen Teils beträgt die SCR-Katalysatortemperatur etwa 150°C. Sie steigt im weiteren Verlauf kontinuierlich an und erreicht ein Maximum von 275°C bei einer Fahrgeschwindigkeit von 120 km/h. Der NO_2-Anteil bricht während Beschleunigungen weniger ein und beträgt 60-70% in Phasen konstanter Fahrgeschwindigkeit. Die Reduktionsmitteldosierung wird auf ein Feedverhältnis von $\alpha = 0{,}9$ angehoben. Die NO_x-Konzentration am Katalysatoraustritt liegt nun deutlich unter der Eintrittskonzentration. Auch in Beschleunigungsphasen beträgt der NO_x-Umsatz mehr als 50%.

Mit dem Simulationsmodell wurde, basierend auf den realen Messdaten, die Abgastemperatur hinter dem SCR-Katalysator sowie die NO_x- und die NH_3-Austrittskonzentration ermittelt. Der berechnete Temperaturverlauf spiegelt die Messung wider. In den ersten 100 Sekunden ist eine größere Abweichung zu verzeichnen. Der berechnete Verlauf steigt erst mit Verzögerung an,

wie es aufgrund der Wärmekapazität des Katalysators zu erwarten wäre.

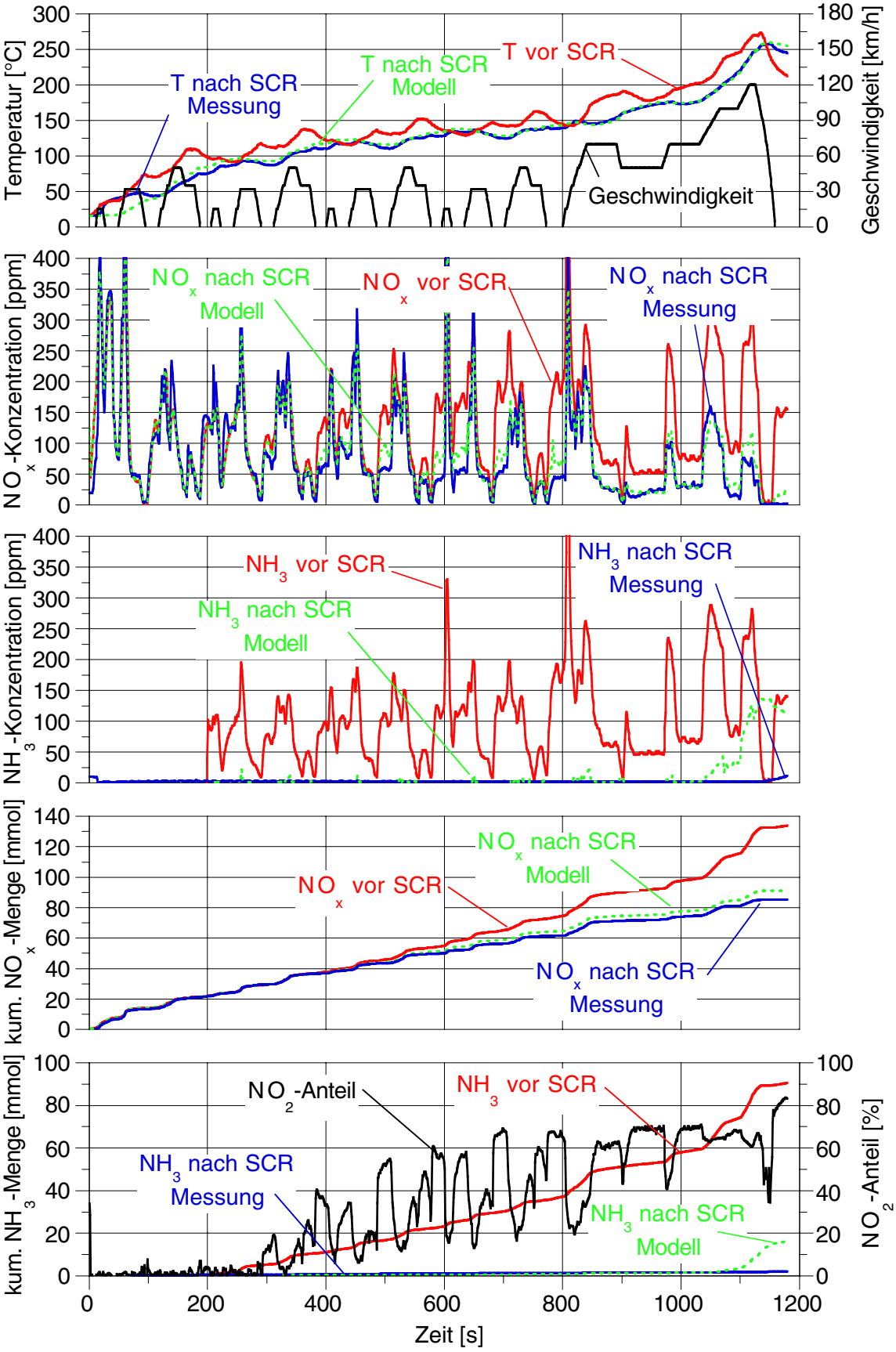


Abbildung 5.10 Überprüfung des Simulationsmodells anhand des MVEG-Zyklus

Die gemessenen Temperaturverläufe vor und hinter dem Katalysator liegen hingegen nahezu gleichauf und deuten damit auf einen verminderten Wärmeübergang in den Kanälen hin. Im weiteren Verlauf liegt die berechnete Temperatur etwas höher als die gemessene. Dies bedeutet, dass der tatsächliche Wärmeverlust an die Umgebung höher ist. Im hinteren Teil des Tests wird dagegen eine gute Übereinstimmung erzielt. Die Simulationsrechnung weist in den Leerlaufphasen eine etwas höhere NO_x-Konzentration am Katalysatoraustritt auf. Dadurch wird insgesamt weniger NO_x konvertiert. Im Gegensatz zur Messung stellt sich ab der 950. Sekunde NH_3-Schlupf ein, der zum Teil auf die verminderte NO_x-Konvertierung zurückzuführen ist.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass das Verhalten des SCR-Katalysators hinsichtlich NO_x-Konvertierung und NH_3-Speicherung im dynamischen Betrieb durch das Modell zutreffend abgebildet wird.

5.3 NO_x-Konvertierung und NH_3-Speicherung im SCR-Katalysator

5.3.1 NH_3-Adsorptionsgleichgewicht

Ammoniak wird im Katalysator an aktiven Zentren adsorbiert und durch Bindungskräfte gehalten. Der Adsorptionsvorgang ist Ausdruck eines treibenden Gefälles zwischen der Ammoniakkonzentration in der Gasphase und der adsorbierten Spezies. Wenn ein Ausgleich der treibenden Kraft erreicht ist, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption von Ammoniakmolekülen ein.

Die NH_3-Gleichgewichtsbeladung des SCR-Katalysators wurde in Abhängigkeit von der Temperatur und der NH_3-Eintrittskonzentration mit Hilfe des Katalysatormodells berechnet (Abbildung 5.11). Mit steigender Temperatur und sinkender NH_3-Konzentration in der Gasphase ist ein Rückgang der Gleichgewichtsbeladung zu verzeichnen.

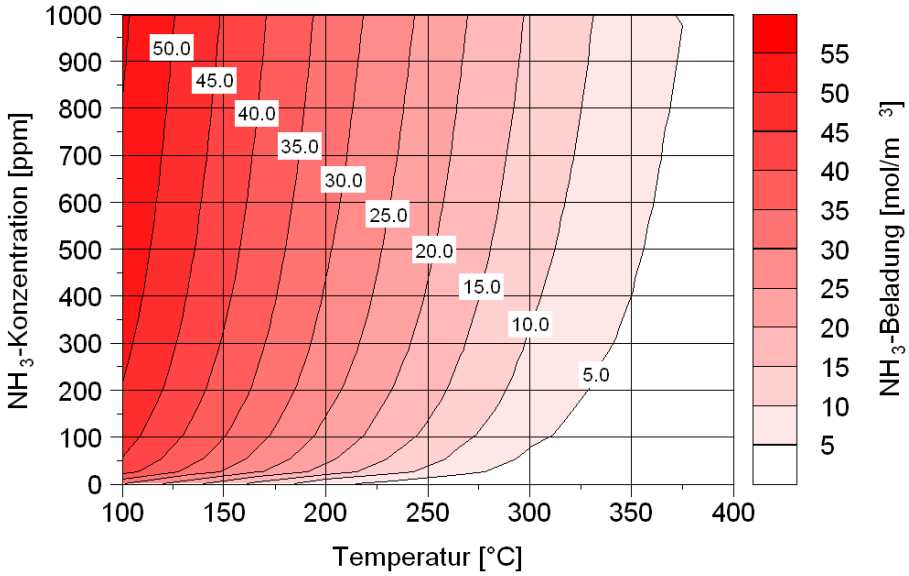


Abbildung 5.11 NH_3-Adsorptionsgleichgewicht in Abhängigkeit von Temperatur und NH_3-Konzentration in der Gasphase

Die Beladung des Katalysators im Gleichgewicht ist charakteristisch für die vorliegende Temperatur und die Gasphasenkonzentration des Ammoniaks. Je nach Art des Adsorptionszentrums sind die Bindungskräfte unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Bindungsverhältnisse ändern sich dabei in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Adsorptionsgleichgewicht wird beeinflusst. Bei steigender Temperatur lockern sich die Bindungen. Eine zunehmende Anzahl von Molekü-

len überwindet die zur Desorption erforderliche Energiebarriere, so dass die Konzentration der adsorbierten Spezies abnimmt. Wird der Partialdruck des Ammoniaks in der Gasphase verändert, so resultiert auch daraus ein geändertes Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht und damit eine andere NH_3-Beladung.

Im Adsorptionsgleichgewicht weist der Katalysator, sofern keine Reaktionen stattfinden und Temperatur sowie Feedgaskonzentration konstant sind, in jedem Punkt die gleiche NH_3-Beladung auf. Im Gasstrom am Katalysatoraustritt stellt sich dann die gleiche NH_3-Konzentration wie am Eintritt ein.

5.3.2 NH_3-Beladungsprofil unter reaktiven Bedingungen

Unter reaktiven Bedingungen wird adsorbiertes Ammoniak an den Aktivzentren mit NO_x umgesetzt. Die Konzentration der adsorbierten Spezies nimmt dadurch ab. Aus dem Gasstrom werden infolge des entstandenen Konzentrationsunterschieds Ammoniakmoleküle an die unbesetzten Aktivzentren herangeführt. Bei stationären Randbedingungen diffundiert lokal ein konstanter NH_3- und NO_x-Teilchenstrom aus dem Gas an die Kanalwand. Im Gasstrom nimmt daher die Konzentration der Reaktionspartner in Strömungsrichtung ab. Die geänderten Konzentrationsverhältnisse führen örtlich zu einem verschobenen Adsorptionsgleichgewicht und einer verminderten SCR-Reaktionsrate.

Einfluss der Temperatur

In Abbildung 5.12 ist die NO_x- und NH_3-Konzentration sowie die NH_3-Beladung in Abhängigkeit vom Ort für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die Raumgeschwindigkeit beträgt 20000 1/h. Das Feedverhältnis liegt bei $\alpha = 0{,}8$. Der NO_2-Anteil beläuft sich auf 50%. Zum Vergleich ist die NH_3-Gleichgewichtsbeladung für nichtreaktive Verhältnisse dargestellt.

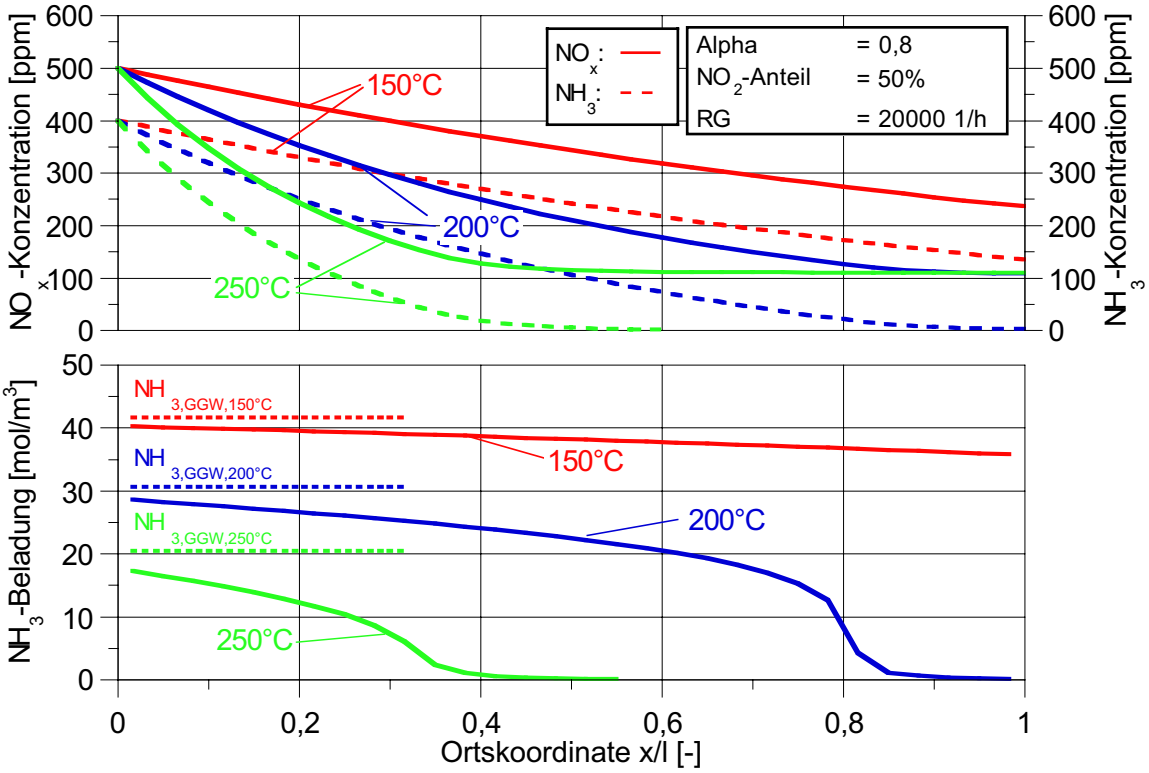


Abbildung 5.12 NO_x-/NH_3-Gasphasenkonzentration und NH_3-Beladung bei stationären Betriebsbedingungen in Abhängigkeit von der Ortskoordinate für verschiedene Temperaturen

Bei einer Katalysatortemperatur von 150˚C stellt sich ein NO_x-Umsatz von etwa 52% ein. Die NO_x-Konzentration beträgt 500 ppm am Katalysatoreintritt und nimmt auf ca. 240 ppm ab. Die Ammoniakkonzentration geht analog von 400 ppm auf 140 ppm zurück. Die Beladung des Katalysators liegt etwas unter der bei nichtreaktiven Bedingungen. Sie ändert sich zwischen Eintritt und Austritt nur gering. Das Adsorptionsvermögen des Katalysators ist nahezu vollständig ausgeschöpft. Bei 200˚C wird der maximal mögliche Umsatz von 80% nahezu erreicht. Die temperaturbedingt höhere Reaktionsrate der SCR-Reaktion führt zu einem steileren Konzentrationsrückgang in Strömungsrichtung. Nach 8/10 der Katalysatorlänge ist die Ammoniakgasphasenkonzentration auf 20 ppm abgesunken. Die Ammoniakbeladung geht stark zurück. Der verbleibende Katalysatorteil ist nahezu unbeladen. Dort wird nur noch in geringem Umfang NO_x konvertiert. Bei höheren Temperaturen ist der NO_x-Umsatz durch das gewählte Feedverhältnis begrenzt. Die Konvertierung erfolgt dann in einer schmalen Zone im Eintritt des Katalysators. Die Katalysatorbeladung nimmt zum Austritt hin schnell ab. Der größte Teil des Katalysators ist ungenutzt.

Einfluss des Feedverhältnisses

Bei Reduktionsmittelüberangebot wird der NO_x-Umsatz durch Temperatur und Kontaktzeit der NO_x-Moleküle im Katalysator begrenzt. Überangebot liegt dann vor, wenn das Feedverhältnis den NO_x-Umsatz übersteigt. Unterschreitet das Reduktionsmittelangebot die Menge, die durch die SCR-Reaktion verbraucht werden kann, so wird die NO_x-Konvertierung durch die Reduktionsmittelmenge selbst beschränkt. Abbildung 5.13 zeigt den Einfluss des Feedverhältnisses auf die Konzentration und Beladung im Katalysator bei einer Temperatur von 150˚C, einem NO_2-Anteil von 50% und einer Raumgeschwindigkeit von 20000 1/h.

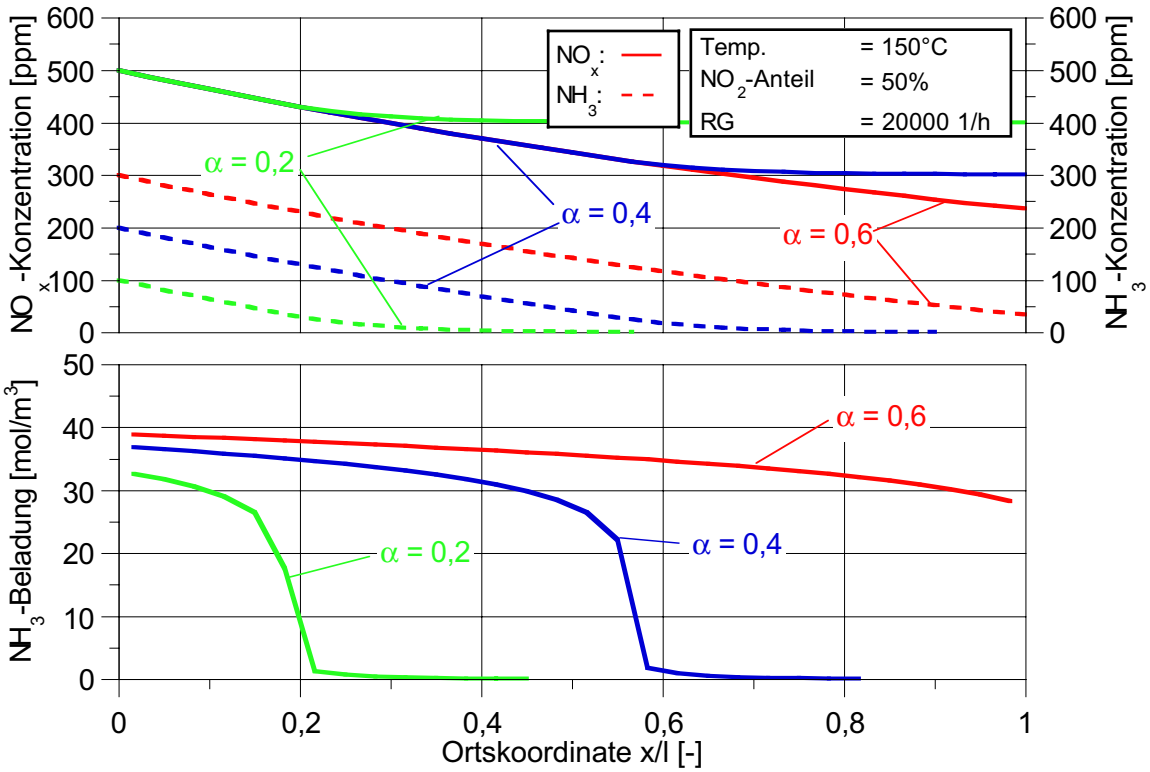


Abbildung 5.13 NO_x-/NH_3-Gasphasenkonzentration und NH_3-Beladung bei stationären Betriebsbedingungen in Abhängigkeit von der Ortskoordinate für verschiedene Feedverhältnisse

Bei einem Feedverhältnis von $\alpha = 0{,}2$ steht der NO_x-Konzentration von 500 ppm ein Reduk-

tionsmittelangebot von 100 ppm gegenüber. Das Reduktionsmittel ist nach 4/10 der Katalysatorlänge aufgebraucht. Die NH_3-Beladung geht dort auf Null zurück. Die NO_x-Konzentration verbleibt bei konstant 400 ppm. Wird die NH_3-Eingangskonzentration auf 200 ppm erhöht, so stellt sich eine etwas höhere NH_3-Beladung im Eintrittsbereich des Katalysators ein. Die Reaktionsrate ist im Vergleich zum Feedverhältnis von $\alpha = 0{,}2$ infolge der etwas höheren Beladung geringfügig größer. Dies äußert sich allerdings nicht merklich in den sich einstellenden Konzentrationsgradienten. Der erzielte Umsatz beläuft sich auf 40%. Er wird nach etwa 8/10 der Katalysatorlänge erreicht. Bei einem Feedverhältnis von $\alpha = 0{,}6$ wird der maximale NO_x-Umsatz von etwa 52% erzielt. Die NH_3-Beladung liegt nochmals etwas höher und sinkt zum Katalysatoraustritt hin nicht mehr auf Null ab. Das Ammoniak wird nicht vollständig umgesetzt. Seine Konzentration im Gasstrom hinter dem Katalysator beträgt daher 34 ppm.

Einfluss der Raumgeschwindigkeit

Die Raumgeschwindigkeit ist ein Maß für die Zeitspanne, innerhalb der die Stickoxide im Gasstrom mit dem Katalysator in Wechselwirkung treten können. Eine Änderung der Raumgeschwindigkeit hat daher direkt Auswirkung auf den Stickoxidumsatz.

In Abbildung 5.14 ist der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf das Konzentrationsprofil im Katalysator bei einer Temperatur von 250°C, reinem NO im Feedgas und einem Feedverhältnis von $\alpha = 0{,}8$ dargestellt. Für eine Raumgeschwindigkeit von 100000 1/h sind die Konzentrationsgradienten flacher als bei 20000 1/h.

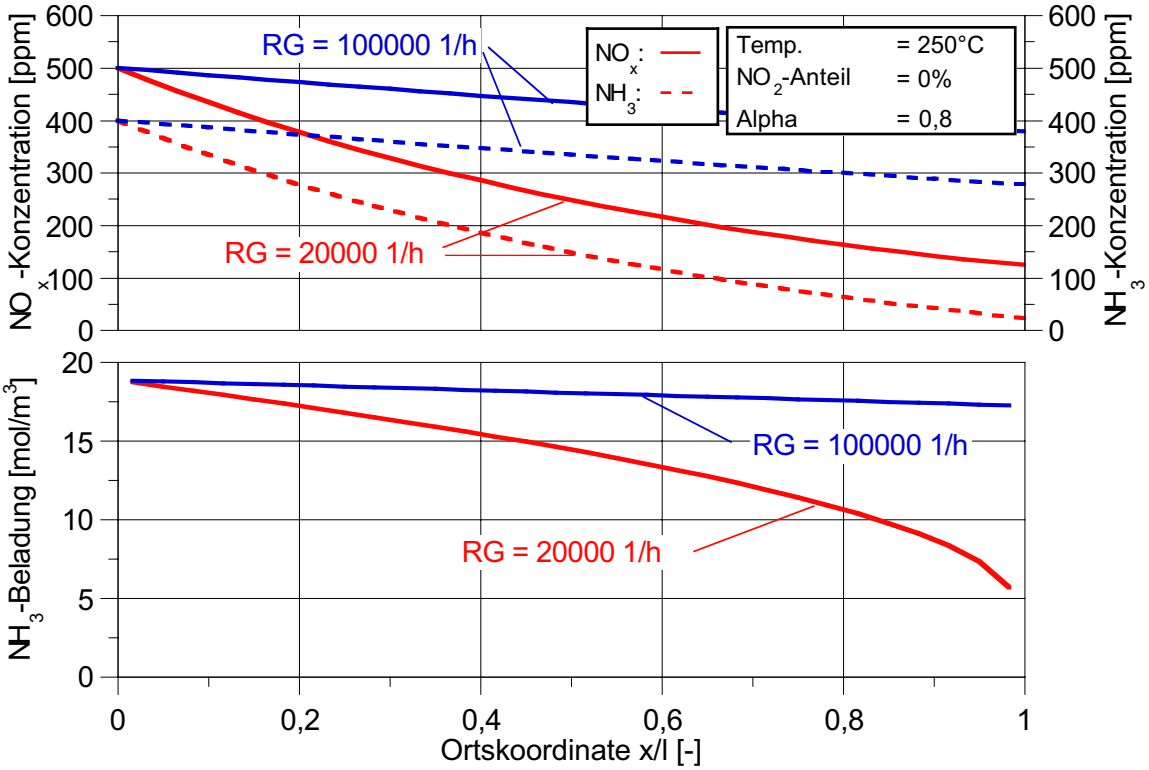


Abbildung 5.14 NO_x-/NH_3-Gasphasenkonzentration und NH_3-Beladung bei stationären Betriebsbedingungen in Abhängigkeit von der Ortskoordinate für verschiedene Raumgeschwindigkeiten

Bei konstanter Temperatur, gleichem Feedverhältnis und NO_2-Anteil ist die Reaktionsrate der SCR-Reaktion gleich. Mit steigender Raumgeschwindigkeit nimmt jedoch die Verweilzeit der Stickoxidmoleküle ab. Gleichzeitig strömt ein größerer Mengenstrom durch den Katalysator.

Trotz gleicher Reaktionsrate ist daher die Änderung der Konzentration in Strömungsrichtung geringer.

5.3.3 NH_3-Beladungsvorgang und NO_x-Umsatzverlauf

NO_x-Konvertierung und NH_3-Beladung des Katalysators sind auf charakteristische Weise mit einander gekoppelt. Anhand eines Ammoniakeinschaltvorgangs bei konstanter Temperatur, Raumgeschwindigkeit und NO_x-Eintrittskonzentration wird dies verdeutlicht (Abbildung 5.15).

Zu Beginn ist der Katalysator leer. Es wird kein NO_x konvertiert. Sobald die Dosierung eingeschaltet ist, steigt die Beladung zunächst im Katalysatoreintritt an. Der NO_x-Umsatz nimmt zu. Mit fortschreitender Dosierung wird eine Sättigungsgrenze erreicht, die sich durch den Katalysator fortsetzt. Sie hängt dabei von den örtlichen Konzentrations- und Reaktionsverhältnissen ab. Ab der 200. Sekunde steigt die NH_3-Konzentration hinter dem Katalysator an. Nach etwa 400 Sekunden erreicht die NO_x-Konvertierungsrate und nach 500 Sekunden der NH_3-Schlupf den maximalen Wert. Im betrachteten Fall liegt das Feedverhältnis bei $\alpha = 1$. Der NO_x-Umsatz beträgt ca. 34%. Es herrscht somit Reduktionsmittelüberangebot. Der Katalysator ist nahezu vollständig mit Ammoniak beladen.

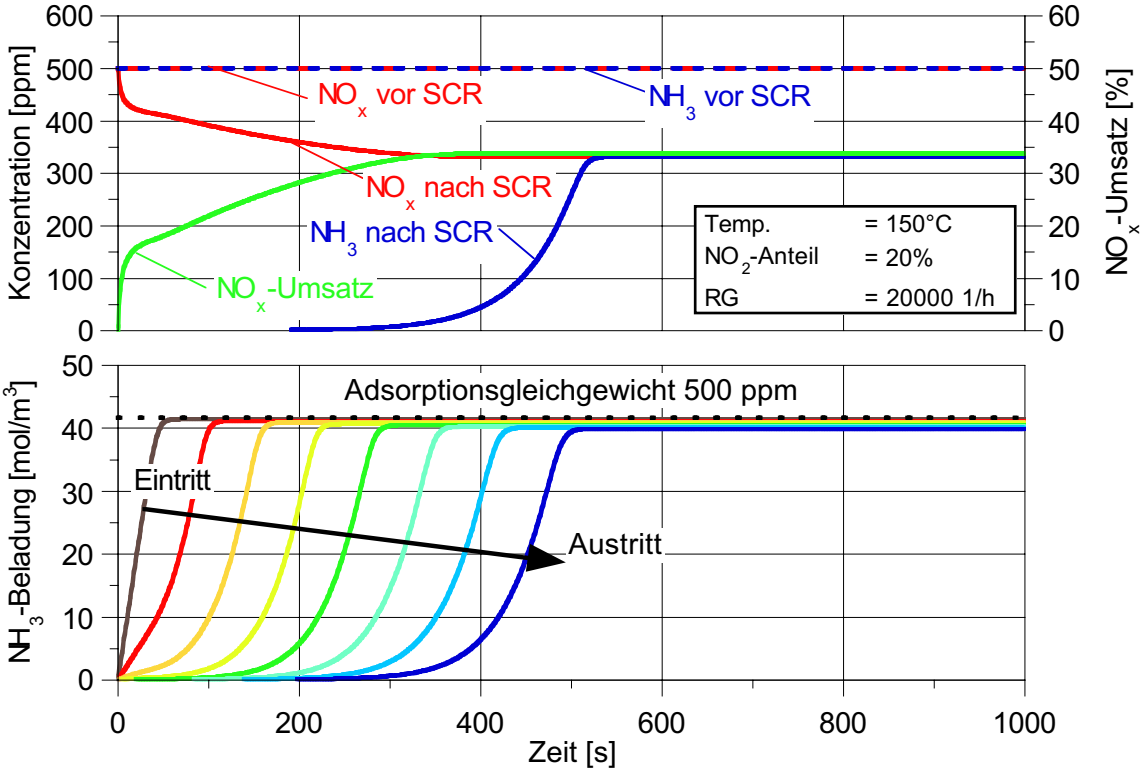


Abbildung 5.15 NO_x-Umsatz, NH_3-Schlupf und NH_3-Beladung bei einem Feedverhältnis von $\alpha = 1$

Wird das Feedverhältnis niedriger eingestellt, so verringert sich die NH_3-Konzentration hinter dem Katalysator. Abbildung 5.16 zeigt den Verlauf für ein Feedverhältnis von $\alpha = 0{,}38$. Dies entspricht einer Ammoniakkonzentration im Feedgas von 190 ppm. Durch diese Maßnahme kann NH_3-Schlupf vermieden werden. Er beträgt nach Erreichen des stationären Zustands lediglich 10 ppm. Das Beladungsniveau im Katalysator ist, verglichen mit der vorangegangenen Einstellung, geringer und nimmt zum Austritt stärker ab. Aufgrund der niedrigeren NH_3-Eingangskonzentration steigt die Beladung sehr langsam an. Der maximale Umsatz wird daher

deutlich später erreicht. Für den motorischen Einsatz bedeutet dies, dass als Folge „vorsichtiger“ Dosierung zur Vermeidung von NH_3-Schlupf über einen langen Zeitraum nicht die maximal mögliche NO_x-Konvertierungsrate erreicht würde.

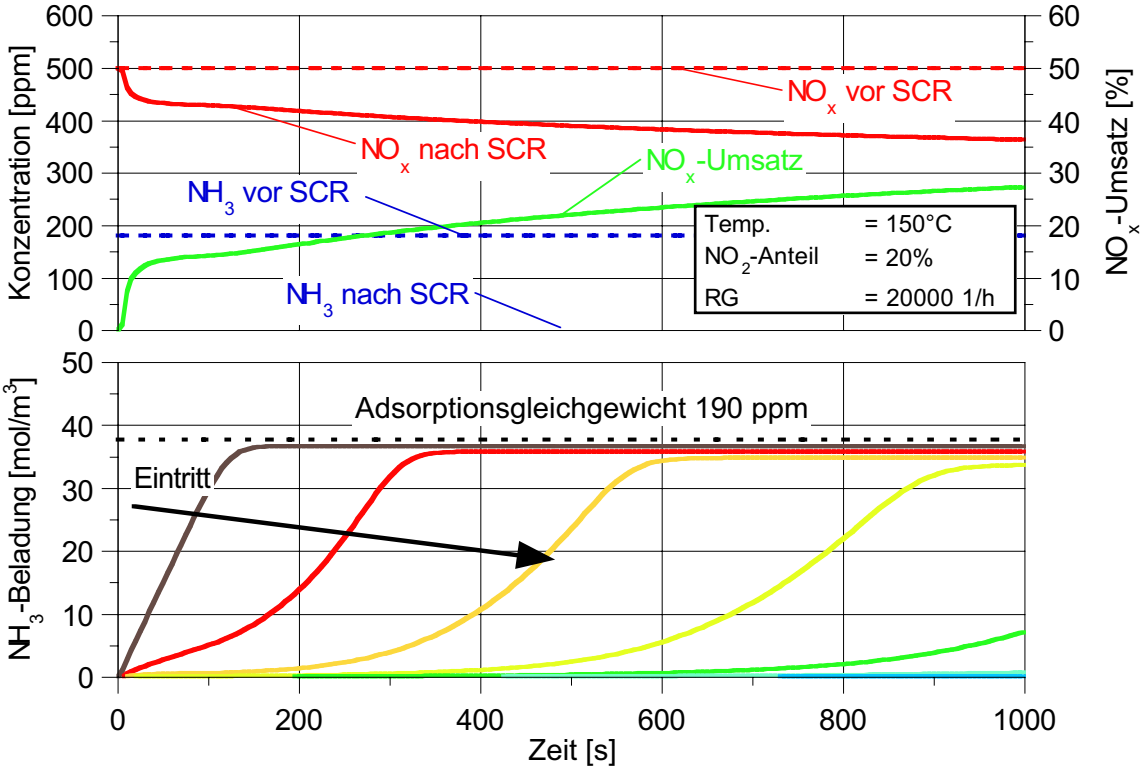


Abbildung 5.16 Gasphasenkonzentrationen, NO_x-Umsatz und NH_3-Beladung bei 10 ppm NH_3-Schlupf

Um dieser Problematik zu begegnen, kann der Beladungsvorgang durch kurzzeitiges Hochdosieren der Reduktionsmittelmenge beschleunigt werden (Abbildung 5.17).

Im vorderen Teil wird der Katalysator bis zur Sättigung beladen. Der maximale Stickoxidumsatz stellt sich in kürzester Zeit ein. Zur Beibehaltung des niedrigen Schlupfniveaus wird schließlich wieder auf das Feedverhältnis von $\alpha = 0{,}38$ umgeschaltet. Bei Hochdosierung ist allerdings zu beachten, dass Diffusionslimitierungen die vollständige Adsorption behindern können, so dass es zu kurzzeitigen NH_3-Durchbrüchen kommen kann, ohne dass die angestrebte Beladungsgrenze überschritten wurde. Temporäre Überdosierung muss sich daher an dem verbleibenden Adsorptionsvermögen des Katalysators orientieren, wobei hier auch die Strömungsgeschwindigkeit des Gases mitberücksichtigt werden muss.

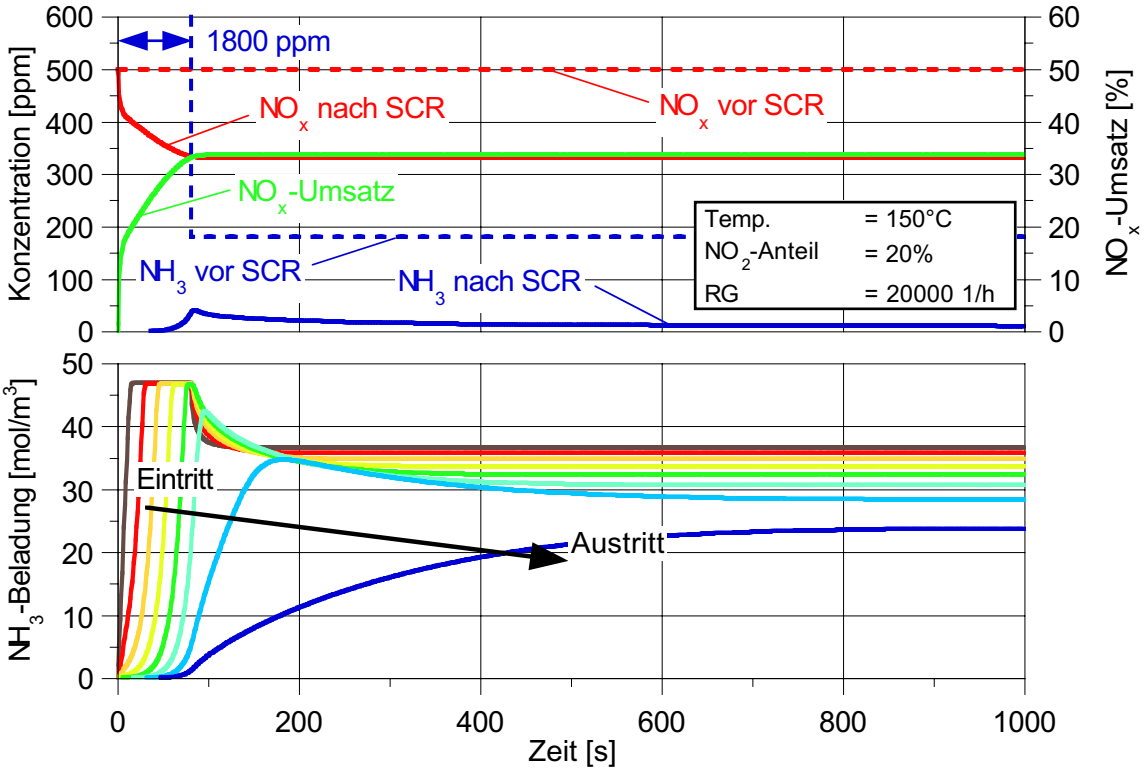


Abbildung 5.17 NO_x-Umsatz, NH_3-Schlupf und NH_3-Beladung bei angepasster Dosierung

Je nach Strömungsgeschwindigkeit stellt sich beim Beladen des Katalysators ein charakteristisches Beladungsgefälle ein. Abbildung 5.18 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Dargestellt ist der Beladungsvorgang über der Katalysatorlänge für eine Raumgeschwindigkeit von 10000 1/h beziehungsweise 50000 1/h. Zur besseren Übersicht wurden nichtreaktive Randbedingungen gewählt. Die NH_3-Eingangskonzentration beträgt in beiden Fällen 500 ppm. Bei der höheren Raumgeschwindigkeit wird die gleiche Gesamtbeladung bereits nach einem Fünftel der Zeit erreicht.

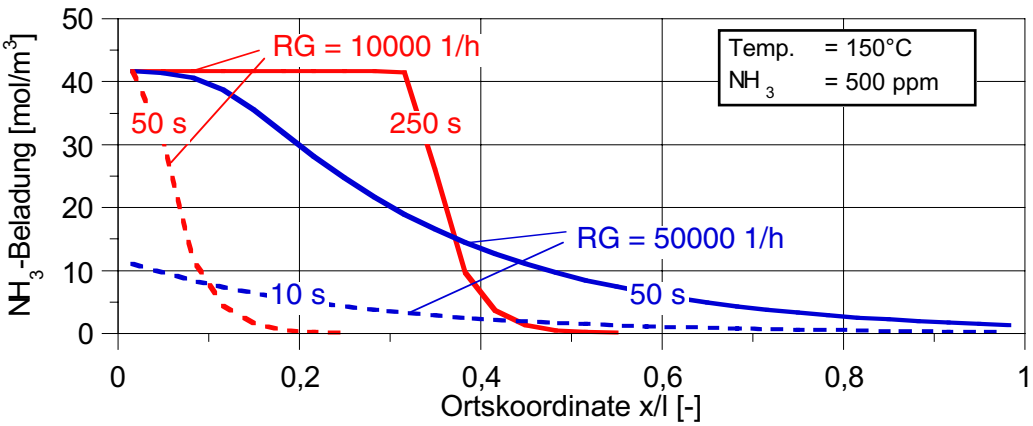


Abbildung 5.18 Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf den Beladungsvorgang

Bei der höheren Strömungsgeschwindigkeit wird das Ammoniak von Beginn des Einlagerungsvorgangs an wesentlich weiter in den Katalysator hineingetragen. In der Adsorptionsphase stellt sich somit ein deutlich flacheres Beladungsprofil ein. Der hintere Teil des Katalysators wird

sehr viel früher mit Ammoniak beaufschlagt. Demzufolge ist bei einer höheren Raumgeschwindigkeit früher mit Schlupf zu rechnen. Bei der Raumgeschwindigkeit von 10000 1/h tritt auch nach 250 Sekunden noch kein Schlupf auf. Die mittlere Beladung des Katalysators beträgt zu diesem Zeitpunkt 15,3 mol/m^3. Bei 50000 1/h sind nach 50 Sekunden bereits 16 ppm NH_3-Schlupf zu verzeichnen. Damit kein Schlupf auftritt, muss deshalb bei höheren Raumgeschwindigkeiten die Dosierung begrenzt werden, auch wenn das angestebte Beladungsniveau noch nicht erreicht ist.

5.3.4 NH_3-Schlupf im dynamischen Betrieb

Unter stationären Bedingungen ist kein NH_3-Schlupf zu verzeichnen, wenn das Feedverhältnis an den NO_x-Umsatz angepasst ist. Im Fahrbetrieb treten jedoch schnelle und unvorhersehbare Änderungen des Motorbetriebspunktes auf. Es ändern sich Temperatur, Raumgeschwindigkeit, NO_x-Konzentration und NO_2-Anteil und damit NO_x-Umsatz und Reduktionsmittelbedarf sowie das Speichervermögen des SCR-Katalysators.

Besonders kritisch sind Lastsprünge von leerlaufnahen Betriebspunkten auf hohe Last. Bei Betriebspunkten mit niedriger Last ist die Abgastemperatur vergleichsweise niedrig. Der SCR-Katalysator kann eine große Menge Ammoniak speichern, ohne dass die NH_3-Schlupfgrenze erreicht wird. Während des Lastsprungs steigt der Abgasmassenstrom schlagartig an. Abgastemperatur und NO_x-Konzentration nehmen sprunghaft zu. Wie schnell sich die Temperatur in den Bauteilen ausbreitet, hängt neben deren Position im Abgasstrang auch von der Höhe des Abgasmassenstroms ab. Wärmekapazitäten verzögern den Temperaturanstieg und schwächen ihn ab. Je höher der Abgasmassenstrom, desto mehr Wärme wird durch das Abgassystem getragen und desto schneller steigt die Temperatur. Als Folge des Temperaturanstiegs kann dann Ammoniak desorbieren und aus dem Katalysator entweichen.

Charakterisieren lässt sich der Temperaturanstieg anhand des Zeitraums, in dem die Temperatur noch nicht nennenswert ansteigt (Totzeit) und der Steigung des Temperaturanstiegs im steilsten Punkt. Im Folgenden wird der Einfluss der Temperatur vor dem Lastsprung (Starttemperatur), der Steigung des Temperaturanstiegs (Temperaturrampe), der Höhe des Abgasmassenstroms und der NO_x-Konzentration nach dem Sprung, der Totzeit und des NO_2-Anteils auf das NH_3-Schlupfverhalten diskutiert. Ausgehend von der in Tabelle 5.1 dargestellten Grundkonfiguration wird jeweils ein Parameter variiert. Der Abgasmassenstrom vor dem Lastsprung liegt bei 50 kg/h. Die NO_x-Konzentration beträgt 50 ppm. Das Feedverhältnis ist so gewählt, dass sich vor dem Lastsprung ein konstanter NH_3-Schlupf von 10 ppm einstellt. Zeitgleich mit der Änderung des Massenstroms wird die Dosierung abgeschaltet.

Starttemperatur	200 °C
Temperaturrampe	20 K/s
Abgasmassenstrom nach dem Sprung	500 kg/h
NO_x-Konzentration nach dem Sprung	500 ppm
Totzeit	5 s
NO_2-Anteil	20 %

Tabelle 5.1 : Grundkonfiguration für die Lastsprungsimulation

Abbildung 5.19 stellt den Einfluss der Temperatur auf das NH_3-Schlupfverhalten des SCR-Katalysators bei Lastwechseln dar.

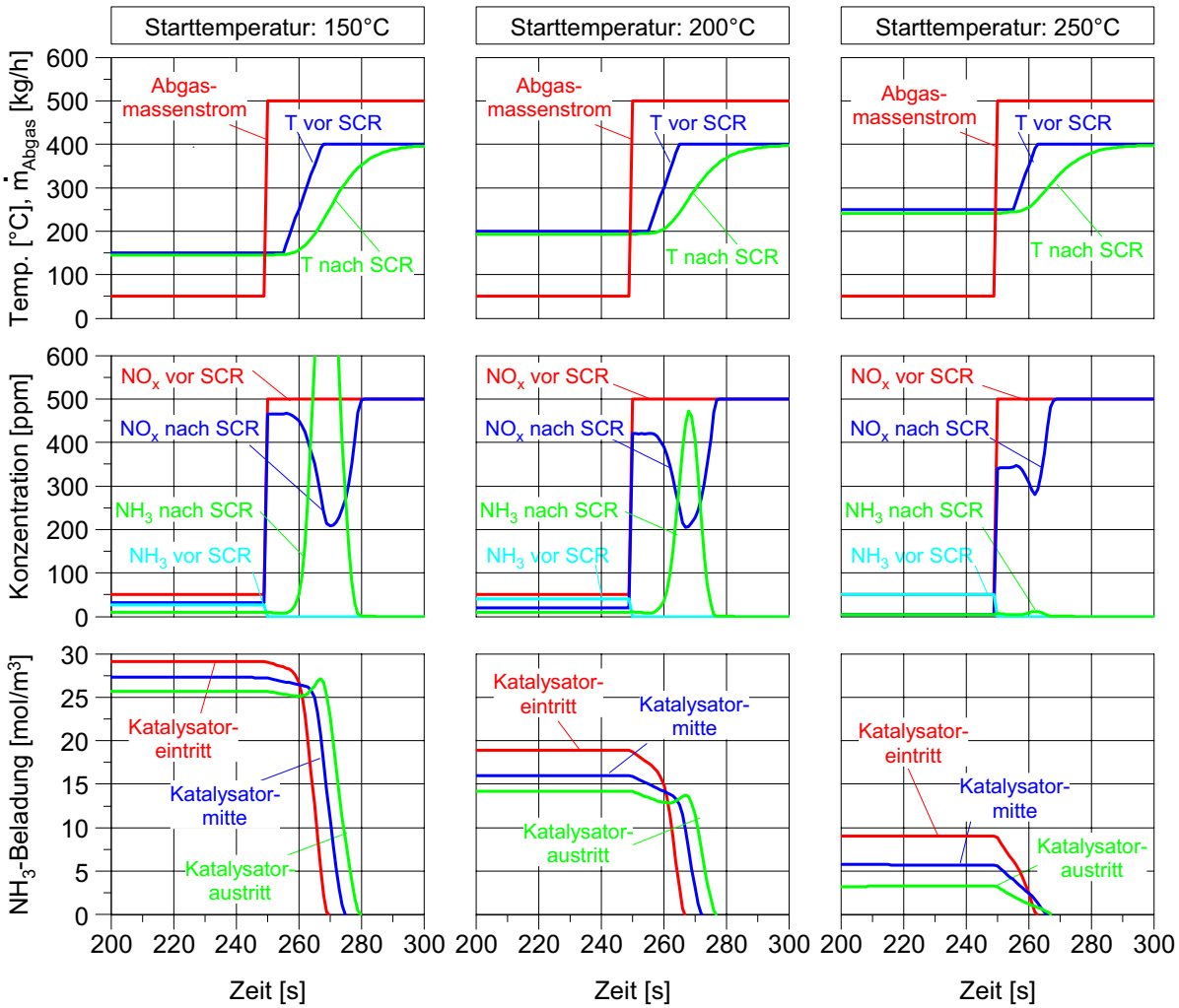


Abbildung 5.19 Einfluss des Temperaturniveaus vor dem Lastsprung auf das NH_3-Schlupfverhalten des SCR-Katalysators

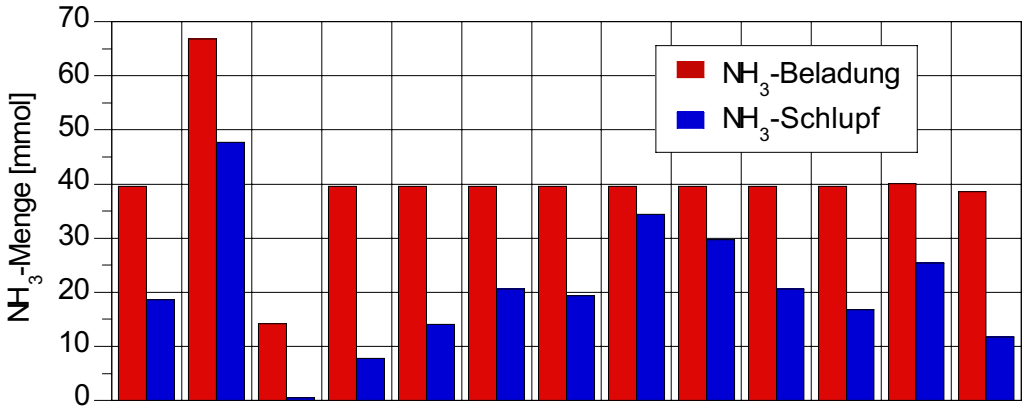
Bei einer Starttemperatur von 150˚C speichert der Katalysator große Mengen Ammoniak, ohne dass es unter stationären Bedingungen zu NH_3-Schlupf kommt. Die NH_3-Beladung im vorderen Teil des Katalysators beträgt 29 mol/m^3, im hinteren Teil 26 mol/m^3. Der Stickoxidumsatz ist temperaturbedingt niedrig. Nach dem Lastsprung verharrt die Temperatur zunächst für 5 Sekunden auf konstantem Niveau. Bedingt durch den höheren Abgasmassenstrom nimmt allerdings die umgesetzte Stickoxidmenge zu. Gleichzeitig wird kein Ammoniak mehr dosiert. Die Beladung nimmt im gesamten Katalysator leicht ab. Sobald die Temperatur ansteigt, verringert sich das Speichervermögen des Katalysators, und zwar in dem Maße, wie der Temperaturanstieg den Katalysator erfasst. Zunächst desorbiert im vorderen Bereich Ammoniak. Die Konzentration in der Gasphase erhöht sich. Der Abgasstrom trägt das Ammoniak in den stromabwärts gelegenen Teil des Katalysators und steigert dort kurzzeitig die NH_3-Beladung, bis auch in diesem Teil die Temperatur zunimmt und Ammoniak desorbiert. Dem abnehmenden Adsorptionsvermögen steht eine hohe Gasphasenkonzentration gegenüber. Es kommt zu NH_3-Schlupf. Die Höhe des Schlupfes wird dadurch gemildert, dass im Zuge des Temperaturanstiegs auch der NO_x-Umsatz stark ansteigt. Der Anteil des gespeicherten Ammoniaks, der als Schlupf entweicht, ist also umso höher, je weniger vor und während des Temperaturanstiegs durch Reaktion verbraucht wird. Der Schlupf kommt erst wieder zum Erliegen, sobald der Katalysator komplett entleert

ist. Der NO_x-Umsatz sinkt dann auf Null ab.

Bei 200˚C Starttemperatur ist die Gleichgewichtsbeladung niedriger. Sie beträgt etwa 18 mol/m^3 im Eintritt und sinkt im hinteren Teil des Katalysators auf etwa 14 mol/m^3 ab. Bedingt durch die höhere Temperatur ist die Stickoxidkonvertierung bereits vor dem Temperaturanstieg höher. In der Phase zwischen Abschalten der Dosierung und Ansteigen der Temperatur wird mehr Ammoniak verbraucht. Dennoch kommt es zu ca. 460 ppm Schlupf, da die Desorption die Reaktion überwiegt.

Erst bei 250˚C reagiert das eingespeicherte Ammoniak überwiegend mit NO_x. Die Beladung ist nochmals deutlich geringer und nimmt zum Austritt hin stark ab. Ammoniak, welches im vorderen Teil des Katalysators desorbiert, kann im hinteren Teil noch aufgenommen werden, ohne dass die NH_3-Konzentration hinter dem Katalysator nennenswert ansteigt. Der NO_x-Umsatz geht bereits auf Null zurück, bevor der Katalysator vollständig auf 400˚C aufgeheizt ist.

Das Ergebnis der Parametervariation ist in Abbildung 5.20 zusammengefasst. Dargestellt ist die NH_3-Beladung des Katalysators vor dem Sprung und die NH_3-Menge, die nach dem Lastsprung als Schlupf entweicht. Die Starttemperatur von 150˚C führt zur im Vergleich höchsten Beladung. Mit etwa 48 mmol entweicht der größte Teil ungenutzt aus dem Katalysator. Durch Erhöhen der Temperatur auf 250˚C verringert sich die eingespeicherte Menge deutlich. Unter diesen Bedingungen ist nur wenig NH_3-Schlupf zu verzeichnen. Der größte Teil reagiert mit NO_x.



Starttemp. [˚C]	200	150	250	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Temp.-Rampe [K/s]	20	20	20	5	10	20	20	20	20	20	20	20	20
Abgasmassenstr. [kg/h]	500	500	500	500	500	100	300	500	500	500	500	500	500
NO_x-Konz. [ppm]	500	500	500	500	500	500	500	100	200	500	500	500	500
Totzeit [s]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	10	5	5
NO_2-Anteil [%]	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	0	50

Abbildung 5.20 Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf den NH_3-Schlupf bei Lastwechseln

Ein flacherer Temperaturanstieg führt ebenfalls zu einem Rückgang des Schlupfes. Das Speichervermögen des Katalysators nimmt langsamer ab. Somit bleibt mehr Zeit, in der die eingespeicherte Menge durch Reaktionen aufgebraucht wird.

Mit steigendem Abgasmassenstrom nimmt der NH_3-Schlupf leicht ab. Ein hoher Abgasmassenstrom trägt zwar mehr Wärme in den Katalysator, allerdings nimmt auch der NO_x-Mengenstrom zu. Der zweite Effekt überwiegt, so dass insgesamt mehr Ammoniak umgesetzt wird. Eine geringe NO_x-Konzentration vermindert dagegen den NO_x-Mengenstrom. Der NH_3-Schlupf steigt dann an.

Eine verlängerte Totzeit vermindert den NH_3-Schlupf. Je länger der Zeitraum vor dem Temperaturanstieg ist, desto mehr Zeit bleibt, in der die eingespeicherte Ammoniakmenge der SCR-Reaktion zugeführt wird, ohne zu desorbieren.

Mit steigendem NO_2-Anteil nimmt der NO_x-Umsatz zu. Der NO_2-Anteil nimmt Einfluss auf die Reaktionsrate des SCR-Reaktion. Dies verringert schon vor dem Lastsprung die NH_3-Beladung des Katalysators. Insbesondere in der Hochlastphase wird infolge des hohen NO_x-Mengenstroms mehr Stickoxid umgesetzt. Dementsprechend sinkt der Ammoniakschlupf.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Temperatur den größten Einfluss auf die Höhe des NH_3-Schlupfes hat.

Im motorischen Betrieb sind die beschriebenen Parameter gekoppelt, so dass sich beim Sprung zwischen zwei Betriebspunkten stets eine charakteristische Konstellation aus Temperaturanstieg, Abgasmassenstrom und Stickoxidkonzentration einstellt. Die Konstellation ist kennzeichnend für den Motor und die Anordnung von Vorkatalysator und SCR-Katalysator im Abgasstrang. Für eine festgelegte Konfiguration aus Motor und Abgasstrang lässt sich daher ein Temperaturbereich abgrenzen, oberhalb dessen bei beliebigem Wechsel des Betriebspunktes allein durch Anpassung der Dosierung nach dem Lastsprung Ammoniakschlupf vermieden werden kann (vgl. Abschnitt 5.2.4). Unterhalb der Grenztemperatur tritt hingegen NH_3-Schlupf auf, wenn der SCR-Katalysator vor dem Lastwechsel bis an die Schlupfgrenze beladen wurde.

5.3.5 Maßnahmen zur Schlupfvermeidung

Für den Fahrbetrieb wird gefordert, dass trotz wechselnder Betriebsbedingungen kein Ammoniak das Abgassystem verlässt. Mit einem dem SCR-Katalysator nachgeordneten Oxidationskatalysator kann Ammoniak oxidiert werden. Dabei können allerdings neben den erwünschten Reaktionsprodukten Stickstoff und Wasser auch Stickoxide oder Distickstoffoxid entstehen. Darüber hinaus steht Ammoniak, welches am Oxidationskatalysator reagiert, nicht mehr für die SCR-Reaktion zur Verfügung, was zu einem erhöhten Reduktionsmittelverbrauch führt. Der Einsatz eines Oxidationskatalysators ist daher nur als flankierende Maßnahme zu sehen.

Die Gefahr von NH_3-Schlupf lässt sich durch eine Reihe von Maßnahmen verringern. Eine wirksame Methode ist die gezielte Steuerung des NH_3-Beladungsprofils im Katalysator. Wird der SCR-Katalysator nicht über seine gesamte Länge mit Ammoniak beladen, so kann bei einem Temperaturanstieg desorbierendes Ammoniak aufgefangen werden. In Abbildung 5.21 ist ein Lastsprung bei nicht angepasster und angepasster Beladung gegenübergestellt. Im ersten Fall ist das Feedverhältnis so eingestellt, dass sich ein konstanter NH_3-Schlupf von 10 ppm ergibt. Bedingt durch die niedrige Katalysatortemperatur ist der NO_x-Umsatz gering. Es wird nur wenig Ammoniak verbraucht. Das Beladungsgleichgewicht wird im gesamten Katalysator erreicht. Es beträgt im Mittel etwa 27,5 mol/m^3. Durch den Temperaturanstieg wird Desorption erzwungen. Die Ammoniakkonzentration hinter dem Katalysator steigt auf etwa 1200 ppm an.

Wird die Reduktionsmitteldosierung hingegen vermindert, beziehungsweise frühzeitig abgeschaltet, so wird der Katalysator nicht vollständig beladen. Im Eintritt liegt die NH_3-Beladung bei 28 mol/m^3. Im hinteren Teil des Katalysators ist noch kein Ammoniak eingespeichert. Sobald die Temperatur infolge des Lastsprungs ansteigt, wird Ammoniak lokal freigesetzt. Dennoch kommt es nur zu einem geringen Schlupf, da der Katalysator genügend unbesetzte Speicherzentren bereithält, um die freigesetzte Ammoniakmenge zwischenspeichern zu können, bis sie durch Reaktion verbraucht wird. Bedingt durch die geringere Ammoniakmenge, wird allerdings insgesamt etwas weniger Stickoxid umgesetzt.

Mit Blick auf eine Betriebsstrategie ist zu beachten, dass eine Verminderung des NH_3-Beladungsniveaus im Katalysator zu einem Rückgang des erzielten NO_x-Umsatzes führt. Sofern der Umsatz den angestrebeten Zielwert unterschreitet, ist es erforderlich, zusätzliche Speicherkapa-

zität durch Vergrößerung des Katalysatorvolumens zu schaffen. Besonders wirksam hinsichtlich der Einspeicherung von überschüssigem Ammoniak ist ein zusätzlicher SCR-Katalysator, wenn er ein niedrigeres Temperaturniveau als der erste SCR-Katalysator aufweist und wenn seine Temperatur bei Laständerung langsamer ansteigt. Dies ist der Fall, wenn er stromabwärts in einigem Abstand hinter dem ersten SCR-Katalysator angeordnet wird.

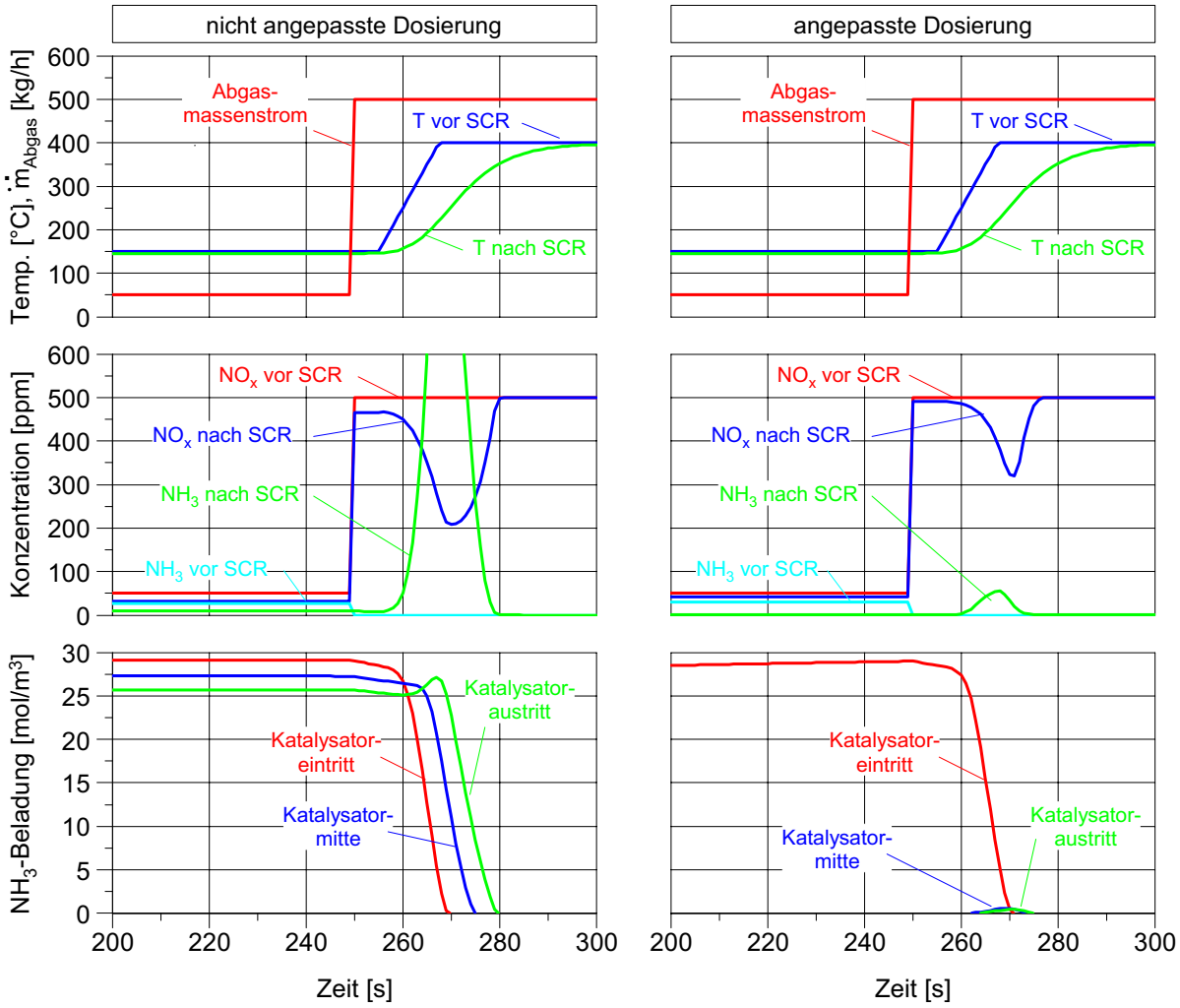


Abbildung 5.21 NO_x-Umsatz, NH_3-Schlupf und Gleichgewichtsbeladung bei nicht angepasster Dosierung

Ein weiterer Ansatz zu Verminderung der Schlupfgefahr besteht in der Erhöhung des Temperaturkollektivs am SCR-Katalysator in Betriebszyklen. Höhere Temperaturen haben zur Folge, dass zum einen der Katalysator weniger Ammoniak einspeichert und zum anderen die NO_x-Reaktionsrate ansteigt, so dass die Dosierung direkter an den Bedarf angepasst werden kann, ohne dass ein hohes Beladungsniveau im Katalysator erforderlich ist. Das Temperaturniveau lässt sich erhöhen, wenn der SCR-Katalysator näher am Motor positioniert wird, beziehungsweise wenn durch Beeinflussung der motorischen Verbrennung dem Abgas mehr Wärme zugeführt wird. Bei der motornahen Anordnung des SCR-Katalysators sind zwei Aspekte zu beachten. Zum einen liegen die Spitzentemperaturen des Abgases höher als im Unterbodenbereich des Fahrzeugs. Der Katalysator kann somit nur soweit verschoben werden, wie es die Temperaturbeständigkeit des Aktivmaterials zulässt. Zum andern fallen die Temperaturgradienten bei Laständerungen steiler aus. Dies begünstigt grundsätzlich die Desorption von Ammoniak.

Neben der Anpassung der Dosierung und der Einflussnahme auf das Betriebstemperaturkollek-

tiv des SCR-Katalysators kann der Umfang an Ammoniakschlupf durch gezielte Optimierung des Ammoniakspeicherverhaltens minimiert werden. Hier sind zwei Entwicklungsziele zu nennen. Der Ammoniakschlupf kann vermindert werden, wenn der Katalysator bei hoher Aktivität ein geringes Speichervermögen aufweist. Das Konversionsverhalten des SCR-Katalysators korreliert allerdings direkt mit der Anzahl der Aktivzentren. Der Minimierung des Speichervermögens sind somit Grenzen gesetzt. Allerdings wird Ammoniak darüber hinaus auch an anderen Zentren des Washcoat angelagert, ohne dass dort eine Stickoxidkonvertierung erfolgt. Das Speichervermögen ist somit optimal, wenn Ammoniak nur an Aktivzentren adsorbiert.

Bei hohem Speichervermögen sinkt die Gefahr von NH_3-Schlupf, wenn der Einfluss der Temperatur auf das Speichervermögen gering ist. Je geringer der Temperatureinfluss, desto weniger Ammoniak desorbiert bei einem Temperaturanstieg. Hierbei ist allerdings zu bedenken, dass das chemische Gleichgewicht des Adsorptionvorgangs die Einflussnahme stark einschränkt.

5.4 NO_2-Bildung am Oxidationsvorkatalysator

Bedingt durch die hohen Temperaturen bei der motorischen Verbrennung und die schnelle Abkühlung der Verbrennungsprodukte während der Expansion im Zylinder ist im Abgas fast ausschließlich Stickstoffmonoxid vorhanden. Im Temperaturbereich bis 300°C werden am SCR-Katalysator jedoch die höchsten NO_x-Konvertierungsraten erzielt, wenn der NO_2-Anteil 50% beträgt. Sowohl bei einem geringeren als auch bei einem höheren NO_2-Anteil nimmt die NO_x-Konvertierung ab. Ab einer Temperatur von 300°C kann auf NO_2 verzichtet werden, ohne dass die Konvertierungsrate stark zurückgeht. Ein NO_2-Anteil von mehr als 50% ist hingegen unerwünscht. Die Konvertierung von NO_2 führt dann zu einem Mehrbedarf an Ammoniak. Dem Oxidationsvorkatalysator kommt somit speziell im unteren Temperaturbereich die Aufgabe zu, das gewünschte NO_2/NO_x-Konzentrationsverhältnis von maximal 50% einzustellen.

Wie bereits in Abschnitt 3.3.3 erläutert, sind der NO_2-Bildung am Oxidationskatalysator von Seiten der Reaktionskinetik und des chemischen Gleichgewichts Grenzen gesetzt. Bei der Auslegung des SCR-Systems ist daher besonders darauf zu achten, dass durch geeignete Katalysatorpositionierung die Temperaturkollektive im Oxidationskatalysator und im SCR-Katalysator gezielt aufeinander abgestimmt werden.

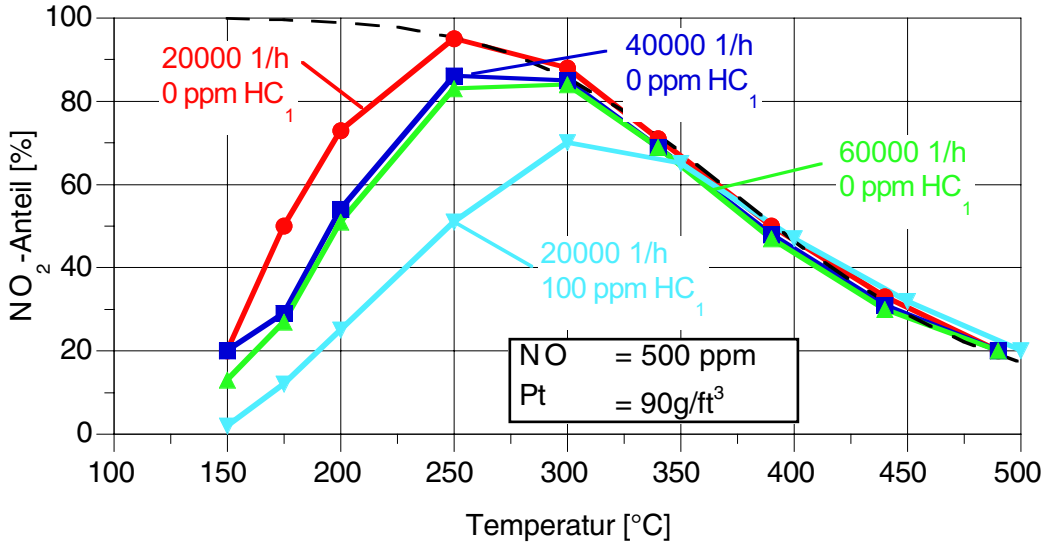


Abbildung 5.22 Einfluss der Raumgeschwindigkeit und der HC-Konzentration auf die NO_2-Bildung am Oxidationskatalysator (Messung: ICT Karlsruhe)

Die NO_2-Bildung wird maßgeblich durch die Temperatur, die Raumgeschwindigkeit und die

Abgaszusammensetzung beeinflusst (Abbildung 5.22). Ab etwa 150°C wird in nennenswertem Umfang NO_2 gebildet. Je nach Raumgeschwindigkeit steigt der NO_2-Anteil im Bereich von 250°C auf Werte zwischen 85%-90% an und geht dann bei höheren Temperaturen wieder zurück. Bis zu einer Temperatur von 300°C ist der NO_2-Anteil durch die Reaktionskinetik der NO_2-Bildung limitiert. Der NO_2-Anteil nimmt ab, wenn die Raumgeschwindigkeit ansteigt, wenn also die Kontaktzeit der Moleküle im Katalysator gering ist. Bei höheren Temperaturen wird die NO_2-Bildung durch das chemische Gleichgewicht begrenzt.

Kohlenwasserstoffe sowie Kohlenmonoxid hemmen die NO_2-Bildung, da sie mit NO um Sauerstoff konkurrieren, der an den Aktivzentren des Katalysators adsorbiert ist. Darüber hinaus wird NO_2 zum Teil wieder zu NO reduziert. Folglich fällt der NO_2-Anteil unter Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen geringer aus. Bei 150°C ist in diesem Fall noch kein NO_2 zu verzeichnen. Der Maximalwert liegt mit etwa 70% deutlich niedriger und wird erst bei einer um 50°C höheren Temperatur erreicht.

Die Forderung nach einem konstanten NO_2-Anteil von 50% wird bei 380°C erfüllt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Bereich hoch, so dass das chemische Gleichgewicht unabhängig von der Raumgeschwindigkeit erreicht wird. Mit steigender Temperatur nimmt der NO_2-Anteil ab. Im Hinblick auf die SCR-Reaktion ist diese Charakteristik optimal. Im Temperaturbereich unter 380°C überwiegt im chemischen Gleichgewicht hingegen der NO_2-Anteil. Gleichzeitig wird die Kinetik der NO_2-Bildung sehr stark durch Änderungen der Raumgeschwindigkeit beeinflusst.

5.4.1 NO_2-Anteil und SCR-Aktivität im MVEG-Zyklus

Die Anordnung des Oxidationskatalysators im Abgasstrang wird bei der derzeitigen Fahrzeugapplikation stark durch den verfügbaren Bauraum bestimmt. Bei heutigen Serienfahrzeugen befindet sich der Katalysator direkt hinter der Turbine des Abgasturboladers. Durch den Einbauort ist der Temperaturbereich im Fahrbetrieb festgelegt. Anhand des MVEG-Zyklus wird nachfolgend der Einfluss des Temperaturverlaufs und der Raumgeschwindigkeit auf den NO_2-Anteil erläutert und dessen Auswirkung auf die NO_x-Konvertierung im SCR-Katalysator diskutiert.

In Abbildung 5.23 ist der Temperaturverlauf nach Turbine und am SCR-Katalysator, die Raumgeschwindigkeit am Oxidationskatalysator sowie NO_2-Anteile und der erzielte NO_x-Umsatz über der Zeit aufgetragen. Bis etwa 300 Sekunden nach Testbeginn wird praktisch kein NO_2 erzeugt. In der Startphase emittiert der Motor in größerem Umfang Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid. Die Temperatur am Vorkatalysator beträgt in diesem Zeitraum maximal 190°C. Die Aktivität des Oxidationskatalysators ist gering. Es werden bevorzugt HC und CO konvertiert. Nach 300 Sekunden steigt die Temperatur des SCR-Katalysators bis auf etwa 100°C an. Die Temperatur des Oxidationskatalysators beträgt dann im Leerlauf etwa 140°C und bei Beschleunigungen etwa 200°C. Im Leerlauf ist der Abgasmassenstrom niedrig. Die Belastung der Katalysatoren ist sehr gering. Am Oxidationskatalysator wird NO_2 gebildet. Am SCR-Katalysator ist NO_x-Umsatz zu verzeichnen.

Mit einsetzender Beschleunigung steigt die Temperatur an den Katalysatoren an. Dennoch bricht der NO_2-Anteil wieder ein. Dies hat zur Folge, dass der NO_x-Umsatz stark zurückgeht. Sowohl der Oxidationskatalysator als auch der SCR-Katalysator reagieren bei den vorherrschenden Temperaturen sehr sensibel auf eine veränderte Raumgeschwindigkeit. Sowohl die NO_2-Bildung als auch die NO_x-Reduktion ist durch die geringe Geschwindigkeit der beteiligten Reaktionen limitiert.

Im außerstädtischen Teil weist das Abgassystem ein höheres Temperaturniveau auf. Der Oxidationskatalysator hat eine Temperatur von 220-320°C, die Temperatur des SCR-Katalysators steigt kontinuierlich zum Testende hin von 150°C auf 270°C an. Während im vorangegangenen

Teil des Fahrzyklus der NO_x-Umsatz maßgeblich durch den zu niedrigen NO_2-Anteil begrenzt war, tritt hier nun ein weiteres Phänomen in Erscheinung. Bedingt durch die geringe Raumgeschwindigkeit während der Konstantfahrten wird am Oxidationskatalysator bis zu 68% NO_2 gebildet. Der NO_2-Anteil ist für eine optimale NO_x-Konvertierung zu hoch. Deutlich wird dies, wenn die NO_2-Anteile vor und hinter dem SCR-Katalysator verglichen werden. Im ersten Teil des Zyklus liegen sie nahezu gleichauf. Im außerstädtischen Teil steigt dagegen der NO_2-Anteil hinter dem SCR-Katalysator auf 80-90%. Hier zeigt sich, dass der SCR-Katalysator den hohen NO_2-Anteil nicht verwerten kann. Es wird in erster Linie NO und eine entsprechende Menge NO_2 konvertiert. Das verbleibende NO_x besteht dann vorwiegend aus NO_2.

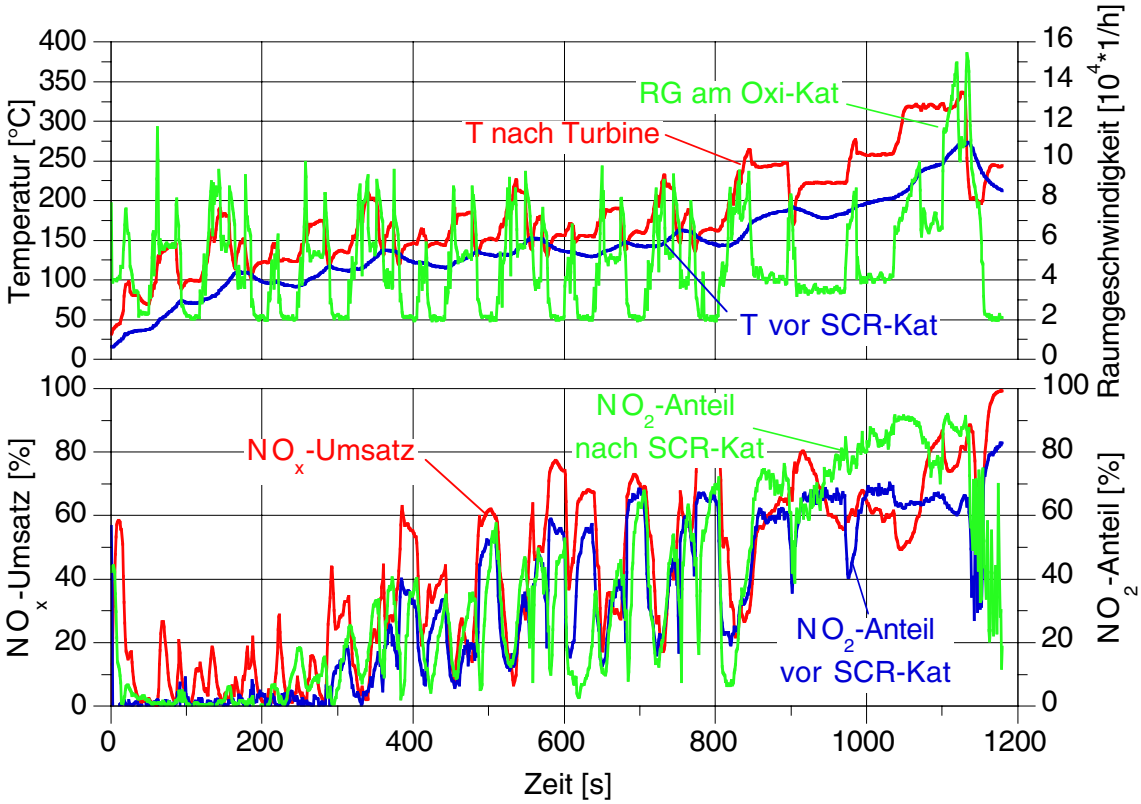


Abbildung 5.23 Einfluss des Temperaturverlaufs und der Raumgeschwindigkeit auf NO_2-Anteil und NO_x-Umsatz im MVEG-Zyklus

5.4.2 Maßnahmen zur Optimierung des NO_2-Anteils

Bei der Optimierung des NO_2-Anteils ist ein Zielkonflikt zu lösen, der darin besteht, dass in der Startphase tendenziell zu wenig und während des Fahrbetriebs bei mittlerer Geschwindigkeit zu viel NO_2 erzeugt wird. Bedingt durch seine Position hinter der Turbine bewegt sich der Oxidationskatalysator stets im kinetisch kontrollierten Bereich der NO_2-Bildung. Für die Optimierung des NO_2-Anteils sind folgende Aspekte zu diskutieren, die gezielt aufeinander abgestimmt werden müssen.

- Veränderung des Katalysatorvolumens
- Veränderung der Aktivität des Katalysators
- Beeinflussung der NO_2-Bildungsrate durch Einbringen von HC
- Veränderung der Position des Katalysators

Durch Veränderung des Katalysatorvolumens wird der Zeitraum beeinflusst, in dem Stickoxidmoleküle und Aktivkomponente des Katalysators in Kontakt treten können. Die Aktivität des Katalysators wird im Wesentlichen durch die Edelmetallbeladung beeinflusst. Katalysatoren

mit hoher Beladung haben ein breiteres Temperaturfenster und reagieren weniger sensibel auf Raumgeschwindigkeitsänderungen sowie auf HC- und CO-Belastung als niedrig beladene Katalysatoren. Die NO_2-Bildung steigt allerdings stark an. Wie in Abbildung 5.22 dargestellt, geht die NO_2-Bildung mit steigender Kohlenwasserstoffkonzentration zurück. Durch gezielte Einbringung von HC kann somit der NO_2-Anteil gesteuert werden.

Durch Verschieben des Katalysators im Abgasstrang wird das Betriebstemperaturkollektiv verändert. Ideal ist ein Temperaturbereich, der in weiten Teilen oberhalb von 380°C liegt. Die NO_2-Bildung bewegt sich dann bei chemischem Gleichgewicht stets unterhalb von 50%.

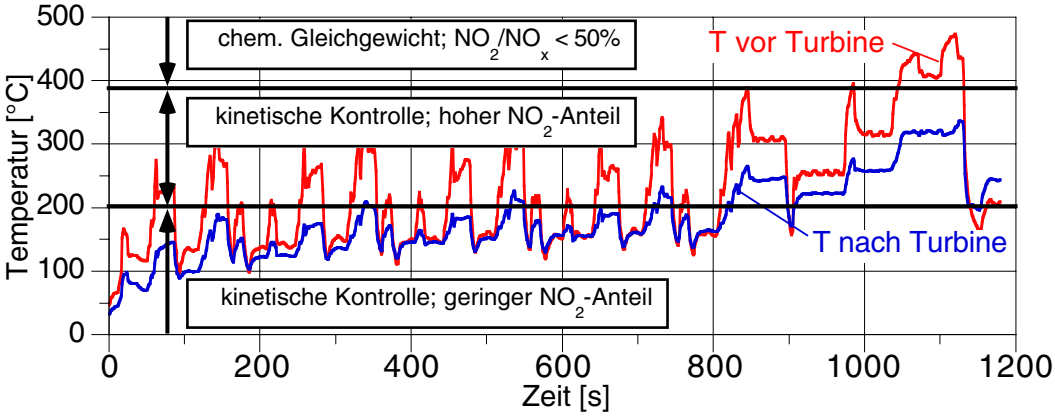


Abbildung 5.24 Abgrenzung unterschiedlicher Bereiche der NO_2-Produktion am Oxidationsvorkatalysator

Ein höheres Temperaturniveau findet sich vor der Turbine direkt im Auslasskrümmer. In Abbildung 5.24 sind Temperaturverläufe im MVEG-Zyklus vor und hinter der Abgasturbine dargestellt. Zur Verdeutlichung sind drei Temperaturbereiche unterschiedlicher NO_2-Produktion am Oxidationskatalysator abgegrenzt. Im unteren Temperaturbereich reagiert der Katalysator sehr sensibel auf Laständerungen. Im mittleren Bereich ist insbesondere bei einem hochbeladenen Katalysator mit einem zu hohen NO_2-Anteil zu rechnen. Bei hohen Temperaturen weist der Oxidationskatalysator dagegen eine optimale Betriebscharakteristik auf.

In Leerlaufphasen ist das Temperaturniveau vor und hinter der Turbine fast gleich. Es beträgt etwa 150°C. In Beschleunigung steigt die Temperatur vor der Turbine stärker an und erreicht typischerweise 250-300°C. Hinter der Turbine sind dann 180-220°C zu verzeichnen. Im außerstädtischen Teil liegt die Temperatur vor der Turbine praktisch immer über 250°C und steigt bis auf 475°C an. Die Temperatur hinter der Turbine variiert hier lediglich zwischen 220°C und 335°C.

Bei der derzeitigen Katalysatorposition hinter dem Abgasturbolader bewegt sich die Temperatur im ersten Teil des Fahrzyklus überwiegend im stark reaktionskinetisch kontrollierten Bereich. In Beschleunigungsphasen bricht der NO_2-Anteil daher ein. Durch Verlagerung eines Teils des Oxidationskatalysators direkt in den Abgaskrümmer ist hingegen grundsätzlich mit einer Vergleichmäßigung des NO_2-Anteils zu rechnen. Bei steigender Last nimmt zwar die Raumgeschwindigkeit zu. Gleichzeitig steigt aber auch die Temperatur des Abgases stärker an, als hinter der Turbine. Es ist zu erwarten, dass sich der raumgeschwindigkeitsbedingte Rückgang und der temperturbedingte Anstieg des NO_2-Anteils teilweise kompensieren. Dabei ist die Kompensation umso stärker ausgeprägt, je mehr Katalysatorvolumen vor dem Turbolader untergebracht werden kann. Wenn das Katalysatorvolumen gering ist, dominiert der Raumgeschwindigkeitseinfluss bei der NO_2-Bildung. In diesem Fall wäre ein zusätzlicher Oxidationskatalysator hinter der Abgasturbine vorzusehen, damit genügend NO_2 während der Beschleunigung gebildet wird. Die Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid

würde bei den vorherrschenden Temperaturen jedoch weitgehend am Oxidationskatalysator vor der Turbine erfolgen, so dass ein weiterer Oxidationskatalysator hinter der Turbine entlastet würde.

Im außerstädtischen Teil bewegt sich die Temperatur im Zeitraum zwischen Sekunde 820 und 1020 in einem kritischen Bereich. Hier ist unabhängig von der Position des Oxidationskatalysators grundsätzlich mit einem Überangebot an NO_2 zu rechnen. Bei der Anordnung des Katalysators hinter der Turbine wird eine hohe Tieftemperaturaktivität gefordert. Der Katalysator besitzt daher vergleichsweise viel Volumen und ist hoch mit Aktivkomponente beladen. Solche „scharfen“ Oxidationskatalysatoren erzeugen im mittleren Temperaturbereich bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten zwangsläufig viel NO_2.

5.5 Simulation des SCR-Katalysators im MVEG-Fahrzyklus

In dynamischen Fahrzyklen ist der SCR-Katalysator stark wechselnden Randbedingungen ausgesetzt. Es ändern sich Abgasmassenstrom, Abgaszusammensetzung und -temperatur. Die Aktivität des SCR-Katalysators ist durch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften bestimmt. Sofern der Katalysatortyp gewählt ist, kann der erzielte NO_x-Umsatz bei der Fahrzeugapplikation im Wesentlichen durch folgende Größen beeinflusst werden:

- Reduktionsmittelangebot
- NO_2-Anteil im Abgas
- Katalysatorgröße
- Temperaturkollektiv am SCR-Katalysator

Nachfolgend wird mit Hilfe des Simulationsmodells der Einfluss der genannten Größen auf den NO_x-Umsatz am Beispiel des MVEG-Zyklus diskutiert. Die der Rechnung zugrunde liegenden Messdaten wurden auf dem dynamischen Motorprüfstand ermittelt. Die Grundkonfiguration des Abgassystems ist in Abschnitt 4.2.4 beschrieben.

5.5.1 Einfluss der Dosiervorschrift

Wie bereits erläutert, wird der höchste NO_x-Umsatz erreicht, wenn der Katalysator hoch mit Ammoniak beladen ist. Dabei ist dieses Verhalten am ausgeprägtesten bei niedrigen Temperaturen. Gleichzeitig ist dann die Gefahr am größten, dass es bei einem Temperaturanstieg zu Ammoniakschlupf kommt. In Abbildung 5.25 sind drei unterschiedliche Dosierprofile in ihrer Auswirkung auf NO_x-Umsatz, NH_3-Beladung und NH_3-Schlupf gegenübergestellt. Bei Dosierprofil A wird Ammoniak entsprechend einem Feedverhältnis von $\alpha = 1$ eingebracht, Dosierprofil B entspricht dem erwarteten NO_x-Umsatz, und Dosierprofil C beschreibt eine optimierte Dosiervorschrift.

Bis etwa zur 300. Sekunde nach Testbeginn wird unabhängig von der eingebrachten NH_3-Menge nahezu kein NO_x umgesetzt. Die Temperatur am SCR-Katalysator beträgt lediglich 100°C. Am Oxidationsvorkatalysator wird noch kein NO_2 gebildet. Das Reduktionsmittel führt ausschließlich zu einer Beladungserhöhung im SCR-Katalysator. Im weiteren Verlauf wird insbesondere in den Leerlaufphasen, wenn der NO_2-Anteil hoch ist, NO_x konvertiert. Die höchsten Umsätze werden bei Dosierprofil A erzielt. Der NO_x-Umsatz bei einer Dosierung nach Dosierprofil C liegt etwas niedriger. Deutlich weniger NO_x-Umsatz ist hingegen insbesondere im ECE-Teil des Zyklus zu verzeichnen, wenn die Dosierung stets am erwarteten Stickoxidumsatz orientiert wird (Dosierprofil B). Bei Dosierung A steigt ab der 820. Sekunde die Ammoniakkonzentration hinter dem Katalysator an. Bei 1100 Sekunden erreicht sie 400 ppm und sinkt dann wieder ab. Schon vor diesem Zeitpunkt sind einzelne Konzentrationsspitzen während Beschleunigungsphasen zu verzeichnen. Bei Dosierung B und C sind die Peaks weniger ausgeprägt. Die NH_3-Austrittskonzentration liegt hier im gesamten Test unter 30 ppm.

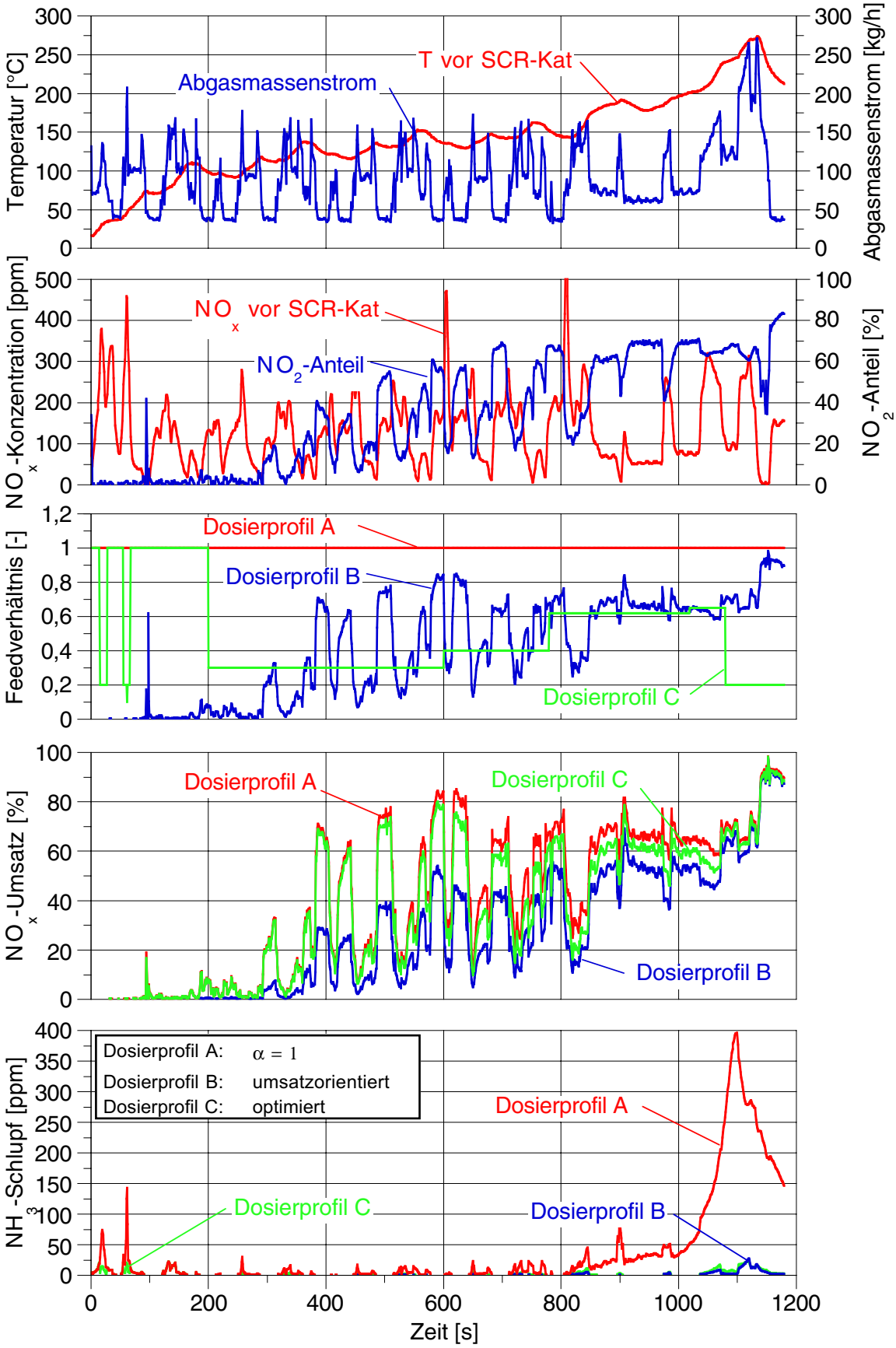


Abbildung 5.25 Einfluss der Reduktionsmitteldosierung auf den NO_x-Umsatz und den NH_3-Schlupf im MVEG-Zyklus

Das hohe Feedverhältnis bei Dosierung A bewirkt ein schnelles Füllen des Katalysators (vgl. Abbildung 5.26). Der Stickoxidumsatz wird daher hauptsächlich durch die Temperatur und den NO_2-Anteil begrenzt. Nach 300 Sekunden ist die Beladung im vorderen Teil bereits auf etwa 40 mol/m^3 angewachsen. Bedingt durch das hohe Speichervermögen des Katalysators bei den vorherrschenden Temperaturen wird dort ein Großteil des eingebrachten Ammoniaks eingelagert. Die Beladung nimmt zum Austritt hin stark ab und liegt dort bei weniger als 5 mol/m^3. In Betriebspunkten mit hoher Ammoniakkonzentration und hohem Abgasmassenstrom kann das Ammoniak nicht vollständig zur Katalysatorwand diffundieren. Es kommt zu NH_3-Schlupf, obwohl die Beladung des Katalysators eine Einspeicherung zuließe. Dies deutet darauf hin, dass das Katalysatorvolumen mit 2,45 l in der zugrunde liegenden Konfiguration knapp bemessen ist. Im weiteren Testverlauf wird Ammoniak weiter eingelagert, da die Dosiermenge den Verbrauch stets überschreitet. Der Anstieg des NH_3-Schlupfes ab 820 Sekunden ist auf eine Temperaturzunahme zurückzuführen. Das Speichervermögen des Katalysators nimmt ab. Ammoniak desorbiert und bewirkt einen Konzentrationsanstieg in der Gasphase auf bis zu 300 ppm. Infolgedessen wird auch der hintere Teil des Katalysators mit Ammoniak beladen. Gleichzeitig wird weiterhin entsprechend der NO_x-Rohemission Ammoniak eingebracht. Hierdurch steigt die Konzentration im Gastrom weiter an. Das tatsächliche Reduktionsmittelangebot übersteigt den Bedarf erheblich. Nach 1000 Sekunden ist das Speichervermögen des Katalysators erschöpft. Jeder weitere Temperaturanstieg hat NH_3-Schlupf zur Folge. Nach 1100 Sekunden ist nahezu die gesamte eingespeicherte NH_3-Menge desorbiert. Gleichzeitig geht die Temperatur zurück. Das Adsorptionsvermögen des Katalysators steigt wieder an. Die Konzentration hinter dem Katalysator nimmt ab.

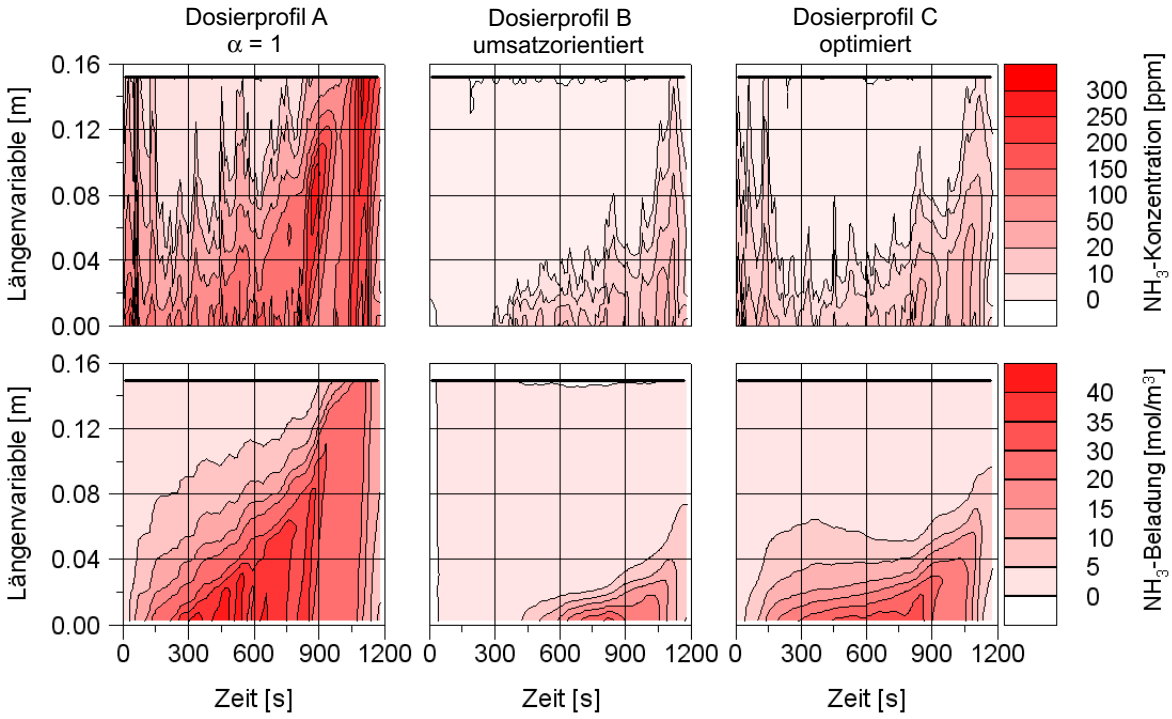
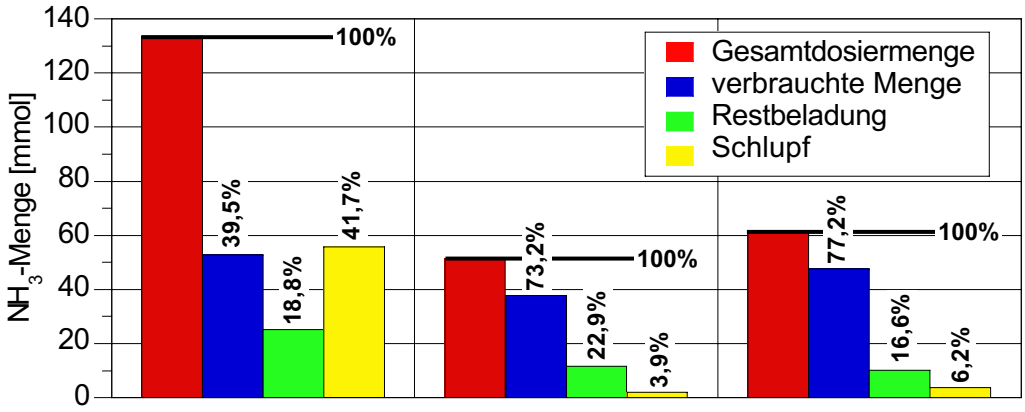


Abbildung 5.26 Vergleich der NH_3-Konzentration in der Gasphase und der NH_3-Beladung in Abhängigkeit vom Dosierprofil

Bei Dosierprofil B steigt die Beladung des Katalysators nach 300 Sekunden an. Davor wird praktisch kein Reduktionsmittel dosiert. Der Katalysator wird im weiteren Verlauf des ECE-Teils lediglich im Eintrittsbereich beladen. Mit steigender Temperatur vergleichmäßigt sich das Beladungsprofil. Dennoch erfährt die hintere Hälfte fast keine Beladung. Zu keinem Zeitpunkt ist mit Schlupf zu rechnen. Der Umsatz wird aber maßgeblich durch die niedrige NH_3-Beladung

des Katalysators limitiert.

Dosierprofil C verbindet die Forderung nach maximalem NO_x-Umsatz und minimalem NH_3-Schlupf. In der Startphase wird überdosiert, um den Katalysator schnell mit Ammoniak zu beladen. Die Dosierung wird kurzzeitig reduziert, falls Ammoniakschlupf zu erwarten ist. Nach 200 Sekunden ist die gewünschte Beladung erreicht. Die Dosierung wird an den Bedarf angepasst. Da die SCR-Reaktion aus der eingespeicherten Menge bedient wird, ist es lediglich erforderlich, dass das gewünschte Beladungsniveau erhalten bleibt. Die Dosierung erfolgt mit einem konstanten Feedverhältnis, welches sich an dem erwarteten mittleren NO_x-Umsatz der momentanen Betriebsphase orientiert.



NO_x-Umsatz	Dosierprofil A $\alpha = 1$	Dosierprofil B umsatzorientiert	Dosierprofil C optimiert
ECE	20,0%	9,3%	17,6%
EUDC	60,3%	47,9%	54,4%
Gesamt	38,4%	26,9%	34,4%

Abbildung 5.27 NH_3-Bilanz und NO_x-Umsatz im MVEG-Zyklus für verschiedene Dosiervorschriften

In Abbildung 5.27 sind das Ammoniakangebot und der NO_x-Umsatz gegenübergestellt. Bei Dosiervorschrift A wird mit 38,4% der im Vergleich höchste NO_x-Umsatz erreicht. Von der eingesetzten Ammoniakmenge (133,6 mmol) werden allerdings nur 52,7 mmol durch Reaktion verbraucht. 25,1 mmol verbleiben im Katalysator und der mit 55,7 mmol größte Teil entweicht als NH_3-Schlupf. Bei Dosierung B ist der NH_3-Schlupf sehr gering. Der NO_x-Umsatz beträgt allerdings nur 26,9%. Insbesondere im ECE-Teil geht die Konvertierung stark zurück. Ein vergleichsweise großer Teil der Dosiermenge (37,6 mmol) verbleibt im Katalysator. Bei Dosierung C beläuft sich die Dosiermenge auf 47,5 mmol. Mit 77,2% reagiert der größte Teil am SCR-Katalysator. Die eingespeicherte Menge ist mit 10,2 mmol am niedrigsten, jedoch steigt der NH_3-Schlupf gegenüber Dosierung B leicht an. Der NO_x-Umsatz beträgt 34,4%.

5.5.2 Einfluss des NO_2-Anteils

Die Reaktionskinetik am SCR-Katalysator wird maßgeblich durch den NO_2-Anteil beeinflusst. In Abschnitt 5.4 wurde auf den Zusammenhang zwischen NO_2-Bildung und Temperatur sowie Raumgeschwindigkeit am Oxidationsvorkatalysator eingegangen. Um maximalen NO_x-Umsatz zu erzielen, wird stets ein NO_2-Anteil von 50% angestrebt. In Abbildung 5.28 ist der NO_x-Umsatz bei optimiertem NO_2-Anteil dargestellt.

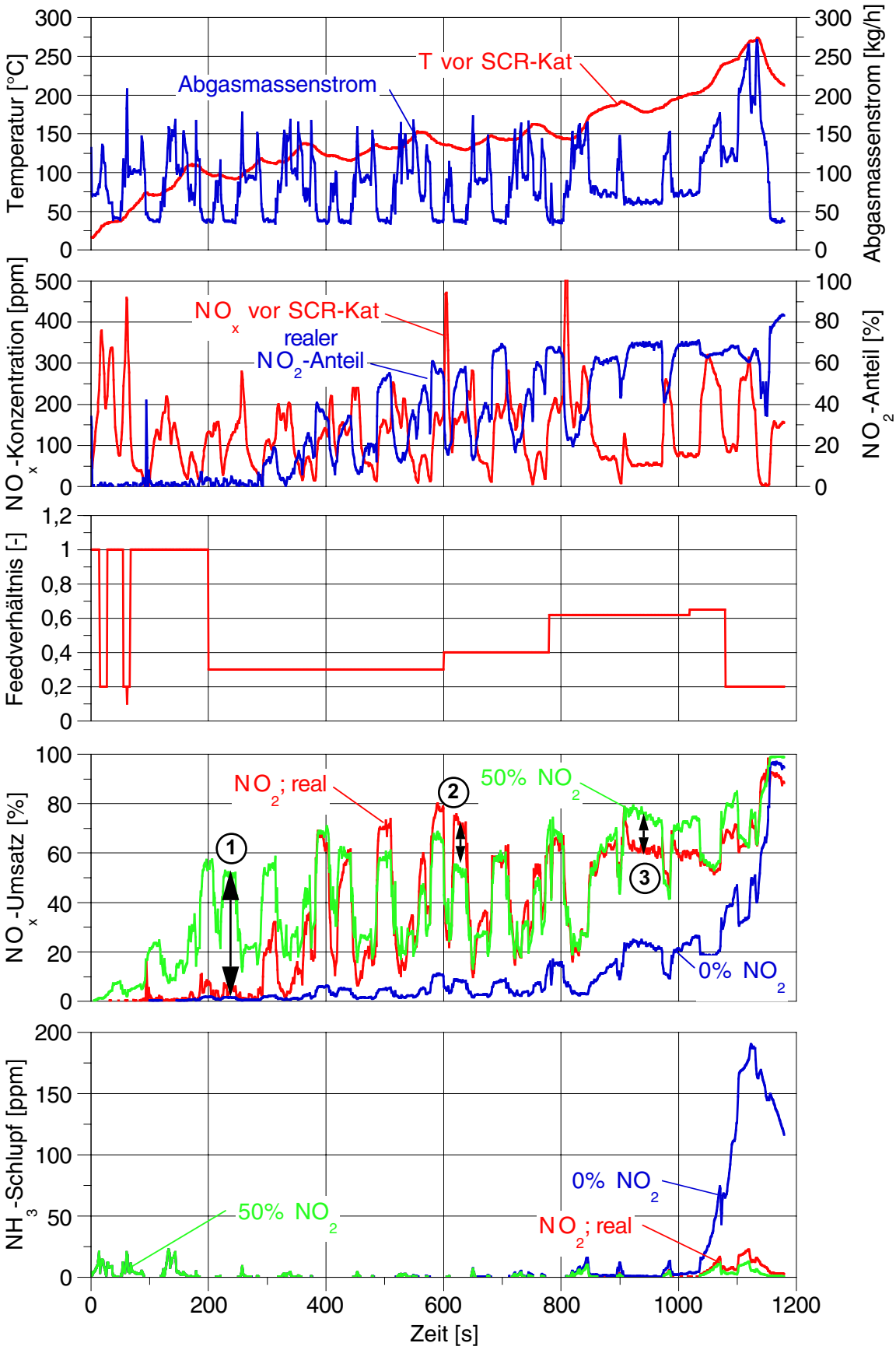


Abbildung 5.28 Einfluss des NO_2-Anteils auf den NO_x-Umsatz und den NH_3-Schlupf im MVEG-Zyklus

Zum Verleich ist das Ergebnis bei 0% NO_2-Anteil und bei realem NO_2-Verlauf aufgetragen.

Wenn sich nur NO im Abgas befindet, bricht der NO_x-Umsatz stark ein. Im ECE-Teil des Fahrzyklus wird praktisch kein NO_x konvertiert. Lediglich im außerstädtischen Teil steigt der Umsatz auf 20-40% an und beträgt im gesamten Test 11,5% (Abbildung 5.30). Als Folge des niedrigen Umsatzes wird zunächst praktisch das gesamte Reduktionsmittel eingespeichert. Bedingt durch den Temperaturanstieg ab der 1050. Sekunde desorbiert eine große Ammoniakmenge und wird aus dem Katalysator ausgetragen. Der NH_3-Schlupf steigt auf nahezu 200 ppm an. Von 61,5 mmol Gesamtdosiermenge entweichen 25,2 mmol als Schlupf. 21% verbleiben im Katalysator und lediglich 15,3 mmol werden verbraucht. Wenn der NO_2-Anteil 50% beträgt, ist bereits in der Startphase eine NO_x-Konvertierung zu verzeichnen. Bedingt durch die niedrige Raumgeschwindigkeit wird nach 200 Sekunden im Leerlauf bereits über 50% Umsatz erreicht (Markierung 1). Während Beschleunigungsphasen bricht der Umsatz weniger stark ein. Hier wird die Konvertierung nicht durch einen Rückgang des NO_2-Anteils zusätzlich eingeschränkt. Im außerstädtischen Teil steigt der Umsatz insbesondere in den Phasen konstanter Geschwindigkeit, bedingt durch den optimalen NO_2-Anteil, deutlich an (Markierung 3). Im Zeitraum zwischen 500. und 700. Sekunde ist ein Umsatzrückgang zu verzeichnen (Markierung 2). Dies ist damit zu begründen, dass die Beladung als Folge des höheren Reduktionsmittelverbrauchs während der Startphase zurückgegangen ist. Wird die Dosierung an den höheren Bedarf angepasst (Abbildung 5.29), so steigt die NO_x-Konvertierung in dieser Testphase nahezu auf das ursprüngliche Niveau an. Im weiteren Verlauf des Zyklus wird ein nochmals höherer NO_x-Umsatz erzielt.

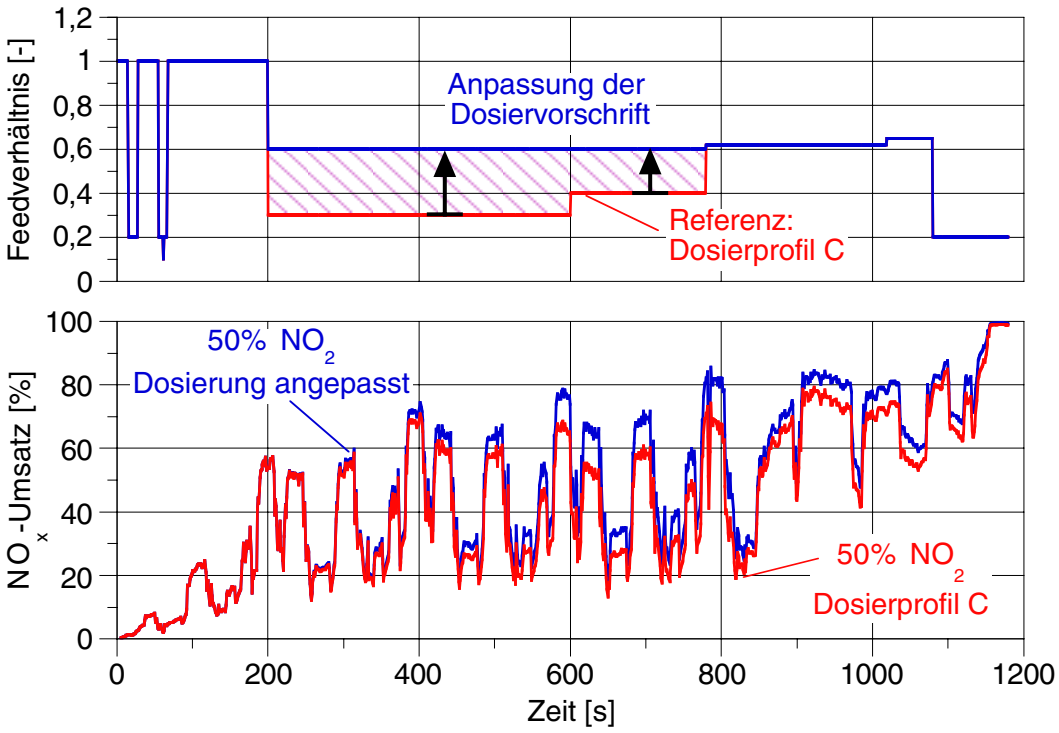
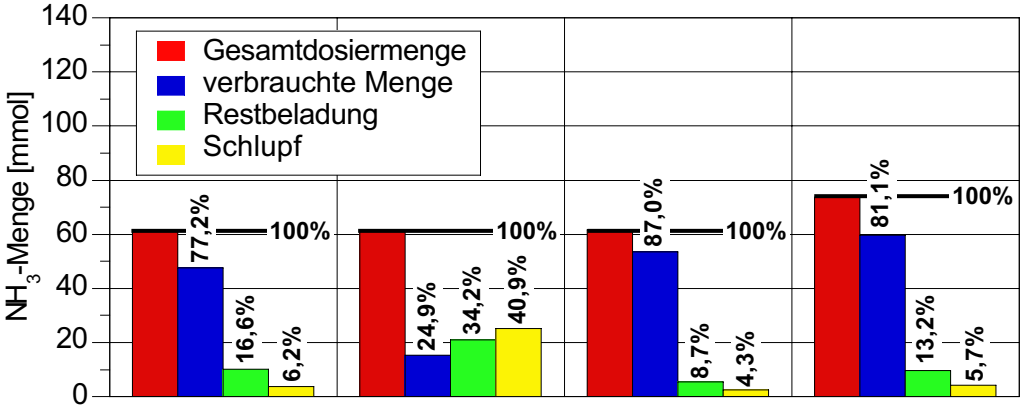


Abbildung 5.29 Verbesserung des NO_x-Umsatzes bei 50% NO_2 durch Anpassung der Dosiervorschrift an den höheren Reduktionsmittelbedarf

Im ECE-Teil steigt der NO_x-Umsatz durch Optimierung des NO_2-Anteils bei gleicher Dosiervorschrift von 17,6% auf 24,7%. Durch Anpassung der Dosierung nimmt er auf 28,2% zu. Der Umsatz im EUDC-Teil wächst von ursprünglich 54,4% auf 56,9% beziehungsweise 62,9%. Durch beide Maßnahmen erhöht sich somit der Gesamtumsatz um 10 Prozentpunkte auf 44%. Anhand der NH_3-Bilanz wird deutlich, dass ein optimierter NO_2-Anteil die spontane Konver-

tierung von NO_x auch bei vermindertem Beladungsniveau begünstigt. Von der eindosierten Menge wird 87% durch Reaktion umgesetzt. Lediglich 8,7% verbleiben im Katalysator und 4,3% entweichen als NH_3-Schlupf. Durch Erhöhen der Gesamtdosiermenge wird ein deutlich höherer NO_x-Umsatz erzielt. Die Reduktionsmittelausnutzung fällt mit 81% allerdings niedriger aus.



NO_x-Umsatz	NO_2; real Dosierprofil C Referenz	0% NO_2 Dosierprofil C Referenz	50% NO_2 Dosierprofil C Referenz	50% NO_2 Dosierung angepasst
ECE	17,6%	2,0%	24,7%	28,2%
EUDC	54,4%	22,8%	56,9%	62,9%
Gesamt	34,4%	11,5%	39,4%	44,0%

Abbildung 5.30 NH_3-Bilanz und NO_x-Umsatz im MVEG-Zyklus in Abhängigkeit vom NO_2-Anteil

5.5.3 Einfluss der Katalysatorgröße

Wird der Katalysator vergrößert, so steht dem Gas ein längerer Zeitraum zur Verfügung, um aus dem Gasstrom an die Katalysatorwand zu diffundieren beziehungsweise dort mit einem aktiven Zentrum in Wechselwirkung zu treten. NH_3-Schlupf, der bei hoher Strömungsgeschwindigkeit infolge begrenzter Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle auftreten kann, wird vermindert. Gleichzeitig steigt mit dem Katalysatorvolumen die aktive Masse und damit das Potenzial, NO_x zu konvertieren. Abbildung 5.31 und 5.32 stellen den Einfluss der Verdoppelung des Katalysatorvolumens auf NO_x-Umsatz, NH_3-Beladung und NH_3-Schlupf dar. Gegenüber dem Katalysator mit ursprünglichem Volumen nehmen die Schlupfpeaks stark ab. Nahezu die gesamte NH_3-Menge wird adsorbiert. Im gesamten Test entweicht lediglich 0,27 mmol Ammoniak aus dem Katalysator. Der NO_x-Umsatz nimmt nur geringfügig auf 36,3% zu, da die NH_3-Beladung in der ersten Hälfte des Katalysators identisch ist und lediglich im zusätzlichen Volumen das bei der ursprünglichen Katalysatorgröße als Schlupf entwichene Ammoniak eingespeichert wird. Der hintere Teil des Katalysators liefert bei der gewählten Dosiervorschrift C keinen nennenswerten Beitrag zur Stickoxidkonvertierung. Durch die Volumenvergrößerung steht allerdings ein größerer Puffer zur Verfügung, falls im vorderen Teil des Katalysators temperaturbedingt Ammoniak desorbiert. Wird die Dosierung an das größere Katalysatorvolumen angepasst, steigt der Gesamtumsatz merklich an. Der größte Zuwachs ist im EUDC-Teil zu verzeichnen. Hier ist die Beladung des Katalysators gegenüber Dosierprofil C deutlich höher.

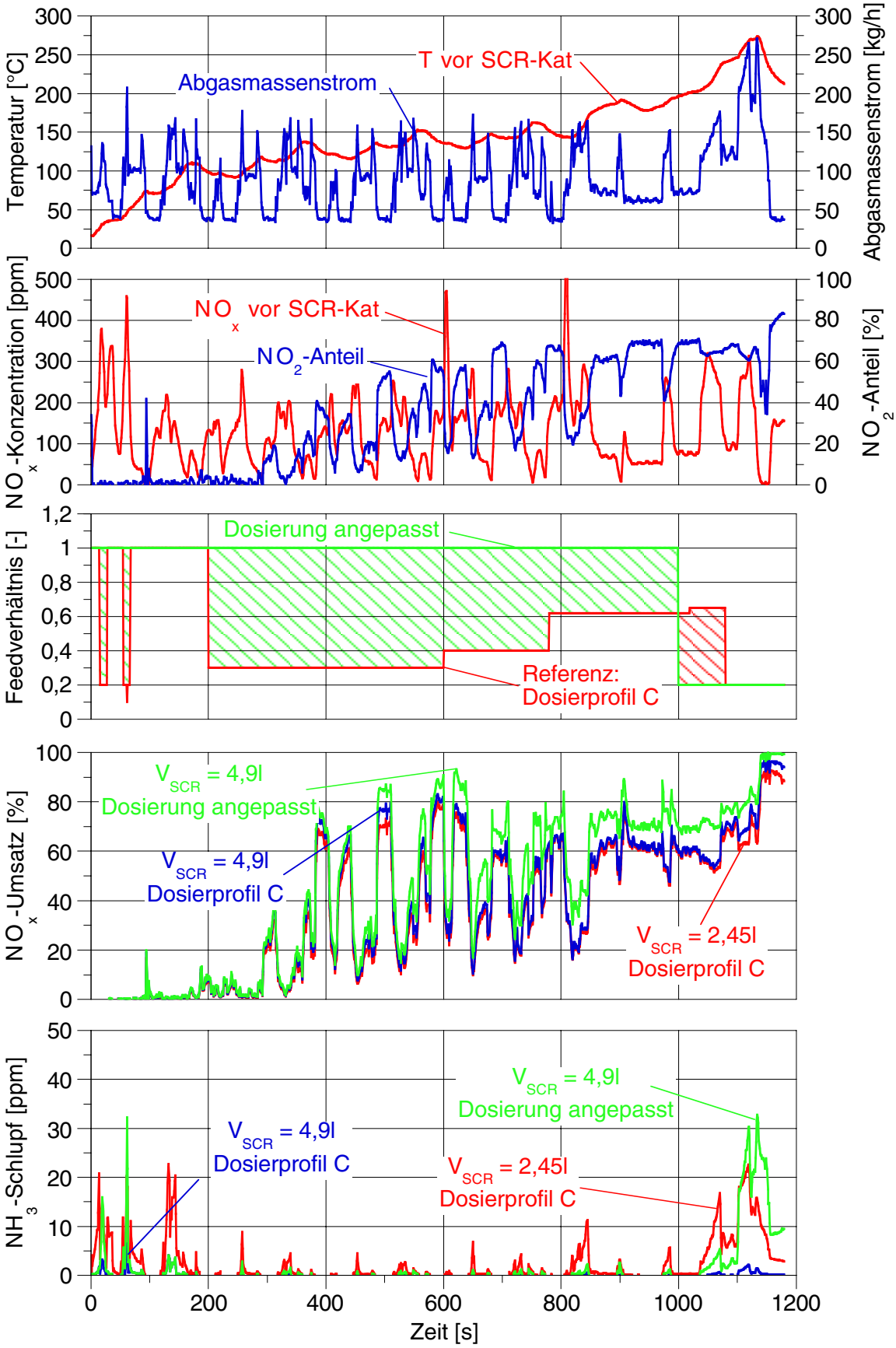


Abbildung 5.31 Einfluss der Katalysatorgröße auf den NO_x-Umsatz und den NH_3-Schlupf im MVEG-Zyklus

Der Katalysator ist über ein Drittel seiner Länge hoch mit Ammoniak beladen. Im vorderen Teil des Tests sind dem Beladungsvorgang Grenzen gesetzt. Bedingt durch das hohe Speichervermögen dringt nur wenig Ammoniak in den hinteren Teil des Katalysators vor. Ein Großteil der Aktivzentren bleibt unbesetzt. Die Dosierung weiter zu erhöhen, ist nicht zielführend. Durch das Temperaturniveau ist das Katalysatorvolumen definiert, das als reines Puffervolumen unbeladen bleibt. Wird dieses Volumen ebenfalls mit Ammoniak beaufschlagt, so muss im Falle eines starken Temperaturanstiegs mit unkontrollierbarem Ammoniakschlupf gerechnet werden.

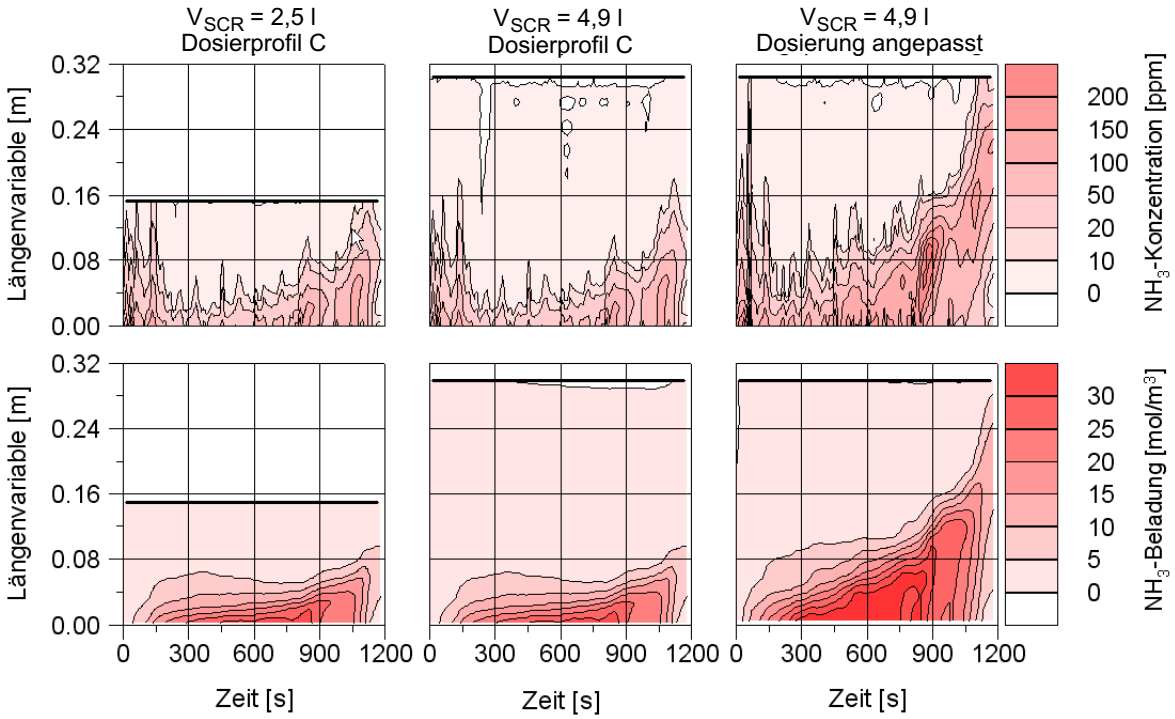
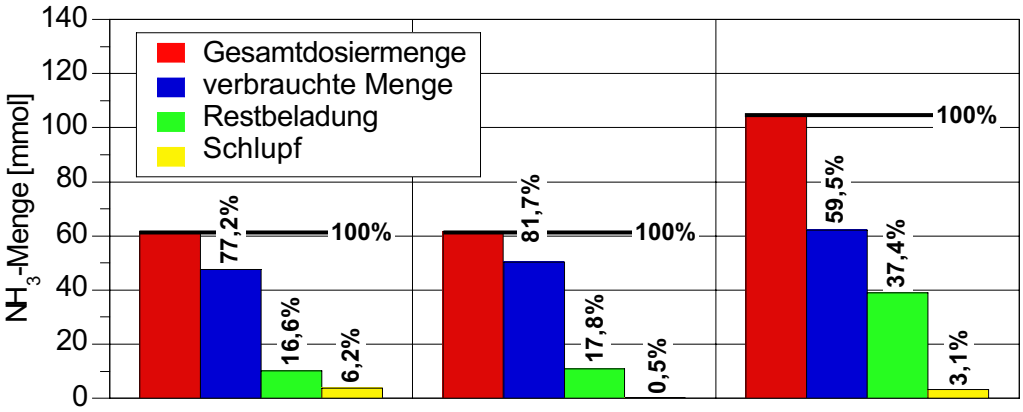


Abbildung 5.32 Vergleich der NH_3-Konzentration in der Gasphase und der NH_3-Beladung für unterschiedliche Katalysatorgröße

Aus der NH_3-Bilanz (Abbildung 5.33) wird deutlich, dass durch Erhöhen des Katalysatorvolumens NH_3-Schlupf für Dosiervorschrift C nahezu ganz vermieden werden kann. Gleichzeitig steigt der NO_x-Umsatz noch geringfügig an. Durch eine angepasste Dosierung lässt sich der NO_x-Umsatz deutlich erhöhen. Er wächst im ECE-Teil auf 23,3%, im EUDC-Teil auf 69,8% an. Der Gesamtumsatz beträgt damit 44,5%. Allerdings muss die Beladung überproportional gesteigert werden, wenn eine Erhöhung der NO_x-Konvertierung angestrebt wird. Von 104,6 mmol reagieren lediglich 62,2 mmol (59,5%) am Katalysator. 39,1 mmol (37,4%) verbleiben im Katalysator in gespeicherter Form. Der NH_3-Schlupf steigt etwas an, liegt mit 3,3 mmol aber weiterhin unter dem ursprünglichen Wert von 3,8 mmol bei 2,45 l Katalysatorvolumen.



NO_x-Umsatz	V_{SCR} = 2,45 l Dosierprofil C Referenz	V_{SCR} = 4,9 l Dosierprofil C Referenz	V_{SCR} = 4,9 l Dosierung angepasst
ECE	17,6%	19,0%	23,3%
EUDC	54,4%	56,9%	69,8%
Gesamt	34,4%	36,3%	44,5%

Abbildung 5.33 NH_3-Bilanz und NO_x-Umsatz im MVEG-Zyklus in Abhängigkeit von der Katalysatorgröße

5.5.4 Einfluss der Temperatur

Die Temperatur am SCR-Katalysator im Fahrbetrieb wird durch folgende Faktoren bestimmt:

- Enthalpie des Abgases beim aktuellen Betriebspunkt
- Wärmekapazität der vorangehenden Bauelemente
- Wärmeübergang zwischen Abgas und Auspuffsystem
- Wärmeverluste an die Umgebung

Das Temperaturniveau wird günstig beeinflusst, je näher der Katalysator am Auslass des Motors sitzt. Der Katalysator wird schneller aufgeheizt und bewegt sich, bedingt durch geringere Wandwärmeverluste auf einer höheren mittleren Temperatur. Im Folgenden wird der Einfluss der Zyklustemperatur auf den NO_x-Umsatz anhand des Temperaturverlaufs hinter der Turbine des Abgasturboladers diskutiert. Hierfür werden folgende Annahmen getroffen:

- Der Oxidationsvorkatalysator sitzt vor der Turbine. Der NO_2-Anteil entspricht dem gemessenen Verlauf bei Positionierung des Vorkatalysators hinter der Turbine.
- Der Einfluss des Oxidationskatalysators auf den Temperaturverlauf wird vernachlässigt.
- Die Temperatur vor dem SCR-Katalysator entspricht derjenigen hinter Turbine.

Die Temperatur hinter der Turbine steigt nach dem Kaltstart schnell an. Nach der ersten Beschleunigung beträgt sie kurzzeitig etwa 100°C und sinkt dann während der sich anschließenden Verzögerung wieder ab. In den Leerlaufphasen liegt sie im ECE-Teil knapp über dem Temperaturniveau im Bereich des Fahrzeugunterbodens. Beim Beschleunigen steigt sie allerdings starkt an und erreicht 200-220°C. Die Auswirkung der Temperatur spiegelt sich im NO_x-Umsatzverlauf wider. Der ECE-Umsatz steigt von 17,6% auf 23,2%.

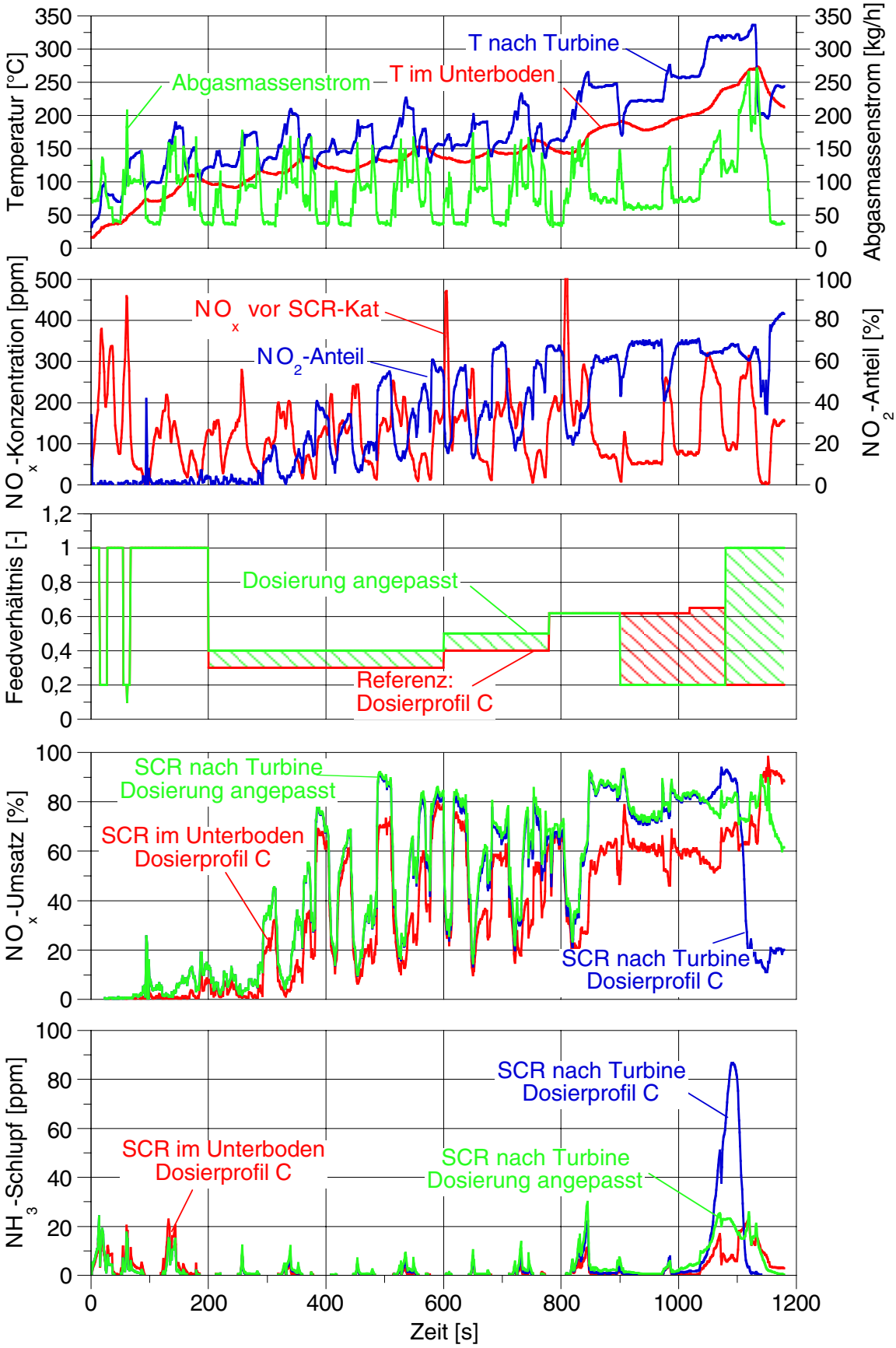


Abbildung 5.34 Einfluss des Temperaturverlaufs auf den NO_x-Umsatz und den NH_3-Schlupf im MVEG-Zyklus

Dies ist darauf zurückzuführen, dass die NO_x-Konvertierung vor allem in den Beschleunigungsphasen weniger stark zurückgeht. Der NO_2-Anteil bricht hier zwar deutlich ein. Durch den Temperaturanstieg wird jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit der SCR-Reaktionen erhöht. NO wird zunehmend ohne Beteiligung von NO_2 umgesetzt. Im außerstädtischen Teil bewegt sich die Temperatur hinter dem Abgasturbolader auf einem deutlich höheren Niveau. Die Konvertierungsrate wächst auf 80-90% an. Ab etwa der 1050. Sekunde steigt die NH_3-Konzentration hinter dem Katalysator steil an. Ammoniak wird, bedingt durch den Temperaturanstieg, desorbiert. Bei 1085 Sekunden wird das Maximum von etwa 85 ppm erreicht. Die Beladung des Katalysators sinkt unter 10 mol/m^3 ab (Abbildung 5.35). Zu diesem Zeitpunkt wird die Dosierung bei Dosierprofil C auf ein Feedverhältnis von $\alpha = 0{,}2$ reduziert. Der Bedarf liegt hingegen bei einem Feedverhältnis von $\alpha = 0{,}8$. Die eingespeicherte NH_3-Menge ist zu gering um die SCR-Reaktion in vollem Umfang zu bedienen. Der NO_x-Umsatz geht auf 20% zurück. Der EUDC-Umsatz beträgt somit lediglich 61,2%, der Gesamtumsatz steigt auf 40,5%.

Im ECE-Teil lässt sich der NO_x-Umsatz durch Erhöhen der Dosierung nicht steigern. Weitere Verbesserungen sind hier durch Optimieren des NO_2-Anteils zu erzielen. Im außerstädtischen Teil wird die Dosierung bei 900 Sekunden reduziert. Die SCR-Reaktion verbraucht eingespeichertes Ammoniak. Durch diese Maßnahme bleibt die Beladung trotz steigender Temperatur unkritisch. Bei 1080 Sekunden kann wieder mit einem Feedverhältnis von $\alpha = 1$ dosiert werden, ohne dass NH_3-Schlupf auftritt. Etwa 80% der Dosiermenge wird durch die SCR-Reaktion verbraucht, der verbleibende Teil wird vom Katalysator aufgenommen.

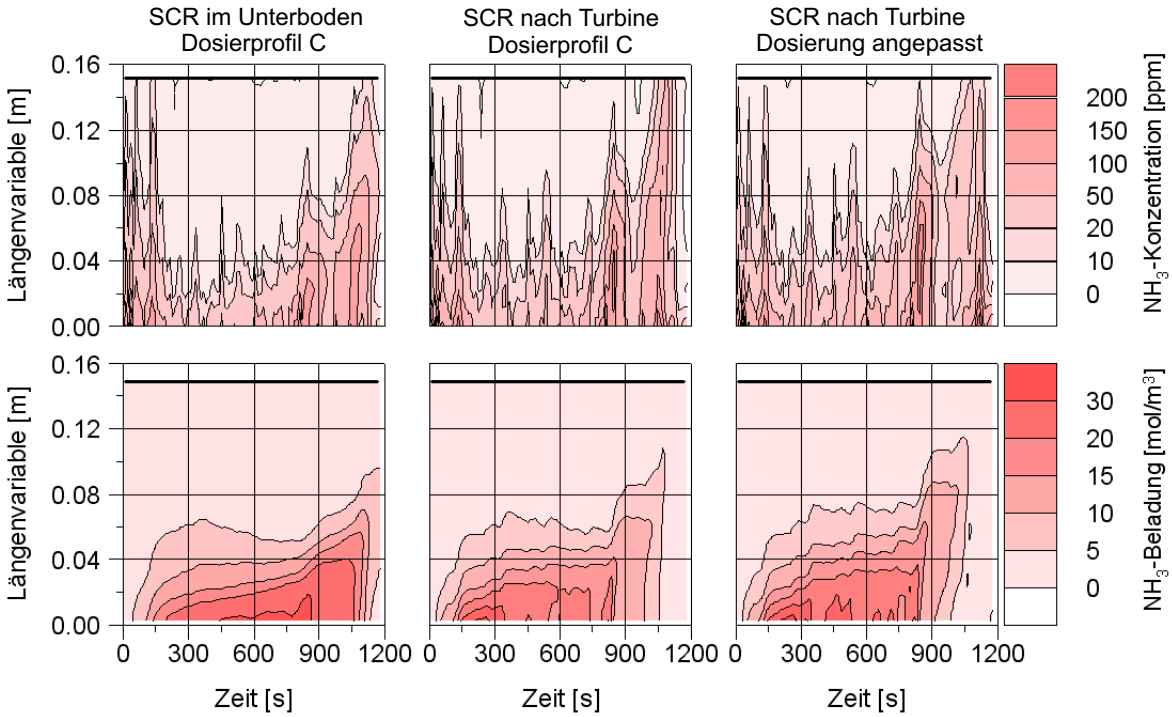
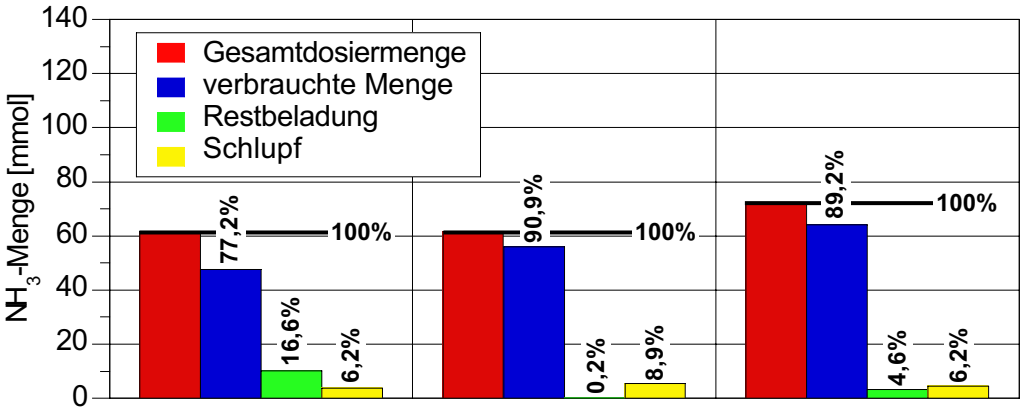


Abbildung 5.35 Vergleich der NH_3-Konzentration in der Gasphase und der NH_3-Beladung für unterschiedliche Temperaturkollektive

Aus der Ammoniakbilanz ist ersichtlich, dass bei höherer Zyklustemperatur am Testende ein deutlich größerer Anteil der eingebrachten Reduktionsmittelmenge für die SCR-Reaktion aufgewendet wird. Die Restbeladung ist gering. Bedingt durch stärkere Temperaturgradienten ändert sich der Beladungszustand des Katalysators in kürzeren Zeiträumen, so dass der erhöhten Schlupfgefahr mit einer gezielten Anpassung der Dosierung begegnet werden muss.



NO_x-Umsatz	SCR im Unterboden Dosierprofil C Referenz	SCR nach Turbine Dosierprofil C Referenz	SCR nach Turbine Dosierung angepasst
ECE	17,6%	23,2%	24,0%
EUDC	54,4%	61,2%	71,7%
Gesamt	34,4%	40,5%	45,8%

Abbildung 5.36 NH_3-Bilanz und NO_x-Umsatz im MVEG-Zyklus in Abhängigkeit von der Zyklustemperatur

Abgesehen von einer motornahen Anordnung des SCR-Katalysators, kann die Katalysatortemperatur auch durch gezieltes Anheben der Abgasenthalpie erhöht werden. Dies ist durch Spätverstellung des Einspritzzeitpunktes oder Nacheinspritzung möglich. Bei hinreichendem Wärmeeintrag in den Katalysator können daher erheblich höhere Konvertierungsraten dargestellt werden. Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass beide Maßnahmen einen Kraftstoffmehrverbrauch zur Folge haben.

5.5.5 Optimierung der Katalysatorkonfiguration

Die rechnerische Abschätzung zeigt, durch welche Maßnahmen der NO_x-Umsatz verbessert werden kann. Der höchste Zuwachs ist allerdings durch deren Kombination zu verzeichnen. Nachfolgend ist eine Anordnung beschrieben, die ohne zusätzliche Katalysatorheizmaßnahme eine deutlich höhere NO_x-Konvertierungrate erwarten lässt:

- **Vorkatalysatoren im Auslass:** Durch höhere Zyklustemperaturen können höhere NO_2-Anteile in der Startphase auch bei Beschleunigungen erzielt werden. Bei betriebswarmem Motor und höherer Last erreicht der NO_2-Anteil die Gleichgewichtslage und sinkt bei starken Beschleunigungen ab. Beim Einsatz von Oxidationskatalysatoren im Auslasstrakt ist der Einfluss der zusätzlichen Bauelemente auf das Verhalten des Turboladers zu prüfen. Darüber hinaus wird der Einbau an der beschriebenen Stelle durch den verfügbaren Bauraum begrenzt.
- **SCR-Katalysator unmittelbar nach Turbine:** Durch höhere Zyklustemperaturen werden höhere NO_x-Umsätze erzielt. Insgesamt ist die SCR-Reaktion weniger auf NO_2 angewiesen. Gleichzeitig nimmt die Notwendigkeit zur Vorlagerung von Reduktionsmittel ab. Der spontanere Umsatzanstieg erlaubt eine einfachere Dosierstrategie, die sich an den momentanen Betriebsverhältnissen orientiert. Bei motornaher Anordnung des SCR-Katalysators

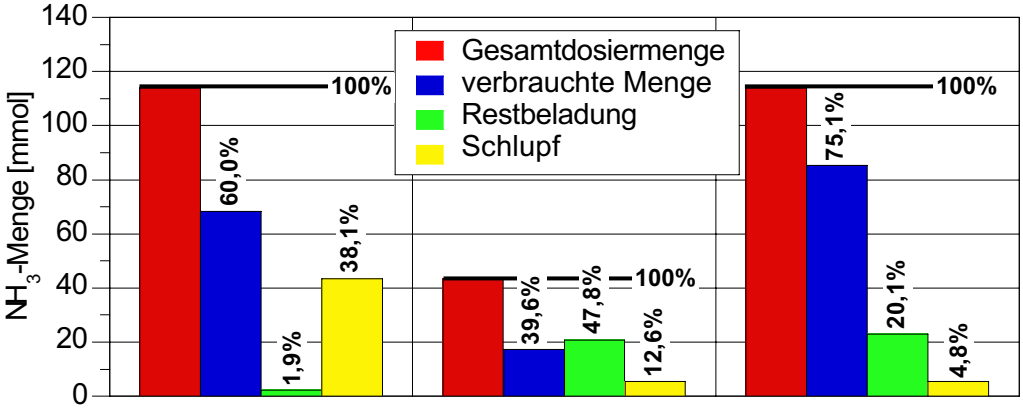
ist zu bedenken, dass aufgrund des begrenzten Bauraums nur wenig Katalysatorvolumen untergebracht werden kann.

- **Zusätzlicher Unterboden-SCR-Katalysator:** Der Katalysator bewegt sich auf einem niedrigeren Temperaturniveau und kann so helfen, die Volllastumsätze zu verbessern. Die NH_3-Oxidation bei Volllast wird verringert. Gleichzeitig wird NH_3-Schlupf des ersten Katalysators bei Lastsprüngen eingespeichert und der SCR-Reaktion zugeführt.

Mit Hilfe der Simulation wird für die beschriebene Anordnung der erzielbare NO_x-Umsatz im MVEG-Zyklus abgeschätzt. Für die Berechnung werden folgende Annahmen getroffen:

- Der NO_2-Anteil beträgt konstant 50%.
- Für den ersten SCR-Katalysator wird der Temperaturverlauf nach Turbine, für den zweiten SCR-Katalysator der Temperaturverlauf im Unterbodenbereich angenommen.
- Das Volumen des vorderen SCR-Katalysators beträgt 1,225 Liter, das des hinteren Katalysators 2,45 Liter.

In Abbildung 5.38 ist die NO_x- sowie die NH_3-Konzentration vor, zwischen und hinter den SCR-Katalysatoren sowie Temperatur, Abgasmassenstrom, Feedverhältnis und der erzielte NO_x-Umsatz an den jeweiligen Katalysatoren beziehungsweise die Gesamtkonvertierung dargestellt. Bereits kurz nach Testbeginn steigt der NO_x-Umsatz am ersten Katalysator an. Aufgrund des hohen Feedverhältnisses gelangt Ammoniak mit dem Gasstrom in den zweiten Katalysator. Die NO_x-Konvertierung setzt dort mit geringer Verzögerung ein. Im weiteren Verlauf wird der größere Teil des umgesetzten NO_x bereits am turbinennahen Katalysator konvertiert. Die NO_x-Umsatzrate steigt insbesondere in den Leerlaufphasen deutlich an. Die Konvertierungsrate am Unterbodenkatalysator ist geringer. Auch absolut wird dort weniger Ammoniak umgesetzt (Abbildung 5.37). Im ECE-Teil wird für das Gesamtsystem ein Umsatz von 43,4% erzielt. Die NO_x-Konvertierungsrate im EUDC-Teil beträgt 85%. Daraus ergibt sich ein Gesamtumsatz über beide SCR-Katalysatoren von 62,4%.



NO_x-Umsatz	SCR-Katalysator 1 nach Turbine	SCR-Katalysator 2 im Unterboden	Gesamtsystem
ECE	33,4%	15,0%	43,4%
EUDC	69,4%	51,1%	85,0%
Gesamt	49,8%	25,0%	62,4%

Abbildung 5.37 NO_x-Umsatz und NH_3-Bilanz für eine angepasste Katalysatorkonfiguration

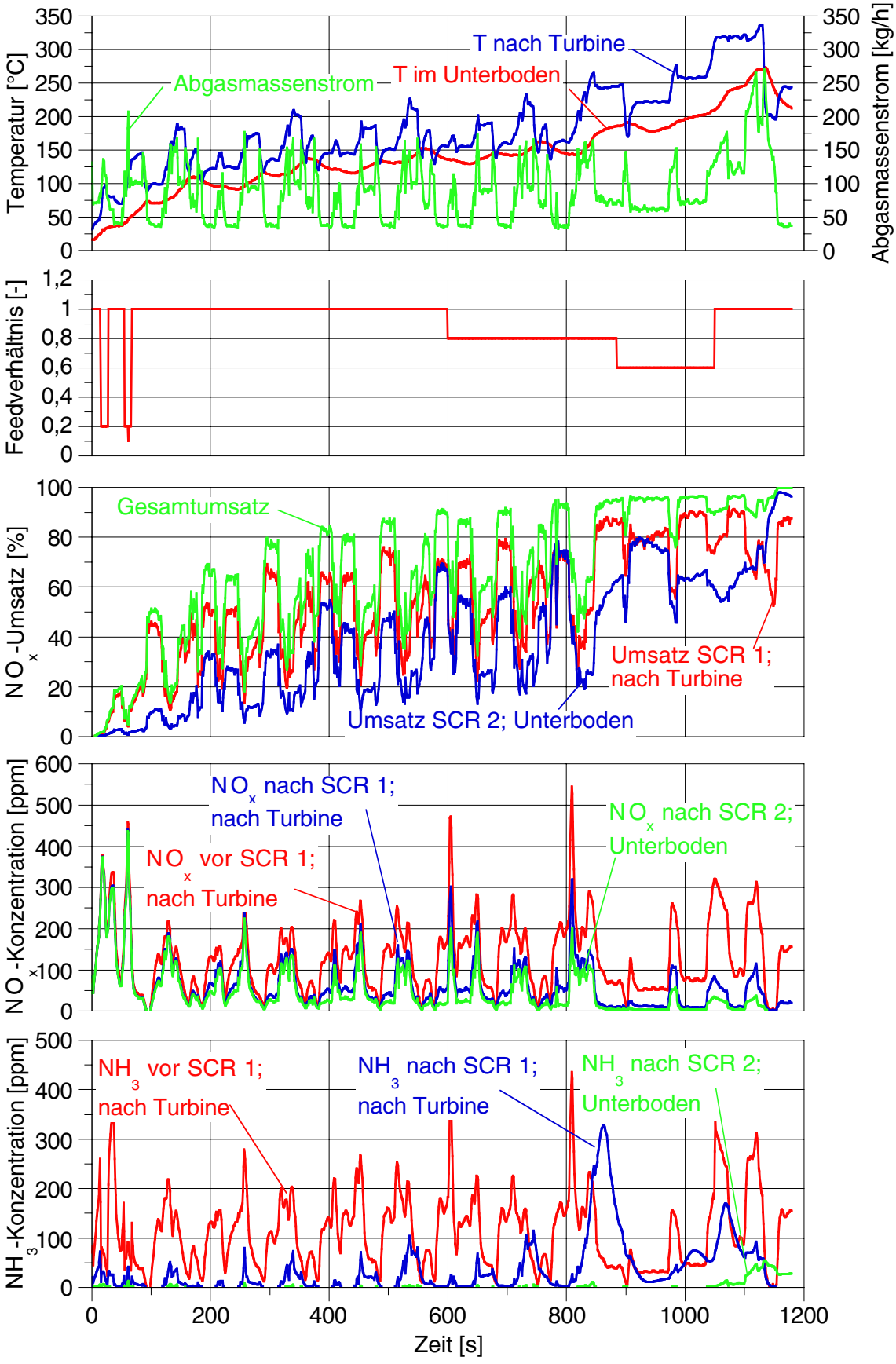


Abbildung 5.38 Optimiertes Katalysatorsystem im MVEG-Zyklus

6 Dosier- und Fördersystem für trockenen Harnstoff

6.1 Herstellung von Harnstoff

Harnstoff wird in der chemischen Industrie großtechnisch hergestellt. Ein Großteil der Produktion kommt als preiswertes Düngemittel zur Anwendung. Darüber hinaus wird Harnstoff als Zusatz in der Futtermittelindustrie und im Bereich der Kunststoff- und Klebstoffherstellung eingesetzt.

Die Harnstoffsynthese erfolgt aus flüssigem Ammoniak und Kohlendioxid bei Temperaturen zwischen 170°C und 210°C und einem Druck von 140-250 bar. Zunächst entsteht Ammoniumcarbamat, das in einem zweiten Schritt unter Abspaltung von Wasser Harnstoff bildet. Nach Trennen der Harnstofflösung von nicht umgesetzten Ausgangsstoffen und Aufkonzentrieren entsteht in einem weiteren Produktionsschritt das feste Endprodukt.

Üblicherweise wird Harnstoff zu kornförmigen Festkörpern verarbeitet. Hierfür kommen zwei unterschiedliche Produktionsmethoden zur Anwendung, das so genannte Prilling und das Granulieren. Beim Prilling wird Harnstoffschmelze an der Spitze eines etwa 40 m hohen Fallturms eingespritzt, der entgegen der Fallrichtung von kalter Luft durchströmt wird. Die Harnstofftropfen kühlen aus und verfestigen zu nahezu runden Pellets. Bedingt durch die Prozessparameter liegt der Durchmesser der Harnstoffpellets zwischen 1 mm und 3 mm. Eine Variation der Korngrößen ist nur in sehr engen Grenzen möglich. Die Schüttdichte liegt typischerweise bei 740 g/dm^3.

Harnstoffgranulat entsteht durch wiederholtes Besprühen und anschließendes Trocknen von kleinen Harnstoffkristallisationskeimen mit konzentrierter Harnstofflösung. Die Partikel nehmen dadurch lagenförmig im Durchmesser zu. Die Prozessführung erfolgt entweder in einer rotierenden Trommel oder im Wirbelschichtbett. Granulat wird üblicherweise in Größen zwischen 2 mm und 4 mm hergestellt, wobei auch größere Partikel dargestellt werden können. Harnstoffgranulat weist gegenüber Prills eine bis zu fünfmal höhere Druckfestigkeit auf. Die Abriebfestigkeit ist ebenfalls größer. Allerdings liegt die Sphärizität insbesondere von Trommel-Granulat deutlich unter der von Harnstoffprills. Die Schüttdichte beträgt für Trommel-Granulat etwa 805 g/dm^3 und für Wirbelschicht-Granulat etwa 730 g/dm^3.

Sowohl im Prilling- als auch im Granulationsprozess wird häufig 0,2-0,5% Formaldehyd zugesetzt, um die Festigkeit der Körner zu erhöhen und ein Verbacken des Schüttguts unter Feuchtigkeitseinwirkung zu vermeiden.

6.2 Anforderungen an das Dosier- und Fördersystem

Die Konzeption des Harnstoffbereitstellungssystems wird maßgeblich durch die Form bestimmt, in der der Harnstoff bevorratet wird. Wie beschrieben, liegt der Harnstoff produktionsbedingt als rieselfähiges Schüttgut vor. Durch Pressen von Harnstoffpulver oder Erstarren von Harnstoffschmelze können Blöcke hergestellt werden. Die Dosierung gestaltet sich unter fahrzeugspezifischen Randbedingungen aber als schwierig [19]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher ein Konzept auf Basis von Harnstoffpellets verwirklicht.

Die Aufbereitung des Harnstoffes zu Ammoniak erfolgt in einer motornah angeordneten beheizten Reaktionskammer per Thermo-Hydrolyse. Auf deren Funktionsweise wird in Abschnitt 7 näher eingegangen. Um die Funktion des Gesamtsystems gewährleisten zu können, muss das Harnstoffbereitstellungssystem gezielt auf die Erfordernisse der Reaktionskammer abgestimmt und an die Randbedingungen im Fahrzeug angepasst werden. Die Funktionsgruppen des Gesamtsystems gliedern sich wie folgt:

- Bevorratung von Harnstoffpellets im hinteren Fahrzeugteil
- Harnstoffportionierung direkt am Vorratsbehälter
- Förderung der Harnstoffpellets von der Dosier- zur Aufbereitungsvorrichtung
- Harnstoffaufbereitung in einem motornahen thermischen Reaktor

6.2.1 Harnstoffbevorratung

Es ist ein Harnstoffvorrat vorzusehen, der den Bedarf an Harnstoff zwischen zwei Wartungsintervallen deckt. Die Masse des Harnstoffvorrats richtet sich nach der Länge des Wartungsintervalls, dem fahrstreckenbezogenen NO_x-Konvertierungsziel, der NO_x-Rohemission des Motors und dem Verbrauch von Reduktionsmittel durch Nebenreaktionen. Das Volumen des Vorrats wird von der Schüttdichte der gewählten Pelletfraktion bestimmt.

Durch die Formgebung des Vorratsbehälters muss eine sichere und schnelle Zuführung des Harnstoffs zum Dosiersystem gewährleistet sein. Bei Schüttgütern wird das Fließverhalten stark durch die Form, Weite und Neigung der durchströmten Querschnitte bestimmt. Bei engen Öffnungen und trichterförmigen Zuläufen mit großem Öffnungswinkel nimmt der maximale Massendurchsatz stark ab. Außerdem besteht die Gefahr, dass sich das Schüttgut mit sich selbst verklemmt und Brücken ausbildet, die ein Nachfließen verhindern.

Harnstoff beginnt ab einer Temperatur von 80°C sich zu zersetzen. Dementsprechend müssen die Harnstoffpellets vor einem Wärmeeintrag geschützt werden. Hohe Temperaturen sind im Motorraum und an der Fahrzeugunterseite im Bereich des Abgasstrangs zu verzeichnen. Durch Sonneneinstrahlung können Teile der Fahrzeugoberfläche sehr stark aufgeheizt werden. Der Vorratsbehälter muss daher in einem Bereich des Fahrzeugs angeordnet werden, der keine starke Aufheizung erfährt, oder er ist durch eine geeignete Isoliermaßnahme gegen Wärmeeinwirkung zu schützen.

Harnstoffpellets besitzen hygroskopische Eigenschaften. Bei hoher Luftfeuchtigkeit nehmen sie Wasser auf und neigen zum Verkleben. Der Vorratstank muss daher eine trockene Lagerung der Harnstoffpellets gewährleisten. Die Pellets sollten während des Fahrbetriebs keinen übermäßigen mechanischen Belastungen ausgesetzt werden, da sie spröde sind. Starke Erschütterungen führen zu erhöhtem Pelletbruch und Abrieb, der verbacken kann. Es sind also geeignete Maßnahmen vorzusehen, die ein Schwappen oder Springen der Pelletschüttung verhindern.

6.2.2 Dosierung von Harnstoffpellets

Je nach Betriebszustand des Fahrzeugs treten sehr unterschiedliche NO_x-Emissionsmengen auf. Dementsprechend wird ein sehr großes Dosiermengenspektrum benötigt. Gundlage für die Auslegung des Dosierers ist das NO_x-Rohemissionskennfeld des Zielmotors. Für den im Projektrahmen eingesetzten Pkw-Dieselmotor OM611 von DaimlerChrysler ist der theoretische Harnstoffbedarf im gesamten Kennfeld in Abbildung 6.1 dargestellt. Der Harnstoffbedarf wurde für ein Feedverhältnis von $\alpha = 1$ ermittelt. Im Leerlauf liegt der Harnstoffbedarf bei etwa 1 g/h. Der Wert steigt bis zur Volllast auf maximal 424 g/h an. Bei hubraum- und leistungsstärkeren Motoren liegt der maximale Harnstoffbedarf höher. Im Sinne einer universellen Auslegung des Dosiersystems für verschiedene Motorklassen wird daher ein Dosiermengenspektrum zwischen 1 g/h und 600 g/h angestrebt.

Der dynamische Fahrbetrieb führt zu einem sprungartigen Wechsel der Stickoxidrohemissionen des Motors. Um auch in diesen Situationen eine gleich bleibend hohe Konvertierung ohne ein Überladen des Katalysators sicherzustellen, wird gefordert, dass das Dosiersystem eine hohe Dynamikfähigkeit besitzt, die eine Online-Dosierung entsprechend den momentanen Stickoxidemissionen ermöglicht. Die Zykluszeiten der motorischen Verbrennung liegen im Bereich von

Millisekunden. Es muss also von einem schlagartigen Wechsel der Stickoxidemissionen ausgegangen werden. Theoretisch müsste ebenso schnell das Reduktionsmittelangebot angepasst werden. Das Ammoniakspeichervermögen des SCR-Katalysators ermöglicht es jedoch, dass die SCR-Reaktion über einen gewissen Zeitraum aus dem eingelagerten Ammoniak bestritten werden kann. Für die im Fahrbetrieb vorherrschenden Abgastemperaturen liegt dieser Zeitraum im Bereich von einigen Sekunden. Die geforderte Systemdynamik wird daher auf $t_{dyn} < 1$ Sekunde festgesetzt.

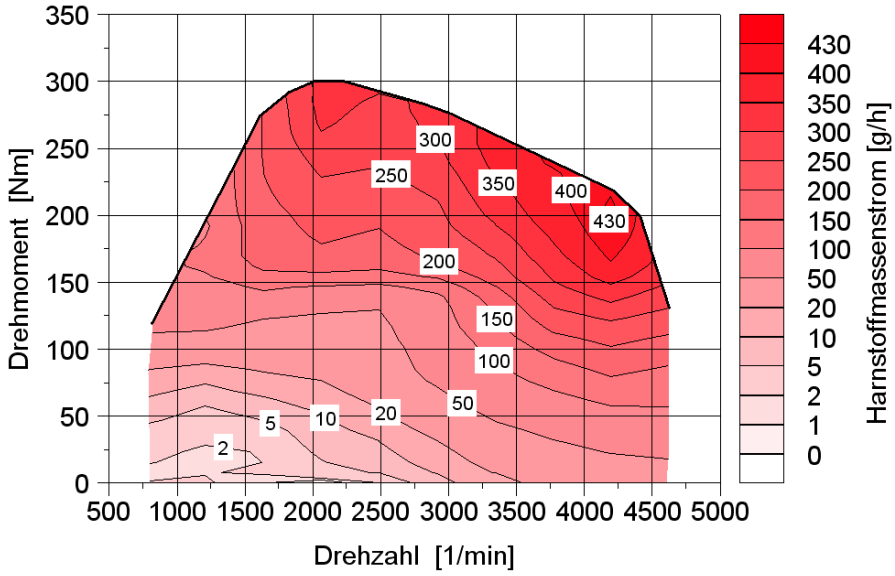


Abbildung 6.1 Harnstoffbedarf zur Darstellung eines Feedverhältnisses von $\alpha = 1$

Durch den Fahrbetrieb erfährt das Dosiersystem Erschütterungen und Lageänderungen, die grundsätzlich Einfluss auf den Dosiervorgang nehmen können. Für das Dosiersystem wird gefordert, dass typische Neigungswinkel und Beschleunigungen des Fahrzeugs keinen maßgeblichen Einfluss auf die Dosiermenge nehmen. Bei der Systemauslegung wird eine sichere Funktion bis zu einem Neigungswinkel von 30° bei einer Abweichung der Dosiermenge von maximal 5% gegenüber der Bezugsmenge bei 0° Neigungswinkel angestrebt.

Weitere Forderungen an das Dosiersystem sind eine hohe Dosiermengenkonstanz auch über lange Betriebszeiträume, eine geringe Leistungsaufnahme, geringer Bauraumbedarf und Wartungsfreiheit für mindestens ein Inspektionsintervall.

6.2.3 Förderung

Für die geforderte Fahrstrecke ist ein größerer Harnstoffvorrat erforderlich. Diese Menge kann nicht im Motorraum in unmittelbarer Nähe zum thermischen Reaktor untergebracht werden. Das Betriebsmittel muss daher über eine größere Strecke transportiert werden. Wenn der Vorratsbehälter im hinteren Wagenteil untergebracht ist, liegt die Länge der Strecke bei 4-5 Metern. Je nach Streckenführung wird eine flexible Verlegung mit kleinen Biegeradien gefordert. In vertikalen Abschnitten der Fördervorrichtung erfolgt der Transport entgegen und mit der Schwerkraft. Durch Fahrzeugbewegungen werden zusätzliche Neigungsänderungen und Erschütterungen induziert, gegenüber denen das System unempfindlich sein muss.

Der Harnstoff wird in das Reduktionsmittelaufbereitungssystem eingebracht. Dieses ist mit dem Abgassystem verbunden, so dass am Fördersystem ein Überdruck anliegt. Die Förderung erfolgt gegen diesen Überdruck. Das Fördersystem ist darüber hinaus gegen den Eintrag von Feuchtigkeit und Wärme zu schützen. Kondensierende Feuchtigkeit wird vom Harnstoff aufge-

nommen und führt zum Verklumpen der Harnstoffpellets. Bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt kann Eisbildung die Funktion des Fördersystems behindern. Insbesondere ist auch darauf zu achten, dass der Harnstoff sicher in den thermischen Reaktor eingetragen wird, ohne dass es in der thermischen Übergangszone zur Bildung von unerwünschten Zersetzungsprodukten kommt.

Der Transportvorgang der Harnstoffpellets vom Dosiersystem zum thermischen Reaktor nimmt eine gewisse Zeit in Anspruch. Die zulässige Zeitspanne wird durch die Dynamik des SCR-Katalysators bestimmt. Für die Förderung vom Vorratstank zum Reaktor wird eine Transportzeit von $t_{trans} < 1$ Sekunde angestrebt.

Das Fördersystem ist kompakt und leicht aufzubauen. Es wird ein geringer Leistungsbedarf gefordert. Die Funktion muss dauerhaft gewährleistet sein. Idealerweise soll das System über die gesamte Lebensdauer des Fahrzeugs wartungsfrei betrieben werden, zumindest jedoch für den Zeitraum eines Wartungsintervalls.

6.3 Aufbau des Dosier- und Fördersystems

Bei der Verwendung von trockenem Harnstoff ist die kleinste Einzelportion durch die Größe der Partikel begrenzt. Das vorliegende Konzept sieht den Einsatz von Harnstoffpellets vor. Die kleinste zerstörungsfrei portionierbare Einzelmenge ist somit ein Harnstoffpellet. Für den Dosiervorgang kommt ein volumenabgrenzendes Verfahren zum Einsatz, mit dem gezielt die Harnstoffpellets vereinzelt werden. Der Harnstoffmassenstrom wird allein durch Veränderung der Pausenzeit zwischen zwei diskreten Einzelmassen variiert. Mit Blick auf eine geringe statistische Schwankungsbreite der Einzeldosiermenge wird ein enges Größenspektrum der Pellets eingesetzt.

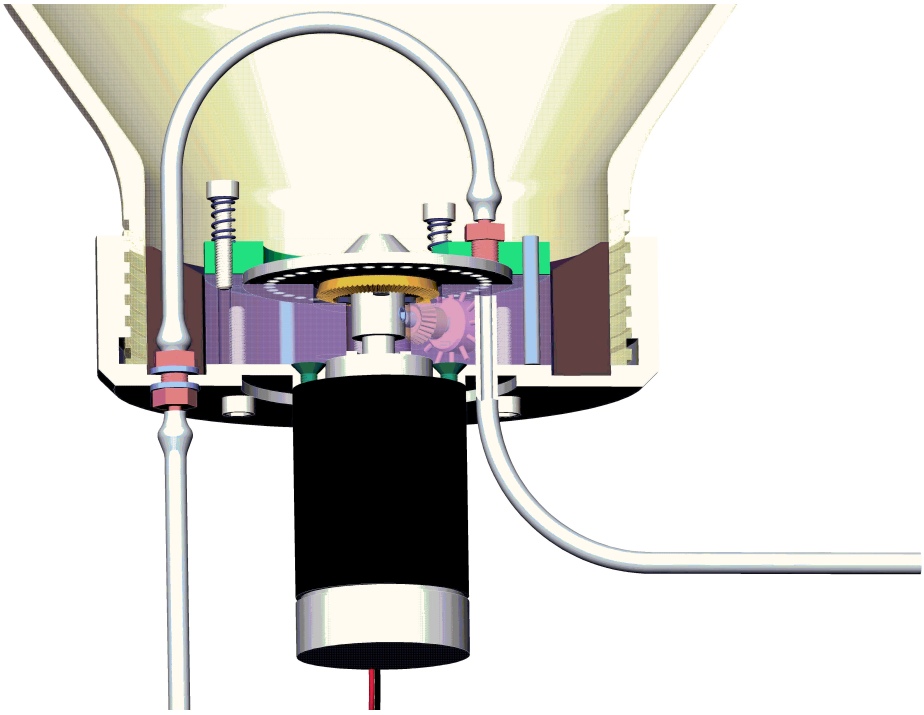


Abbildung 6.2 Aufbau der Dosiervorrichtung

Die Dosiervorrichtung besteht aus einem tellerförmigen Zellenrad, welches über eine Welle mit einem motorischen Antrieb verbunden ist (Abbildung 6.2). Das Zellenrad weist achsparallel auf

einer Umfangslinie, gleichabständig verteilte, durchgehende Bohrungen auf. Dicke des Zellenrades und Durchmesser der Zellenradzellen sind so gewählt, dass jeweils genau ein Pellet in den Zellen Platz findet ohne zu verklemmen. Die Drehachse des Zellenrads ist senkrecht ausgerichtet. Die Portionierung der Pellets erfolgt durch Drehen des Zellenrads. Die obere Stirnfläche ragt flächig in den Pelletvorrat, wohingegen die untere Begrenzungsfläche auf einer als Axiallager ausgebildeten Fläche derart gleitet, dass die Zellen verdeckt sind und das Pellet in der Zelle gehalten wird.

Beim Umlauf des Zellenrads fallen Pellets aufgrund der Schwerkraft in die ungefüllten Zellen. Die auf diese Weise vereinzelten Pellets werden in der Zelle entlang der Umfangslinie bewegt. Die Pellets im Vorrat lasten auf dem Zellenrad und bewegen sich über die gefüllten Zellen hinweg. Auf der Oberseite des Zellenrades ist eine bündig aufliegende, mit dem Gehäuse verbundene Blende angebracht, die so ausgebildet ist, dass sie beim Umlauf der Zellen zumindest jeweils eine Bohrung vollständig abdeckt. An der Blende werden die auf dem Zellenrad lastenden Pellets ohne abzuscheren abgestreift, so dass die unter die Blende wandernde Zelle stets nur ein Pellet beinhaltet.

Die an die Unterseite angrenzende Gleitfläche der Lagerstelle weist dort, wo die Zellen komplett von der Blende bedeckt sind, eine zu den Zellen konzentrische Bohrung auf, aus der die Pellets befördert werden, wenn beide Bohrungen beim Umlaufen der Zellen zur Deckung kommen. Durch die Blende wird Druckluft geführt, mit der das Pellet aus der Zelle ausgeblasen wird. An der unteren Bohrung ist eine rohrförmige Leitung von kreisförmigem Querschnitt und identischem Durchmesser angebracht. Durch die Leitung werden die Pellets einzeln hintereinander per Druckluft über die erforderliche Strecke gefördert. Durch die sequenzielle Förderung und eine gezielte Abstimmung des Leitungsquerschnitts auf die Pelletgröße wird ein Verklemmen zweier Pellets verhindert.

Die Abschottung des Dosiersystems gegen die atmosphärischen Bedingungen wird durch den Überdruck des Förderstroms erreicht. Die Variation des Mengenstroms erfolgt durch Veränderung der Drehzahl des Antriebs. Maximale und minimale Fördermenge ist in erster Linie durch das Drehzahlspektrum des Antriebs bestimmt. Auch die Geschwindigkeit, mit der die Fördermenge geändert werden kann, ist hauptsächlich durch den Antrieb und nicht durch das Dosierprinzip festgelegt.

Die Pellets werden mit Hilfe der Druckluft einzeln durch die Leitung zur gewünschten Einbringungsstelle gefördert. Die Länge der Strecke wird dabei durch die Förderleistung der Druckluftversorgung begrenzt. Das Druckniveau der Förderluft in der Leitung verhindert, dass Abgas aus dem Reaktor zurückströmen kann. Die Pellets gelangen mit einer hohen Geschwindigkeit in den thermischen Reaktor. Dadurch wird verhindert, dass die Pellets in der thermischen Übergangszone anschmelzen können. Die spezielle Gestaltung des Fördersystems erlaubt es, auch entgegen der Schwerkraft zu fördern. Im Gegensatz zur Förderung von Feststoffen in weiten Querschnitten wird ein Schweben der Teilchen im vertikalen Luftstrom sicher vermieden.

Durch Abweichungen der Pelletform und Pelletbruch kann es grundsätzlich zum Verstopfen von Zellen kommen. Dies führt zu einer Veränderung der Dosiermenge oder zum Ausfall des Dosierers. Aus diesem Grund wird ein Reinigungsmechanismus vorgesehen, der bei jedem Umlauf des Zellenrades sicherstellt, dass alle Zellen nach dem Ausblasen freigeräumt sind. Die Reinigungsfunktion übernimmt ein rechtwinklig angeordnetes Rad mit radial eingebrachten Stiften, die im Eingriff mit den Zellen des Zellenrades stehen. Verklemmte Harnstoffpellets werden durch die Stifte aus der Zelle zurück in den Vorratsbehälter gehoben.

6.4 Systemauslegung

6.4.1 Pelletgrößenverteilung und Pelletmasse

Die Auslegung des Dosierers wird maßgeblich durch die gewählte Pelletgröße bestimmt. Es wird angestrebt, die bereits für den landwirtschaftlichen Sektor bestehende Harnstoffproduktion zu nutzen. Um den Herstellungsaufwand zu minimieren, ist eine Fraktion zu wählen, die einen großen Anteil an der Produktion hat. Die Massenanteile verschiedener Pelletgrößen an der Gesamtproduktion des Produktionsstandortes Brunsbüttel der Firma Yara ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

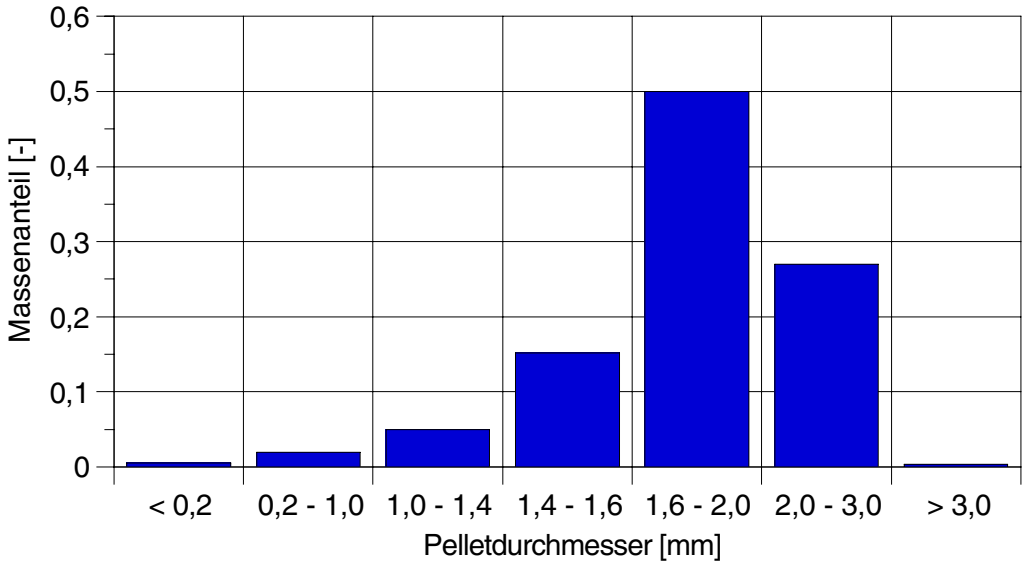


Abbildung 6.3 Massenanteil verschiedener Pelletgrößen an der Harnstoffproduktion [125]

Grundsätzlich sind kleine Pellets zu bevorzugen, da sie aufgrund kleinerer Einzelmengen eine kontinuierlichere Dosierung im Kennfeldbereich mit wenig Reduktionsmittelbedarf ermöglichen. Einen zusätzlichen Vorteil bieten kleine Pellets hinsichtlich ihres Aufschmelzverhaltens bei der thermischen Aufbereitung.

Die Pellets werden thermolysiert, indem sie mit einer heißen Fläche in Kontakt gebracht werden. In der Berührungszone zwischen Heizfläche und Pellet erfolgt der Wärmeeintrag, der den Harnstoff zunächst zum Schmelzen bringt und schließlich in gasförmige Produkte überführt. Hierbei wird der Heizfläche Wärme entzogen. Der lokale Rückgang der Temperatur ist um so größer, je mehr Harnstoff thermolysiert werden muss. Wird eine kritische Temperatur unterschritten, so läuft der Vorgang der Thermolyse nicht mehr schnell genug ab. Es entstehen Nebenprodukte, die Ablagerungen bilden und die Funktion des Reaktors auf Dauer stören.

Je größer das Harnstoffpellet ist, desto größer ist sein Volumen-/ Oberflächenverhältnis wie aus Abbildung 6.4 ersichtlich ist. Die Oberfläche, an der Wärme eingetragen werden kann, wächst nicht im selben Maße wie die zu thermolysierende Masse. Die Zeit, die für die vollständige Umwandlung des Harnstoffs in gasförmige Produkte benötigt wird, steigt an. Dies begünstigt wiederum die Bildung von unerwünschten Reaktionsprodukten. Versuche zeigen, dass im Größenbereich oberhalb von 4 mm die rückstandsfreie Zersetzung der Harnstoffpellets bei 400˚C nicht mehr gegeben ist.

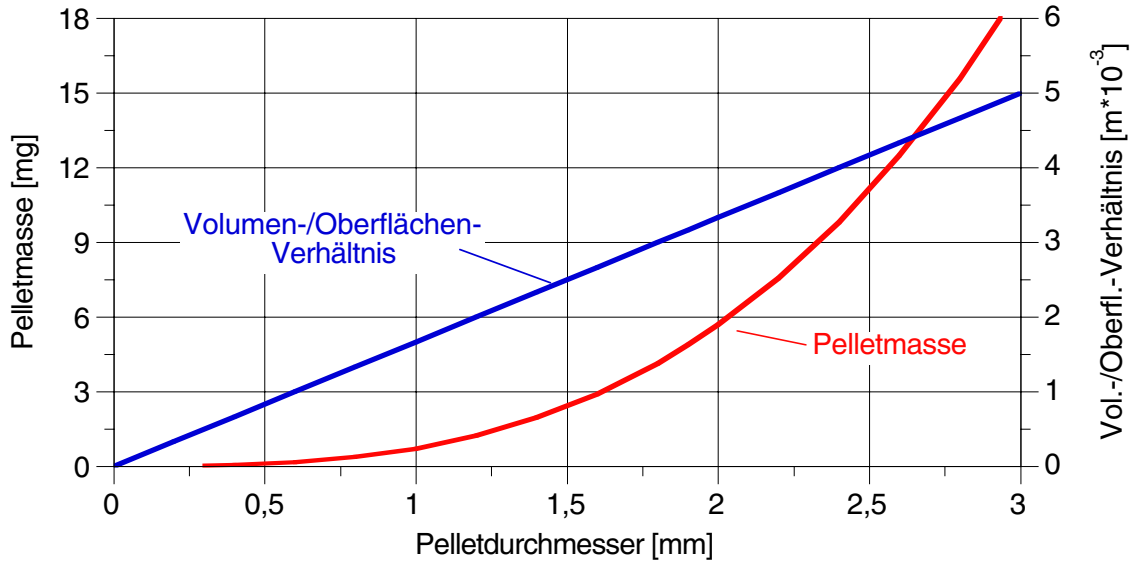


Abbildung 6.4 Pelletmasse und Verhältnis von Pelletvolumen zu Pelletoberfläche

6.4.2 Pelletdosierfrequenz und Pausenzeit

Bedingt durch die sequenzielle Dosierung und Förderung von einzelnen Harnstoffpellets einer definierten Masse wird der Harnstoffmassenstrom durch Variation der Pausenzeit zwischen zwei diskreten Portionen verändert. Die Anzahl der Pellets pro Zeiteinheit, im Weiteren Dosierfrequenz genannt, steigt proportional mit dem Harnstoffmassenstrom (Abbildung 6.5).

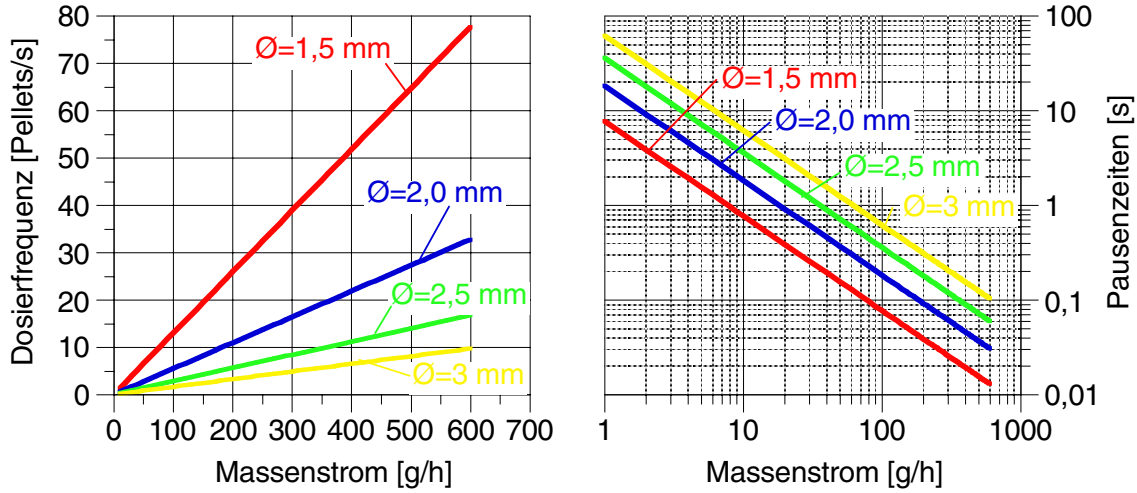


Abbildung 6.5 Pelletdosierfrequenz und Pausenzeit in Abhängigkeit vom Harnstoffmassenstrom für verschiedene Pelletdurchmesser

Je kleiner das einzelne Pellet ist, desto mehr Pellets werden benötigt, um den gleichen Harnstoffmengenstrom darzustellen. Für einen Harnstoffmassenstrom von 600 g/h liegt die Dosierfrequenz bei einem Pelletdurchmesser von 3 mm bei knapp 10 Pellets pro Sekunde. Für Pellets mit einem Durchmesser von 1,5 mm steigt die Frequenz auf fast 80 Pellets pro Sekunde an. Eine hohe Pelletzahl pro Zeiteinheit stellt große Anforderungen sowohl an das Dosiersystem als auch an das Fördersystem. Bei einer hohen Dosierfrequenz steht nur ein kurzer Zeitraum zur Verfügung, in dem das Pellet aus der Zelle ausgetragen werden kann. Darüber hinaus nimmt der

räumliche Abstand zwischen den Pellets während des Transports in der Förderleitung ab. Je enger die Pellets aufeinander folgen, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Pellets infolge ungleicher Fördergeschwindigkeiten aufeinander treffen. Da die Pellets keine ideale Kugelform aufweisen, birgt dies die Gefahr, dass zwei Teilchen in der Förderleitung verklemmen.

Bei kleinen Harnstoffmassenströmen führt eine hohe Pelleteinzelmasse zu großen Pausenzeiten. Zum Zeitpunkt der Dosierung muss im thermischen Reaktor zunächst kurzzeitig eine relativ große Menge Harnstoff zu Ammoniak aufbereitet werden. Hierfür muss im Hydrolysekatalysator Wasser in ausreichendem Umfang zur Verfügung stehen. Die entstehende Ammoniakmenge muss von dem SCR-Katalysator zwischengespeichert werden. Überschreitet die Einzelportion das Speichervermögen des SCR-Katalysators, so kann es zu Ammoniakschlupf kommen.

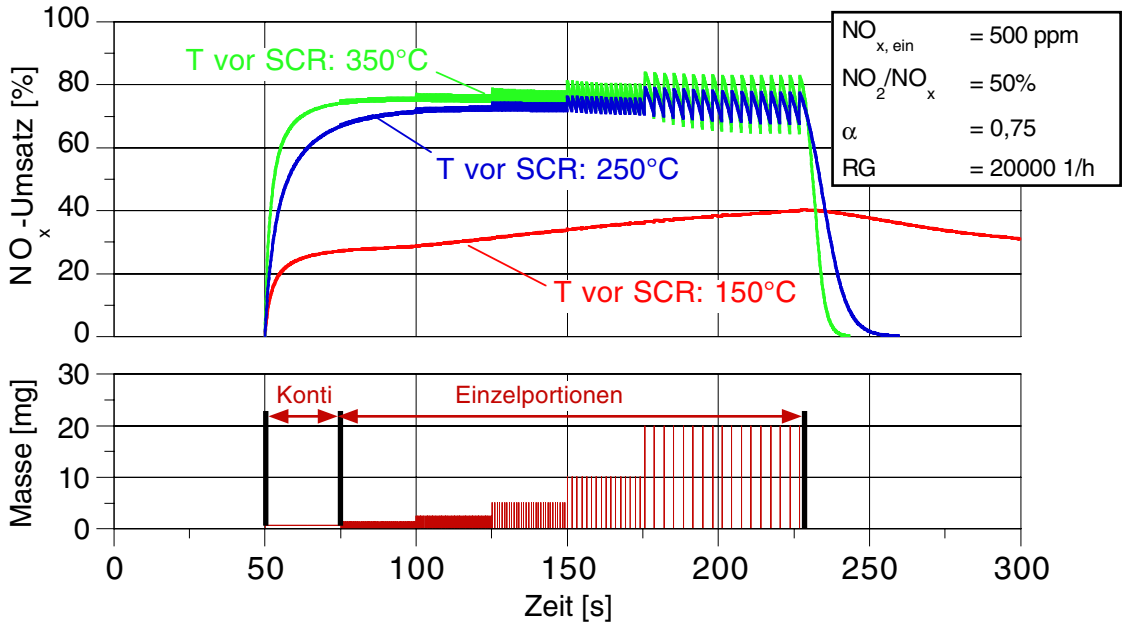


Abbildung 6.6 Einfluss der Einzelportionsgröße auf den NO_x-Umsatz; Simulationsergebnis

In der Pausenzeit zwischen zwei Dosierungen wird die SCR-Reaktion allein aus dem eingespeicherten Ammoniak im SCR-Katalysator bedient. Die Länge der portionsbedingten Pausenzeit hat Auswirkungen auf den Verlauf des Stickoxidumsatzes.

Der Einfluss der Einzelportionsgröße auf den NO_x-Umsatzverlauf ist in Abbildung 6.6 für verschiedene Temperaturen dargestellt. Der Harnstoffmassenstrom beträgt konstant 22,6 g/h. Die Einzelportionsgröße variiert dabei in einem Bereich zwischen 1,25 mg und 20 mg. Dies entspricht einem Pelletdurchmesser zwischen 1,25 mm und 3,16 mm. Bei 150˚C speichert der SCR-Katalysator viel Ammoniak ein. Die relative Änderung der Beladung während der Dosierpause ist gering. Auch bei großen Einzelportionen schwankt der NO_x-Umsatz nicht. Mit zunehmender Temperatur sinkt das NH_3-Speichervermögen des Katalysators ab. Die relative Änderung der Beladung durch Einzelmengen ist größer. Der Umsatz wächst mit steigender Beladung kurzzeitig an und sinkt dann in der Pause kontinuierlich ab.

6.4.3 Beladen und Ausblasen der Zellen

Die Umfangsgeschwindigkeit des Zellenrades bestimmt den Zeitraum, in dem Zelle und Ausblasöffnung zur Deckung kommen, also wie viel Zeit für das Austragen der Pellets in die Förderleitung zur Verfügung steht. In Abbildung 6.7 ist die Umfangsgeschwindigkeit für

verschiedene Pelletdurchmesser in Abhängigkeit vom Zellenmittenabstand beim maximalen Massenstrom von 600 g/h dargestellt.

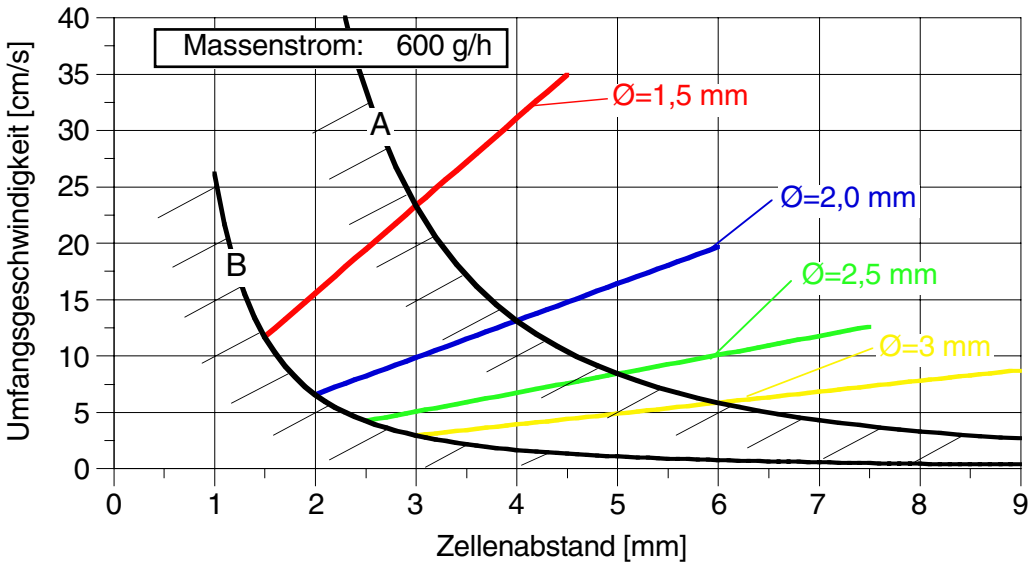


Abbildung 6.7 Umfangsgeschwindigkeit der Zellen in Abhängigkeit von Pelletgröße und Zellenabstand

Die Umfangsgeschwindigkeit steigt linear mit dem Zellenabstand und ist umso größer, je kleiner die Pellets gewählt werden. Demnach sind also möglichst kleine Zellenabstände anzustreben. Zum besseren Verständnis sind drei Bereiche abgegrenzt. Oberhalb von Linie A ist immer nur eine Zelle im Luftstrom. Zeitweise wird der Förderstrom ganz unterbrochen. Zwischen Linie A und B ist der Abstand zwischen den Zellen kleiner als der Zellendurchmesser. Hier ist also stets mindestens eine Zelle durchströmt. Dies hat zur Folge, dass die Förderleitung immer mit Druckluft beaufschlagt ist. Unterhalb von Linie B liegt Überschneidung der Zellen vor.

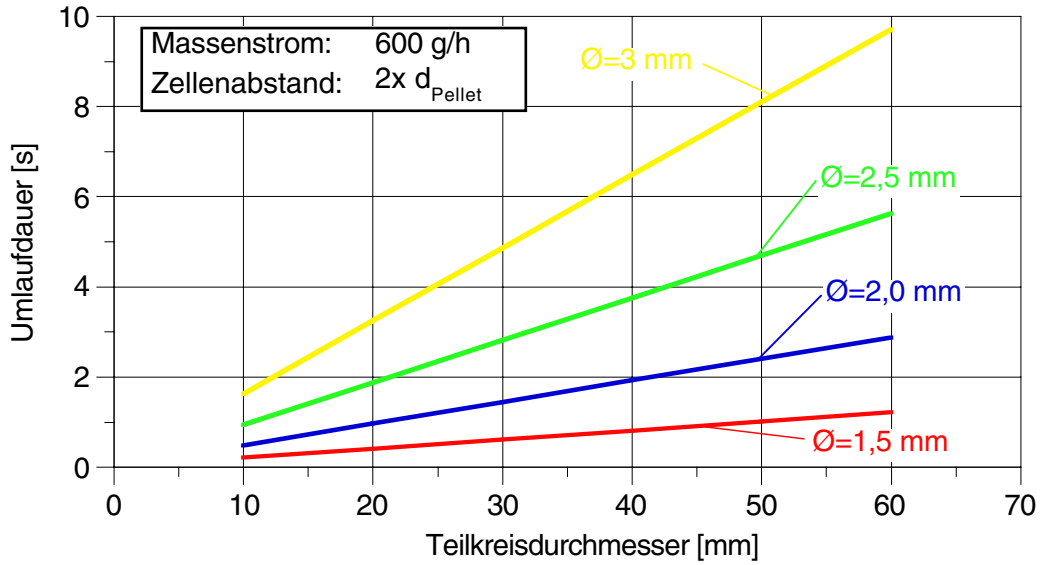


Abbildung 6.8 Umlaufdauer der Zellen in Abhängigkeit von Pelletgröße und Teilkreisdurchmesser

Im Zeitraum, in dem die Zellen während ihres Umlaufs in Kontakt mit dem Pelletvorrat stehen, kann die einzelne Zelle mit einem Harnstoffpellet gefüllt werden. Der Zeitraum nimmt mit stei-

gender Drehzahl ab. Gleichzeitig erschwert die höhere Relativgeschwindigkeit zwischen Pelletvorrat und Zellenrad den Befüllungsvorgang. Die Verhältnisse sind günstig, wenn der Teilkreisdurchmesser bei gleichem Zellenabstand groß gewählt wird. Je größer der Durchmesser, desto mehr Zellen sind auf dem Umfang verteilt. Die spezifische Belastung jeder Zelle nimmt ab. Bei gleicher Dosierfrequenz, also gleicher Zellenzahl pro Zeiteinheit, steigt die Umlaufdauer. Dabei sind die Verhältnisse wiederum günstiger für große Pelletdurchmesser.

6.4.4 Auswahl der Pelletfraktion

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass aus Sicht des Dosiersystems große Pellets zu bevorzugen sind. Der Aufbereitungsvorgang im Reaktor gestaltet sich dagegen mit kleinen Pellets günstiger. Kleine Pellets erlauben eine bessere Annäherung an eine kontinuierliche Dosierung und begünstigen eine bedarfsgerechte Versorgung des SCR-Katalysators. Hier ist also ein sinnvoller Kompromiss zu finden. Das Dosierprinzip setzt voraus, dass die Pellets eine Form haben, die der Kugelform möglichst nahe kommt. Die Begutachtung mehrerer Stichproben der Prillproduktion zeigt, dass die Form in Abhängigkeit von der Pelletgröße variiert. Im Bereich von 0,2-1,6 mm liegt ein großer Anteil als Bruchstücke vor, die vermutlich bei der Handhabung der Pellets im Produktionsprozeß entstehen. Zwischen 1,6 mm und 2,5 mm weisen die Harnstoffpellets eine geringe Abweichung von der Kugelform auf. Allerdings sinkt die Sphärizität mit zunehmendem Durchmesser. Bei Durchmessern über 3 mm ist die Kugelform nicht mehr gegeben.

Unter Beachtung der Verfügbarkeit der verschiedenen Pelletgrößen wurde ein Spektrum zwischen 1,8 mm und 2,0 mm gewählt. Diese Fraktion hat einen Massenanteil von etwa 20% an der Standardproduktion. Bezogen auf den mittleren Durchmesser von 1,9 mm haben Pellets mit 2 mm 17% mehr Masse und Pellets mit 1,8 mm 15% weniger. Dementsprechend stark schwankt auch der momentane Massenstrom. Es ist allerdings zu bedenken, dass beim Dosiervorgang die Pellets unterschiedlicher Einzelmasse in zufälliger Abfolge dosiert werden. Mit der Zahl der dosierten Pellets nähert sich der Mengenstrom immer mehr dem Mittelwert an. Sofern keine systematische Entmischung der Pellets vorliegt, kann nach typischerweise 30-35 Pellets beziehungsweise ca. 130-150 mg Harnstoff von einem Fehler unter einem Prozent ausgegangen werden. Die Wahl eines breiteren Durchmesserspektrums erscheint allerdings nicht sinnvoll, da mit zunehmender Schwankungsbreite die Vereinzelung der Pellets erschwert wird.

6.4.5 Zellengeometrie und Leitungsquerschnitt

Bei der Auslegung des Dosiersystems kommt der Abstimmung der Zellengeometrie und des Leitungsquerschnitts auf den Pelletdurchmesser eine große Bedeutung zu. Jede Zelle soll genau ein Pellet aufnehmen. Gleichzeitig darf das Pellet weder verklemmen noch gequetscht werden, noch darf ein in die Zelle hineinragendes zweites Pellet abgeschert werden. Einen Grenzfall beschreiben zwei Kugeln mit einem Durchmesser von 2 mm. Eine Kugel füllt die Zelle nahezu vollständig aus. Die zweite Kugel ragt nur geringfügig in die Zelle hinein und wird von der Blende ausgehoben. Den zweiten Grenzfall stellen zwei Kugeln von 1,8 mm Durchmesser dar. Versuche zeigen, dass auch in diesem Fall noch nicht mit einem Abscheren der Pellets zu rechnen ist.

Die Zelle wird zylindrisch ausgeführt. Der Bohrungsdurchmesser wird größer als der größte Durchmesser der verwendeten Pelletfraktion gewählt. Im Falle eines größten Pelletdurchmessers von 2 mm hat sich ein Bohrungsdurchmesser von 2,3 mm bewährt. Das Übermaß ist notwendig um ein Verklemmen der Pellets zu vermeiden. Die Pellets sind nicht ideal rund. Durch die Art des eingesetzten Siebvorgangs kann nicht immer sichergestellt werden, dass nicht auch Pellets ausgewählt werden, die in einer Richtung eine größere Abmessung aufweisen. Die Zellenhöhe entspricht mit 2 mm hingegen genau dem maximalen theoretischen Pelletdurchmesser.

Sofern Pellets mit höherer Sphärizität zur Verfügung stehen, kann der Bohrungsdurchmesser weiter reduziert werden.

Durch die Auslegung der Zellengeometrie ist auch der Leitungsquerschnitt bestimmt. Die zylindrische Zelle kann bei einem Durchmesser von 2,3 mm und einer Höhe von 2 mm ein Harnstoffkorn mit einer größten Ausdehnung von theoretisch 3,05 mm aufnehmen. Um ein Verklemmen eines Korns in der Leitung dauerhaft zu verhindern wird daher ein Leitungsinnendurchmesser von 3 mm gewählt. Dies wurde auch durch Versuche mit Leitungsquerschnitten zwischen 2,4 mm und 3 mm bestätigt. Bei einem Durchmesser bis 2,5 mm traten vereinzelt Systemausfälle durch Verklemmen eines großen Harnstoffpellets im Leitungseintritt auf.

Die Förderluft wird, bevor sie in den Kompressor eintritt, getrocknet. Hierfür kommt eine mit Silicagel gefüllte Trockenpatrone zum Einsatz.

Nachfolgend sind die wichtigsten Daten des eingesetzten Systems zusammengefasst:

Harnstoffprills

- Pelletdurchmesser: 1,8-2,0 mm
- Mittlere Pelletmasse: 4,26 mg
- Schüttdichte: 738 g/dm^3

Dosierersystem

- Außendurchmesser: 64 mm
- Teilkreisdurchmesser: 50 mm
- Zellenzahl: 36
- Zellendurchmesser: 2,3 mm
- Zellenhöhe: 2,0 mm
- Ausblasbohrung: 2,5 mm
- Antrieb: Schrittmotor

Förderleitung

- Länge: 4 m
- Innendurchmesser: 3 mm
- Material: PTFE bzw. Edelstahl

Kompressor

- Bauart: Membrankompressor
- Betriebsspannung: 12V
- Stromaufnahme: 3,2A
- Förderleistung: 27 l^n/min gegen atm. Druck

6.5 Dosiercharakteristik

6.5.1 Dosierkennlinie

Bedingt durch das Dosierprinzip konstanter Einzelportionen ist der mittlere Harnstoffmassenstrom proportional zur Drehzahl des Zellenrades. Er errechnet sich aus der mittleren Pelletmasse und der Frequenz, mit der die Zellen des Dosierers und die Ausblasöffnung zur Deckung kommen. Die Dichte von festem Harnstoff beträgt 1335 g/dm^3. Die theoretische mittlere Masse bei Annahme eines mittleren Durchmessers von 1,9 mm beläuft sich somit auf 4,79 mg. Aufgrund des Produktionsprozesses weisen Harnstoffpellets Lufteinschlüsse auf. Die mittlere Masse der Pelletfraktion von 1,8 mm bis 2,0 mm Durchmesser liegt für die verwendete Produktionscharge daher bei 4,26 mg.

Der zeitliche Dosiermengenstromverlauf unterliegt, wie bei allen volumenabgrenzenden Dosiereinrichtungen, einer periodischen Schwankung. Statistische Abweichungen vom mittleren Harnstoffmassenstrom sind durch die Schwankung der Pelleteinzelmasse oder der Pausenzeit zwischen zwei Portionen bedingt. Wie bereits in Abschnitt 6.4.4 erläutert, nähert sich der Massenstrom mit der Anzahl der dosierten Pellets immer stärker dem Mittelwert an.

Die theoretische Dosiermenge wird allerdings dauerhaft unterschritten, wenn nicht mit jeder Zelle stets ein Pellet dosiert wird. Für den Dosiervorgang kann ein Wirkungsgrad definiert werden. Der Dosierwirkungsgrad η_D beschreibt den Anteil der Zellen, bei denen ein Pellet dosiert wurde. In Abbildung 6.9 sind der gemessene Harnstoffmassenstrom und der Dosierwirkungsgrad über der theoretischen Pelletfrequenz dargestellt.

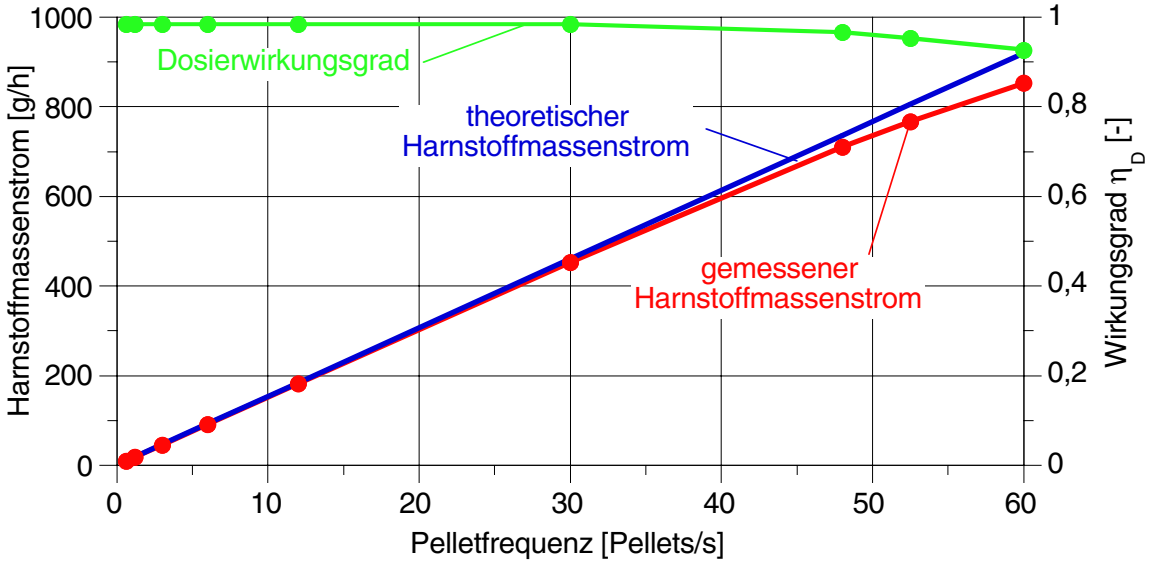


Abbildung 6.9 Harnstoffmassenstrom und Dosierwirkungsgrad in Abhängigkeit von der theoretischen Pelletfrequenz

Der Massenstrom verläuft bis zu einer Dosiermenge von 450 g/h linear. Der Dosierwirkungsgrad liegt in diesem Bereich bei 98,4%. Darüber knickt die Kennlinie leicht ab. Der Wirkungsgrad geht bei einem Harnstoffmassenstrom von 850 g/h auf 92,6% zurück. Die Abweichungen von der theoretischen Dosiermenge sind im unteren Mengenbereich vor allem darauf zurückzuführen, dass Pellets nicht ausgetragen werden. Durch mechanische Einwirkung kann bei unzureichender Festigkeit der Pellets Bruch entstehen. Die Bruchstücke können mit den Pellets in der Zelle verklemmen und verhindern ein Ausblasen. Der Wirkungsgrad des Dosierers kann daher durch Verbesserung der Pelletqualität weiter erhöht werden.

Für das Ausblasen der Pellets ist eine bestimmte Zeitspanne erforderlich. Die Pellets werden unter der Blende vom Förderluftstrom erfasst und beschleunigt. Mit steigendem Harnstoffmassenstrom nimmt der Zeitraum ab, in dem Zelle und Ausblasbohrung zur Deckung kommen. Das Austragen der Pellets wird erschwert. Ein zunehmender Pelletanteil verbleibt in der Zelle und tritt wieder in den Vorratsbehälter ein. Zusätzlich wird bei hohen Relativgeschwindigkeiten zwischen Pelletvorrat und Zellenrad der Beladungsvorgang der Zellen behindert. Reicht der Zeitraum, in dem Pelletvorrat und Zellenrad in Kontakt stehen nicht aus, um alle Zellen zu füllen, werden weniger Pellets dosiert, und der Dosierwirkungsgrad geht zurück.

6.5.2 Mengenänderungsgeschwindigkeit

Die Reaktionszeit des Dosierers auf Dynamiksprünge ist in erster Linie von der Wahl des An-

triebs abhängig. Der Befüllungs- und Ausblasvorgang der Zellen wird aufgrund der insgesamt niedrigen Relativgeschwindigkeiten durch Drehzahlsprünge des Zellenrades nicht beeinflusst. Im Falle des vorliegenden Systems kommt ein Schrittmotor zum Einsatz, bei dem die Anpassung der Drehzahl innerhalb von Millisekunden erfolgen kann. In Anbetracht der typischen t_{90}-Zeiten des SCR-Katalysators von mehreren Sekunden ist von dieser Seite her keinerlei Einschränkung der NO_x-Konvertierung zu erwarten.

Die kleinste sinnvolle Einheit zur Bestimmung des momentanen Harnstoffmassenstroms ist die Einzelportion der Masse 4,26 mg, bezogen auf die Zeitspanne der nachfolgenden Pause. Je geringer der Harnstoffmassenstrom, desto länger sind die Pausenzeiten. Die Diskontinuität der Dosierung tritt deutlicher zutage. Wird der Massenstrom variiert, so ändert sich die Pausenzeit zwischen den Einzelportionen.

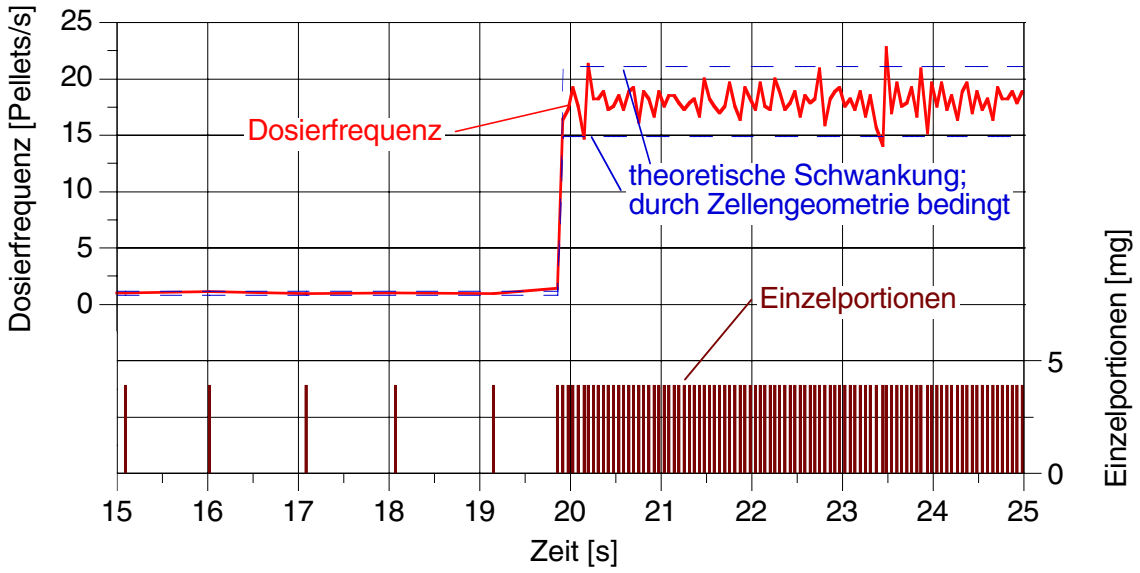


Abbildung 6.10 Dynamik des Dosiersystems bei Mengenänderungen

Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 6.10 ein sprungartiger Anstieg des angeforderten Massenstroms dargestellt. Aufgetragen sind die gemessene Pelletfrequenz sowie die zeitliche Abfolge der Portionierereignisse. Die Dosiermenge steigt von ca. 1 Pellet pro Sekunde auf etwa 18 Pellets pro Sekunde an. Für die Dosierung nach dem Sprung ergibt sich eine Pausenzeit von 1/18 Sekunden. Diese Zeit verstreicht maximal, bis die erste Portion nach Erhöhen der Dosierfrequenz den Dosierer verlässt. Gleichzeitig wird die Pausenzeit vor dem Sprung durch den Zeitpunkt der Dosiermengenänderung auf ca. 2/3 Sekunde verkürzt. Dadurch steigt die momentane Dosierfrequenz zunächst auf 3 Pellets pro Sekunde an und schließlich auf 18 Pellets pro Sekunde. Scheinbar liegt die Reaktionszeit bei ca. 2/3 Sekunde. Diese durch die Diskontinuität der Dosierung bedingte Eigenheit ist allerdings ohne Einfluss auf die Performance des SCR-Katalysators. Letztlich bedeutet dies, dass die kumulierte Dosiermenge zeitlich begrenzt um höchstens eine Harnstoffportion, entsprechend 4,26 mg, vom Sollwert abweichen kann. In Anbetracht der ausgeprägten Speichereigenschaften des SCR-Katalysators ist ein Über- bzw. Unterangebot dieser Größenordnung ohne Belang. Die Schwankungen in der gemessenen Dosierfrequenz spiegeln die Schwankungen in den Pausenzeiten zwischen zwei Einzelportionen wider. Die Schwankungsbreite wird dabei durch das Zeitfenster begrenzt, in dem Zelle und Ausblasöffnung zur Deckung kommen. Für einen Zellendurchmesser von 2,3 mm und einer Ausblasöffnung von 2,5 mm liegt die geometriebedingte statistische Schwankung der Pelletfrequenz bei etwa 17,2%.

6.5.3 Dosiermengenschwankung durch Erschütterung und Neigung

Solange der Harnstoffvorrat keine Erschütterungen erfährt, liegt eine nahezu vollständige Besetzung der Zellen beim Umlauf des Zellenrades vor. Die Harnstoffpellets lasten durch ihr Eigengewicht und das der darüber befindlichen Schüttung auf dem Zellenrad und fallen in die unbesetzten Zellen. Der Harnstoffvorrat weist stets eine nahezu dichteste Kugelpackung auf. Wirken jedoch Beschleunigungen, insbesondere Vertikalbeschleunigungen, auf den Harnstoffvorrat ein, so wird der Verbund des Schüttgutes gelockert. Durch Fallbeschleunigung kann es zum Schweben des Schüttguts kommen, infolgedessen die Zellen nicht mehr vollständig besetzt werden. Der Einfluss stoßartiger Beschleunigungen wurde anhand von Fahrversuchen im Straßenbetrieb untersucht. Das Dosiersystem wurde mit einer konstanten Dosierfrequenz von 10 Pellets pro Sekunde betrieben. Dies entspricht einem Harnstoffmassenstrom von 151 g/h. Der Anteil der Aussetzer erhöht sich im Mittel gegenüber dem ruhenden Betrieb von 1,6% auf 2,2%. Bei einer Dosierfrequenz von 10 Pellets pro Sekunde steht beim vorliegenden Baumuster jede Zelle für 2,4 Sekunden in Kontakt mit dem Harnstoffvorrat. Vertikalbewegungen durch Erschütterungen klingen im Regelfall jedoch deutlich schneller wieder ab. In diesem Zeitraum kann eine noch unbesetzte Zelle gefüllt werden. Mit einem Ausheben von Pellets aus bereits besetzten Zellen ist nicht zu rechnen, da alle Teile des Systems die gleiche Fallbeschleunigung erfahren. Im Gegensatz zu einer Verminderung der Dosiermenge durch Erschütterungen ist bei abgeschaltetem System sowohl eine Überdosierung als auch eine unbeabsichtigte Dosierung ausgeschlossen.

Durch Neigung des Dosiersystems werden die Zellen aus der vertikalen Richtung bewegt. Fallrichtung der Pellets und Zellenachse sind nicht mehr parallel. Darüber hinaus kann es beispielsweise bei niedrigem Füllstand im Vorratsbehälter dazu kommen, dass das Zellenrad nicht mehr vollständig durch den Harnstoffvorrat bedeckt ist. Der Einfluss der Neigung auf die Dosiercharakteristik des Zellenraddosierers wurde für einen Neigungswinkel von 30° bei vollbedecktem Zellenrad und für 60° bei voll sowie halb bedecktem Zellenrad durchgeführt. Der Harnstoffmassenstrom betrug 300 g/h. Tabelle 6.1 stellt die Ergebnisse dar.

Füllung im Vorratsbehälter	Neigung	Dosiermenge [g/h]	Fehler [%]
Zellenrad voll bedeckt	0°	302,88	0,96
	30°	298,20	-0,60
	60°	298,92	-0,36
Zellenrad halb bedeckt	60°	297,12	-0,96

Tabelle 6.1 : Dosierfehler bei Neigung des Systems

Der Dosierfehler beträgt bezogen auf den Sollwert maximal -0,96%. Dies entspricht gegenüber der Bezugsmessung bei 0° einer Änderung von -1,9%. Die Bezugsmessung weist ihrerseits gegenüber der in der Steuerung hinterlegten Kennlinie eine Abweichung von 0,96% auf. Der neigungsbedingte Dosierfehler liegt damit in der gleichen Größenordnung, wie der Fehler, der sich durch Schwankungen zwischen verschiedenen Pelletchargen einstellt.

6.5.4 Langzeiteinflüsse auf die Dosierkonstanz

Während des Fahrzeugbetriebs unterliegen die Pellets des Harnstoffvorrats mechanischen Belastungen. Die Pellets werden durch ihr Eigengewicht aufeinander gedrückt. Durch den Fahr-

betrieb werden sie in Bewegung versetzt und reiben aneinander. Erschütterungen des Fahrzeugs können zum Springen des Schüttguts führen. Die Folge kann Pelletbruch oder pulverförmiger Abrieb sein. Der im Fahrzeugeinsatz auftretende erschütterungsbedingte Abrieb wurde exemplarisch ermittelt. Hierzu wurden Pelletproben zu je 500 g mit einer Schütthöhe von 8,5 cm in abgeschlossenenen Behältern über eine Fahrstrecke von 20000 km in einem Fahrzeug mitgeführt. Es wurden zwei unterschiedliche Pelletsorten getestet, zum einen unbehandelte Pellets aus der Standard-Prillproduktion und zum anderen Pellets, die eine Behandlung gegen Feuchtigkeitsaufnahme erfahren hatten. Der Massenanteil an Harnstoffstaub und an Pellets mit einem Durchmesser unter 1,8 mm erlaubt Rückschlüsse auf die Änderung der Pelletmasse. Tabelle 6.2 zeigt die Ergebnisse.

Massenverteilung nach Testende	Harnstoff; unbehandelt		Harnstoff; behandelt	
	Masse [g]	Anteil [%]	Masse [g]	Anteil [%]
Gesamtmenge	500		500	
Pellets < 1,8 mm	38,1	7,6	13,8	2,8
davon Partikel < 0,3 mm	0,036	0,0072	0,007	0,0014

Tabelle 6.2 : Einfluss von Erschütterungen des Fahrbetriebs auf Pelletabrieb und -bruch für unterschiedliche Pelletqualitäten

Nach dem Test konnte in den Proben kein nennenswerter Anstieg von Pelletbruch verzeichnet werden. Hieraus lässt sich schließen, dass die mechanische Einwirkung in erster Linie zu pulverförmigem Abrieb führt. Als Folge des Abriebs nimmt der Durchmesser der Pellets ab. Nach dem Test wiesen 7,6% der unbehandelten beziehungsweise 2,8% der behandelten Pellets einen geringeren Durchmesser als 1,8 mm auf. Es zeigt sich, dass die Behandlung der Pellets zu einer Erhöhung der Abriebfestigkeit führt.

Zusätzlich zu den Erschütterungen des Fahrbetriebs werden die Harnstoffpellets durch die Drehung des Zellenrads in Bewegung versetzt. Die Relativbewegung der Pellets zueinander führt ebenfalls zu Abrieb oder Bruch, der sich über dem Zellenrad sammelt oder mit ausgetragen wird. Die Auswirkung der durch das Dosiersystem selbst induzierten Veränderungen des Harnstoffvorrats auf die Dosiermenge wurde in einem Dauerversuch untersucht. Hierbei wurden 3325 g Harnstoff dosiert, was bezogen auf ein NO_x-Konvertierungsziel von 50% im MVEG-Test einer Fahrstrecke von etwa 20400 km entspricht. Die Dosierfrequenz betrug 10 Pellets pro Sekunde. Dies entspricht einem Harnstoffmassenstrom von 151 g/h. Abbildung 6.11 zeigt die Abweichungen anhand der Schwankungen der Dosiermenge pro Zelle. Zur Verdeutlichung ist auch der auf den Testbeginn bezogene relative Fehler dargestellt. Zu Testbeginn liegt die Einzelportion bei 4,19 mg. Sie steigt zunächst bis zu einer Gesamtdosiermenge von 2700 g auf 4,21 mg an. Der Fehler liegt bei 0,47%. Gegen Ende des Tests sinkt die Einzelmasse wieder ab und unterschreitet den Startwert leicht.

Der Anstieg ist dadurch begründet, dass zusätzlich zu den Pellets auch ein Teil des entstehenden Abriebs ausgetragen wird. Die Menge des Abriebs steigt im Verlaufe des Tests auf ein Maximum an. Sie verringert sich erst wieder, sobald die Druckbelastung der Harnstoffpellets mit sinkendem Füllstand wieder abnimmt. Gegen Testende ist durch den mechanischen Abrieb der mittlere Pelletdurchmesser gesunken. Demzufolge nimmt auch die Portionsgröße der Einzelmenge ab. Bei Testende lag der Anteil des Harnstoffstaubs im verbleibenden Vorrat bei 0,35%. Der Anteil der Harnstoffpellets mit einem Durchmesser unter 1,8 mm betrug 10,5%. Der Fehler der Gesamtdosiermenge betrug etwa 0,15%. Dies bedeutet, dass sowohl die momentane als

auch die integrale Dosiermenge zuverlässig aus der Drehzahl des Antriebsmotors abgeleitet werden kann.

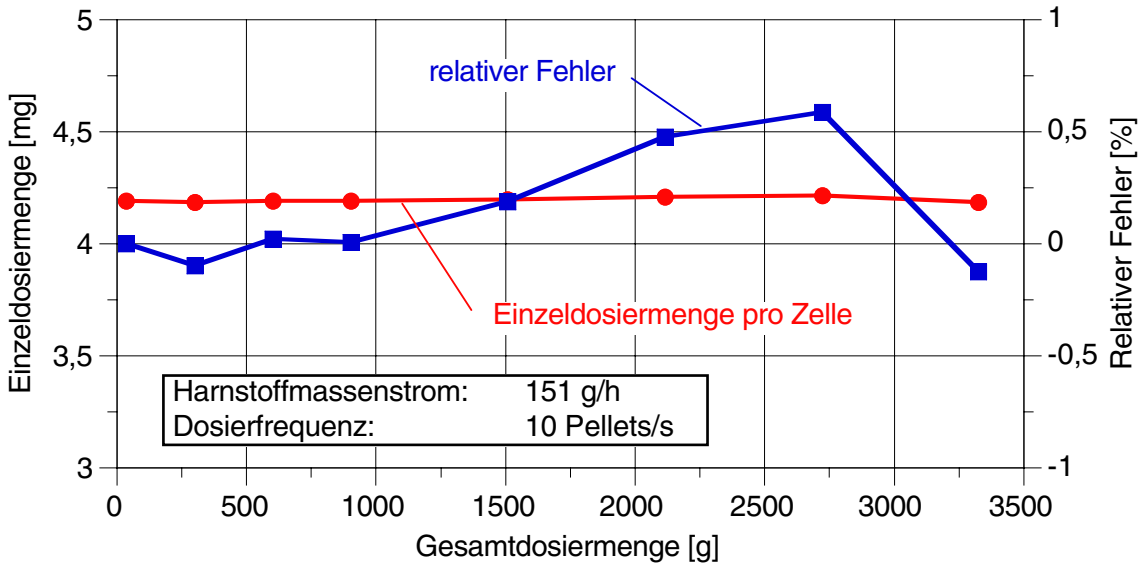


Abbildung 6.11 Änderung der Portionsgröße im Langzeitbetrieb

6.6 Fördercharakteristik

6.6.1 Transportzeit der Pellets in der Förderleitung

Der Transport der Pellets vom Dosiersystem in den thermischen Reaktor erfolgt mittels Druckluft durch eine Leitung über eine Wegstrecke von typischerweise 4-5 m Länge. Die Transportzeit bestimmt den Verzug, mit dem sich eine Änderung der Dosiermenge im thermischen Reaktor äußert. Die Zeit ist abhängig von der Summe der einwirkenden Kräfte. Diese sind, neben Trägheitskräften, eine als Folge der aerodynamischen Eigenschaften der Pellets durch die Strömung aufgeprägte Druckkraft und eine entgegenwirkende Reibkraft, die bei der Berührung zwischen Pellet und Förderleitung induziert wird. Die Strömungsgeschwindigkeit des Luftstroms ist abhängig von seinen Stoffeigenschaften, seiner Dichte, seiner Temperatur, dem Strömungswiderstand in der Leitung und vom Druckgefälle zwischen Eintritt und Austritt der Förderstrecke.

In Abbildung 6.12 ist die Transportzeit in Abhängigkeit des Vordrucks und des Gegendrucks am Leitungsaustritt für Raumtemperatur und eine Transportstrecke von 4 m dargestellt. Betrachtet wird dabei ein Druckniveau bis 1 bar Überdruck, welches sich in einem Fahrzeug, beispielsweise durch Nutzung der Verdichterleistung des Turboladers, noch wirtschaftlich darstellen lässt. Der Austritt der Förderstrecke wurde zur Berücksichtigung des Abgasgegendrucks mit Drücken zwischen 0 bar und 0,5 bar über Atmosphärendruck beaufschlagt. Die Förderstrecke wurde in einem definierten Radius von 0,6 m verlegt, um den Einfluss von Leitungsbögen im Fahrzeug mit zu berücksichtigen.

Die Transportdauer nimmt mit sinkendem Eintrittsdruck und steigendem Gegendruck zu. Die niedrigste Transportzeit bei 1 bar Vordruck beträgt 0,15 s. Dies entspricht einer Pelletgeschwindigkeit von 26,7 m/s. Bei einem Druckgefälle von 0,1 bar und hohen Absolutdrücken dauert der Pellettransport 0,77 s. Die Pellets bewegen sich dann mit einer Geschwindigkeit von 5,2 m/s. Ein hoher Vordruck erhöht somit die Systemdynamik. Für die Druckerzeugung muss jedoch Energie aufgewendet werden, die direkt oder indirekt vom Motor bereitgestellt wird.

Hinzu kommt, dass der Förderluftstrom im thermischen Reaktor mit aufgeheizt werden muss.

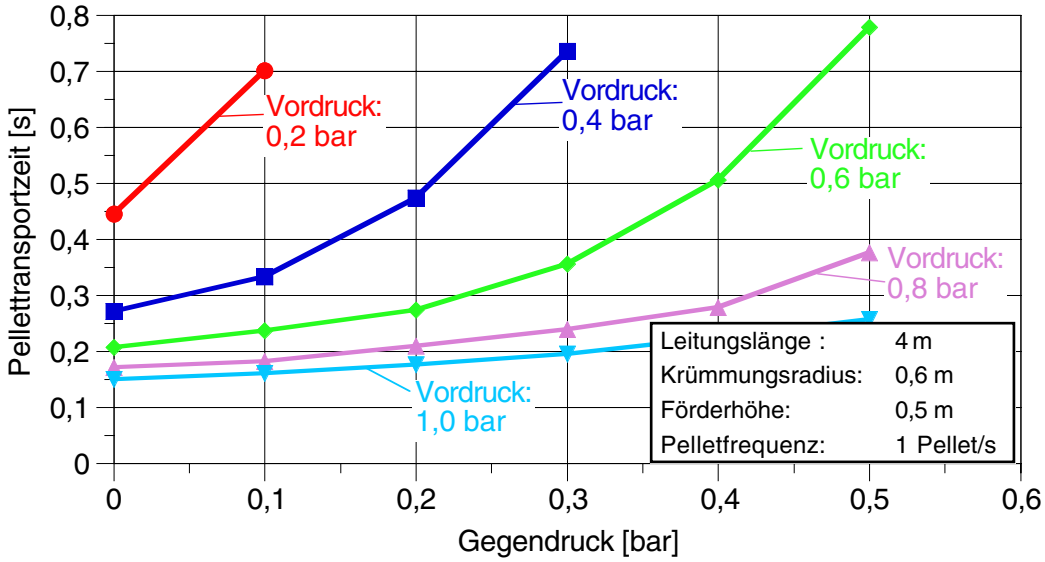


Abbildung 6.12 Pellettransportzeit in Abhängigkeit von Fördervordruck und Abgasgegendruck

Für die Fahrzeugapplikation wird die Förderluft durch einen Membrankompressor ANDC 828 der Firma KNF Neuberger bereitgestellt. Die elektrischen Leistungsdaten des eingesetzten Kompressors, die Kompressorkennlinie, der theoretische Heizleistungsbedarf zum Aufheizen der Förderluft und die erzielten Transportzeiten sind in Abhängigkeit vom Gegendruck in Abbildung 6.13 dargestellt. Für den Aufheizvorgang wird angenommen, dass die Temperatur der verdichteten Luft am Eintritt des thermischen Reaktors 20°C beträgt und auf 400°C angehoben wird.

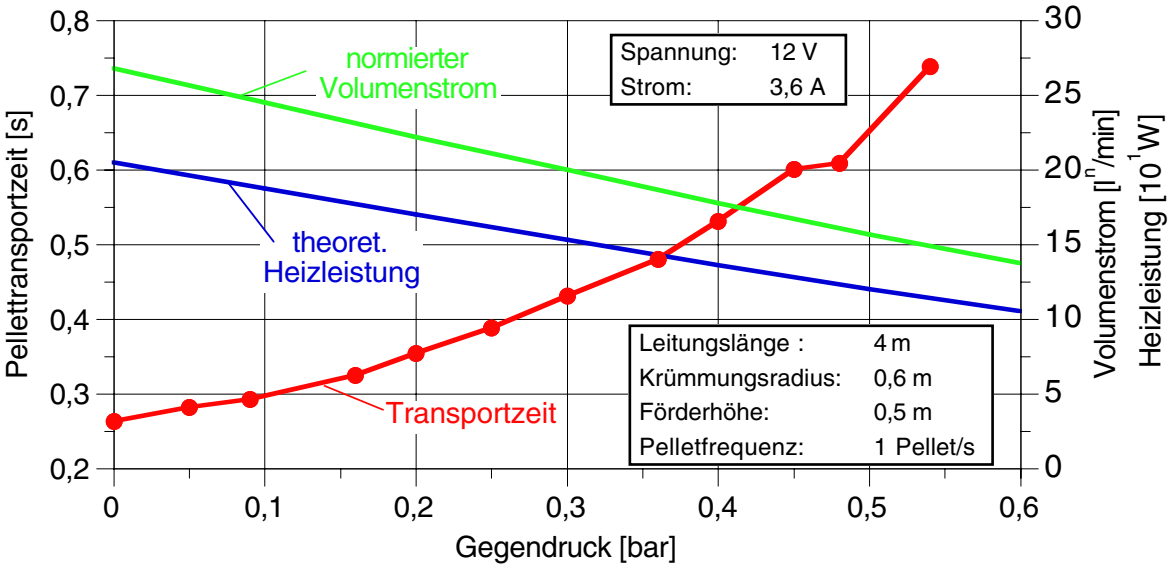


Abbildung 6.13 Systemperformance bei Einsatz eines Kompressors

Einen wesentlichen Einfluss auf die Transportzeit der Pellets hat die Krümmung der Förderleitung. Abbildung 6.14 zeigt die Pellettransportzeit in Abhängigkeit vom Förderdruck für verschiedene Krümmungsradien. Die Leitung wurde jeweils auf ihrer gesamten Länge mit der angegebenen Krümmung verlegt. Bedingt durch die größere Reibung der Pellets infolge höherer Radialkräfte steigt die Zeit mit zunehmender Krümmung an. Dabei äußern sich Änderungen

des Druckgefälles umso stärker, je kleiner der Krümmungsradius ist.

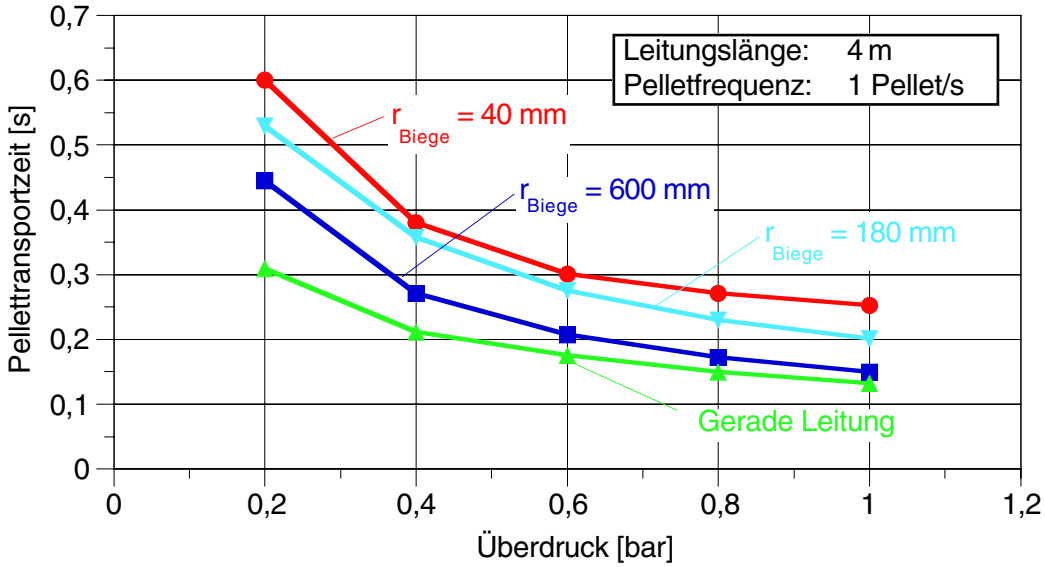


Abbildung 6.14 Einfluss des Krümmungsradius der Förderleitung auf die Pellettransportzeit

Mit Blick auf eine Fahrzeugapplikation ist somit eine möglichst gerade Streckenführung vorteilhaft. Dennoch können auch kleine Krümmungsradien verwirklicht werden. Eine Anpassung an die Platzverhältnisse im Fahrzeug ist damit leicht möglich.

6.6.2 Förderkonstanz

Der momentane Harnstoffmengenstrom am Eintritt zum Reaktor ist bestimmt durch die Pausenzeit zwischen den Pellets nach Durchlaufen der Förderstrecke.

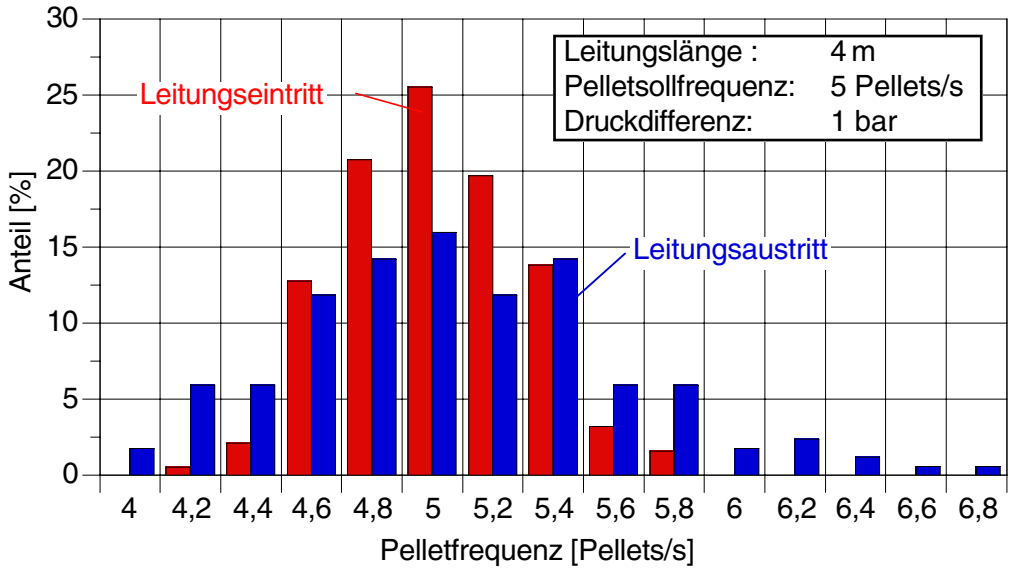


Abbildung 6.15 Häufigkeitsverteilung der Pelletförderfrequenz am Eintritt und Austritt der Förderstrecke

Wie in Abschnitt 6.5.2 beschrieben, unterliegt die Dosierfrequenz statistischen Schwankungen, die in der geometrischen Ausgestaltung des Dosiersystems begründet sind. Bedingt durch Abweichungen der Pelletform und -größe sowie Kontakt der Pellets mit der Wandung der För-

derleitung während des Transports, weisen die Pellets eine unterschiedliche Geschwindigkeit auf. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Pellets wird verändert. In Abbildung 6.15 ist für eine Stichprobe von 200 Pellets die Schwankung der Pelletfrequenz am Eintritt und Austritt der Förderstrecke dargestellt. Die theoretische Dosierfrequenz beträgt 5 Pellets/s. Die Druckdifferenz zwischen Ein- und Austritt beläuft sich auf 1 bar.

Am Eintritt liegt die Bandbreite der Pelletfrequenz zwischen 4,2 Pellets/s und 5,8 Pellets/s. Bei 25% der Pellets entspricht die Frequenz etwa dem Vorgabewert. Die Schwankungsbreite nimmt in der Förderleitung zu. Am Austritt der Förderstrecke beträgt sie 4 Pellets/s bis 6,8 Pellets/s. Der Anteil nahe des Sollwertes geht auf ca. 16% zurück.

6.6.3 Pelletabstand in der Förderleitung

Im Hinblick auf eine hohe Betriebssicherheit wird eine sequenzielle Förderung der Harnstoffpellets mit definiertem räumlichem Abstand angestrebt. Der Abstand in der Förderleitung hängt dabei von der Dosierfrequenz und der Pelletgeschwindigkeit ab.

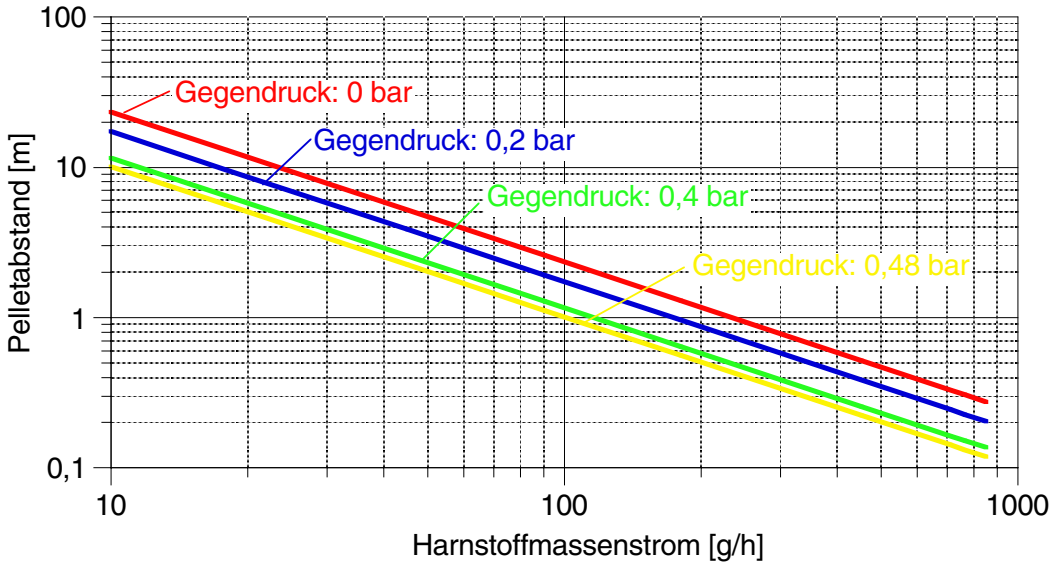


Abbildung 6.16 Pelletabstand in der Förderleitung in Abhängigkeit vom Harnstoffmassenstrom und dem Abgasgegendruck

In Abbildung 6.16 ist der mittlere Pelletabstand in Abhängigkeit vom Harnstoffmassenstrom und dem Abgasgegendruck für eine Förderstrecke von 4 m dargestellt. Der Betrachtung liegt die Annahme zugrunde, dass sich die Transportgeschwindigkeit der Pellets nicht mit der Dosierfrequenz ändert. Als Druckluftquelle kam der in Abschnitt 6.6.1 beschriebene Kompressor zum Einsatz.

Mit steigendem Abgasgegendruck nimmt der vom Kompressor geförderte Volumenstrom ab. Die Pelletgeschwindigkeit sinkt. Bei gleichem Harnstoffmassenstrom folgen die Pellets in kürzerem Abstand aufeinander. Mit Systemausfällen ist nicht zu rechnen, wenn stets nur ein Pellet in der Förderleitung transportiert wird. Bei einem Abgasgegendruck von 0,48 bar beträgt der maximale Förderstrom unter dieser Bedingung 24 g/h. Gegen atmosphärischen Druck können etwa 60 g/h gefördert werden. Bei einem Harnstoffmassenstrom von 600 g/h bewegen sich die Pellets in einem mittleren Abstand von 0,17 m bei 0,48 bar und 0,40 m bei 0 bar Gegendruck. Abweichungen vom mittleren Pelletabstand ergeben sich, wie beschrieben, durch Schwankungen der Pelletfrequenz beim Ausblasen der Zellen des Dosiersystems und durch unterschiedliche Pelletfördergeschwindigkeiten.

6.7 Betriebssicherheit

6.7.1 Verkleben der Pellets durch Feuchtigkeit

Harnstoff besitzt hygroskopische Eigenschaften. Sein Feuchtigkeitsgehalt hängt von der Umgebungstemperatur und der relativen Luftfeuchte ab. Wenn die Luftfeuchtigkeit einen kritischen Wert überschreitet, beginnt Harnstoff Wasser zu absorbieren. Die Pellets verlieren ihre Rieselfähigkeit und haften aneinander. Wenn die kritische Luftfeuchtigkeit unterschritten wird, sinkt der Wassergehalt der Pellets wieder. Infolgedessen backen die Pellets aneinander. Im haftenden oder verbackenen Zustand ist es nicht möglich, die Pellets mit dem Dosiersystem zu vereinzeln. Um die Rieselfähigkeit der Harnstoffpellets dauerhaft zu gewährleisten, muss die relative Luftfeuchtigkeit stets unter der kritischen Grenze bleiben. Abbildung 6.17 stellt für unbehandelte Harnstoffpellets die kritische Luftfeuchtigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur dar.

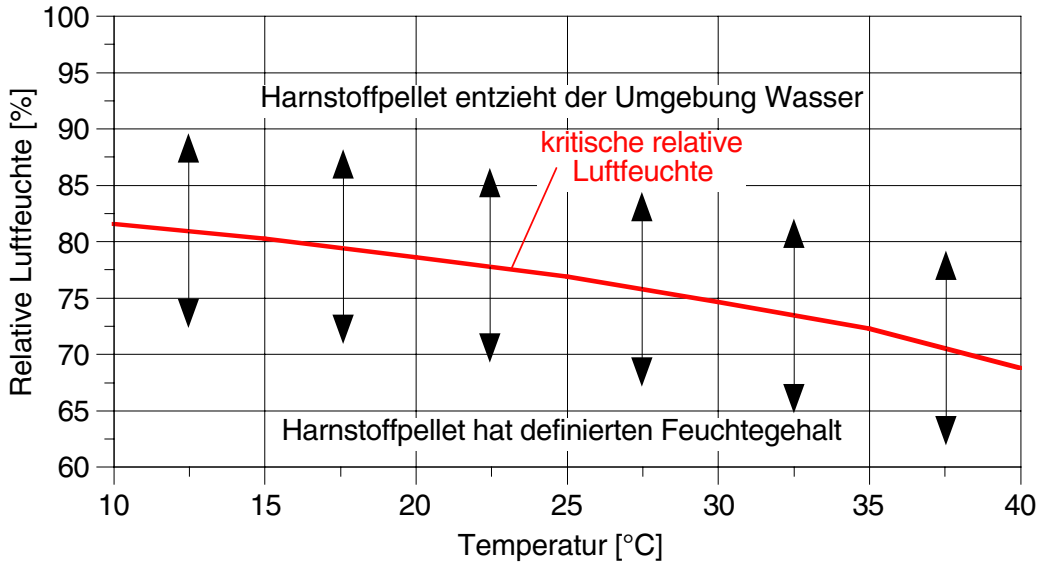


Abbildung 6.17 Kritische relative Feuchte der Umgebungsluft bei verschiedenen Temperaturen [126]

Bedingt durch das Konstruktionsprinzip des Dosierers tritt zwischen Zellenrad und Blende ein Leckagestrom vom Fördersystem in den Vorratsbehälter ein bis sich der Fördervordruck im System einstellt. Durch den Luftaustausch kann Feuchtigkeit in den Harnstoffvorrat eingetragen werden. Aus diesem Grund ist beim Einsatz von unbehandelten Pellets eine Konditionierung der Förderluft erforderlich. Die Trocknung der Luft kann durch Entziehen des Wasserdampfes mit Hilfe eines hygroskopischen Stoffs erfolgen. Geeignete Absorptionsstoffe sind zum Beispiel Kieselgel oder Lithiumchlorid. Die Materialien müssen allerdings nach der Sättigung durch Erhitzen oder Ausdampfen des Wassers regeneriert werden. Kontinuierliche Trocknung kann durch Kühlung der Luft bis zur Wasserdampfkondensation erreicht werden. Mit Blick auf die zunehmende Verbreitung von Klimaanlagen in modernen Fahrzeugen ist zu prüfen, in wieweit eine Konditionierung der Förderluft durch den Klimakompressor ein Absenken des Feuchtigkeitsgehalts unter den kritischen Wert zulässt. Die relative Feuchte der Luft lässt sich darüber hinaus durch gezieltes Heizen der Förderluft verringern. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die im System verbleibende Luftmenge nach Abschalten des Systems wieder auskühlt, wodurch Wasserdampf auskondensieren kann.

Ein weiterer Ansatzpunkt ist in der Behandlung der Harnstoffpellets zu sehen. Durch chemische Konditionierung kann die Wasseraufnahme verringert werden. Hierdurch wird die Rieselfähig-

keit auch bei höheren Feuchtigkeitsgehalten der Luft gewährleistet. In Verbindung mit der thermischen Aufbereitung des Harnstoffpellets zu Ammoniak ist zu klären, in wieweit Nebenprodukte auftreten, die durch den Konditionierungsprozess begründet sind.

6.7.2 Verstopfen des Zellenrades und der Förderleitung

Störungen treten auf, wenn sich Harnstoffpartikel in den Zellen des Dosiersystems verklemmen oder die Förderleitung durch Feststoffe blockiert wird. Folgende Störungsszenarien sind hier zu nennen:

- Verklemmen von Pellets mit größerem Durchmesser in der Zelle
- Verklemmen von Pelletbruchstücken in der Zelle
- Behinderung des Vereinzelungsvorgangs durch Pelletabrieb
- Verklemmen von Pellets oder von Bruchstücken in der Förderleitung
- Verringerung des Leitungsquerschnitts durch gefrierende Feuchtigkeit oder Ablagerungen

Die Betriebssicherheit des Systems wird somit maßgeblich durch die Qualität der verwendeten Pellets beeinflusst. Durch den Klassierungsvorgang muss sichergestellt werden, dass keine Pellets mit größeren oder kleineren Abmessungen als das gewählte Nenngrößenspektrum im Vorrat enthalten sind. Je höher die Sphärizität der Pellets, desto gleichmäßiger ist die Zelle ausgefüllt. Dies verhindert, dass Teile eines Pellets aus der Zelle herausragen oder eine Zelle mit mehr als einem Pellet gefüllt wird. Überstehende Teile werden sonst beim Kontakt mit der Blende abgeschert und es entsteht Pelletbruch. Bruchstücke füllen die Zellen nur zum Teil aus, so dass ein Pellet, das in die Zelle hineinfällt, übersteht und seinerseits abgeschert wird. Auf diese Weise wird durch den Dosiervorgang selbst Pelletbruch erzeugt. Es muss sichergestellt sein, dass während des Produktionsprozesses und der Lagerung kein Pelletbruch entsteht. Hier ist zu prüfen, in wieweit die Scherfestigkeit und Abriebfestigkeit von Harnstoffpellets ausreicht, um Pelletbruch und pulverförmigen Abrieb zu vermeiden und ob durch gezielte Prozessführung oder chemische Behandlung eine weitere Verbesserung erreicht werden kann.

Die Auswahl der Pelletfraktion erfolgt derzeit durch Sieben. Durch den Siebprozess ist es allerdings nicht möglich, Pellets geringer Sphärizität abzuscheiden. Wie bereits beschrieben, richtet sich daher der Leitungsquerschnitt nach der maximalen freien Länge in der Zelle. Es muss sichergestellt sein, dass Harnstoffkörner beliebiger Form, sofern sie in eine Zelle passen, in jeder Lage die Leitung passieren können ohne zu verklemmen. In der gewählten Konfiguration beträgt der Innendurchmesser der Leitung 3 mm. Die nominelle Größe der Pellets liegt zwischen 1,8 mm und 2 mm. Wenn eine genügend hohe Sphärizität garantiert werden kann, ist es möglich den Leitungsquerschnitt zu reduzieren. Je kleiner der Spalt zwischen Pellet und Förderleitung ist, desto geringer ist die Gefahr, dass Pellets bei einer Stauung in der Leitung Brücken ausbilden und verkannten.

Ablagerungen können entstehen, wenn Abgas entgegen der Förderrichtung in die Förderleitung einströmt. Der Abgasstrom trägt Partikel und Feuchtigkeit ein, die sich an der Wandung der Leitung niederschlagen. In Verbindung mit Harnstoffstaub kann es zur Ausbildung einer festen Schicht kommen, die den Förderquerschnitt verengt oder ganz verschließt. Ähnlich verhält es sich mit gefrierendem Wasser. Während des Betriebs ist nicht mit einem Rückströmen von Abgas zu rechnen, solange vom Kompressor ein genügend hoher Druck bereitstellt wird, der eine gerichtete Strömung vom Dosiersystem zur Aufbereitungsvorrichtung sicherstellt. Um ein Eindringen von Wasser oder Schmutz während langer Standzeiten auszuschließen, ist ein Absperrorgan vorzusehen, welches das Dosier- und Fördersystem vom Aufbereitungssystem trennt.

7 Harnstoffaufbereitungssystem

Für die Zersetzung des trocknen Harnstoffs zu Ammoniak kommt ein System eines thermischen Reaktors zum Einsatz, welches im Rahmen des Forschungsprojektes „Feststoff-SCR“ entwikkelt wurde. Die Klärung der Wirkmechanismen und die Optimierung des Verfahrens ist Gegenstand eines laufenden Promotionsverfahrens. Nachfolgend werden die in Bezug auf das Gesamtsystemverhalten und eine Betriebsstrategie relevanten Eigenschaften des thermischen Reaktors erläutert.

7.1 Funktionsprinzip des thermischen Reaktors

Wie bereits in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, sind zur vollständigen Umsetzung von trockenem Harnstoff zu Ammoniak zwei Reaktionsschritte erforderlich. Im ersten Reaktionsschritt, der Thermolyse, wird der Harnstoff endotherm zu gleichen Teilen zu Ammoniak und Isocyansäure zersetzt.

$$NH_2CONH_2 \rightarrow NH_3 + HNCO \qquad \text{Gleichung 7.1}$$

In einem zweiten Teilschritt reagiert die Isocyansäure per Hydrolyse mit Wasser zu Ammoniak und Kohlendioxid.

$$HNCO + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_2 \qquad \text{Gleichung 7.2}$$

Zur Vermeidung von Nebenreaktionen muss die Thermolyse in kürzester Zeit bei hohen Temperaturen erfolgen. Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen, dass bei Temperaturen über 400˚C der Harnstoff vollständig in gasförmige Komponenten überführt wird. Die entstehenden Reaktionsprodukte dürfen ihrerseits nicht abkühlen, da sonst aus Zersetzungs- und Folgeprodukten der Isocyansäure Ablagerungen entstehen können. Die beiden Reaktionsschritte finden ihre Entsprechung im Aufbau des Reaktors:

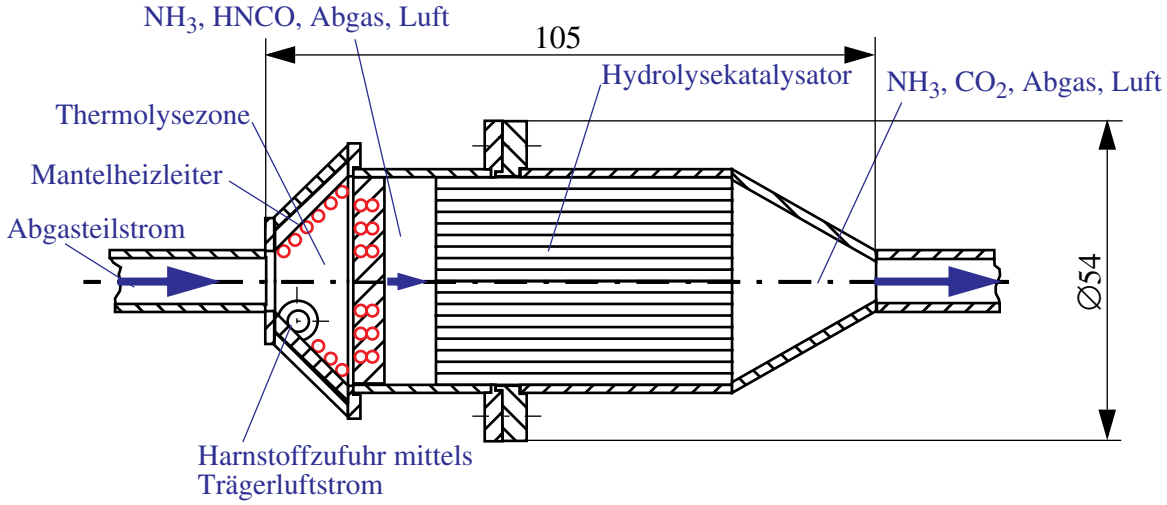


Abbildung 7.1 Aufbau des thermischen Reaktors

Die Harnstoffpellets werden per Luftstrom des Fördersystems in eine Kammer eingebracht,

deren Wände auf 400˚C beheizt sind. Beim Auftreffen auf die Wand werden die Pellets spontan thermolysiert. Die gasförmigen Reaktionsprodukte verlassen die Kammer durch Öffnungen und strömen in einen Katalysator, der die Hydrolysereaktion beschleunigt. Das für die Hydrolyse benötigte Wasser wird durch einen Abgasteilstrom bereitgestellt, der vor dem Oxidationsvorkatalysator oder dem Turbolader in definierter Größe entnommen wird und aufgrund des Druckgefälles eine gerichtete Strömung durch den Reaktor bewirkt. Hinter dem Reaktor liegt als gewünschtes Zersetzungsprodukt nur noch gasförmiges Ammoniak vor, das dann über Rohrleitungen vor den SCR-Katalysator transportiert werden kann, ohne dass Ablagerungen auftreten.

7.2 Betriebsverhalten

7.2.1 Abschätzung der maximalen Thermohydrolyseleistung

Der momentane Reduktionsmittelbedarf hängt von den NO_x-Rohemissionen des Motors und dem angestrebten Konvertierungsziel ab. Wie in Abschnitt 5.3.3 beschrieben, ist in bestimmten Betriebsphasen ein schnelles Füllen des SCR-Katalysators mit Reduktionsmittel zielführend. Die Dosierstrategie richtet sich dann nach der maximalen Reduktionsmittelmenge, die vom Reaktor bereitgestellt werden kann. Im Folgenden wird die maximale Harnstoffmenge ermittelt, die mit dem thermischen Reaktor aufbereitet werden kann. Die Abschätzung erfolgt auf Basis des Versuchsmotors OM611 der Firma DaimlerChrysler.

Die Ammoniakerzeugung im Reaktor wird von folgenden Faktoren begrenzt:

- In die Thermolysezone eingebrachte Wärmemenge
- Wassermenge im Abgasteilstrom
- Raumgeschwindigkeit am Hydrolysekatalysator

Die Heizenergie wird in erster Linie durch Heizdrähte in den Wandungen der Kammer bereitgestellt. Je nach Temperatur des Gasstroms in der Kammer, bestehend aus Abgasteil- und Förderluftstrom, muss dieser mit aufgeheizt werden oder liefert einen positiven Beitrag zur Wärmebilanz des Systems. Durch motornahe Positionierung des Reaktors und der Teilstromentnahme, eine gute Isolierung, kurze Zufuhrleitungen und einen optimierten Förderluftstrom kann der elektrische Heizleistungsbedarf, der nicht direkt der Thermolyse dient, minimiert werden. Die in den Reaktor eingebrachte Wassermenge hängt von der Größe des Abgasteilstroms und von der Wasserkonzentration im Abgas und damit vom Motorbetriebspunkt ab. Ein hoher Abgasteilstrom erhöht den Wassereintrag für die Hydrolyse. Gleichzeitig steigt der Heizleistungsbedarf in Kennfeldbereichen, in denen die Temperatur des Abgasteilstroms unter 400°C liegt. Mit zunehmendem Abgasteilstrom sind steigende Strömungsgeschwindigkeiten am Hydrolysekatalysator zu verzeichnen. Hier ist darauf zu achten, dass die Raumgeschwindigkeit einen zulässigen Wert nicht überschreitet. Die Höhe des Abgasteilstroms wird daher durch eine Drossel gesteuert.

Für die Abschätzung des maximalen Harnstoffmassenstroms werden folgende Daten des Reaktors zugrunde gelegt:

- Die installierte elektrische Heizleistung des Reaktors beträgt 450W.
- Der Abgasteilstrom beträgt 1% im gesamten Kennfeld.
- Das Volumen des Hydrolysekatalysators beträgt 0,064 Liter.

Des Weiteren werden die nachfolgenden Annahmen getroffen:

- Der Förderluftstrom beträgt 20 l^n/min.
- Der Abgasteilstrom tritt in den Reaktor ein mit der Temperatur des Abgases nach der Abgasturbine.

- Die Temperatur des Förderluftstroms beträgt 20˚C.
- Die Temperatur des Harnstoffmassenstroms ist 20˚C.
- Die zulässige Raumgeschwindigkeit im Hydrolysekatalysator beträgt maximal 100000 1/h.
- Es werden lediglich die Abgasbestandteile Wasser, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxid berücksichtigt.
- Wärmeverluste werden vernachlässigt.

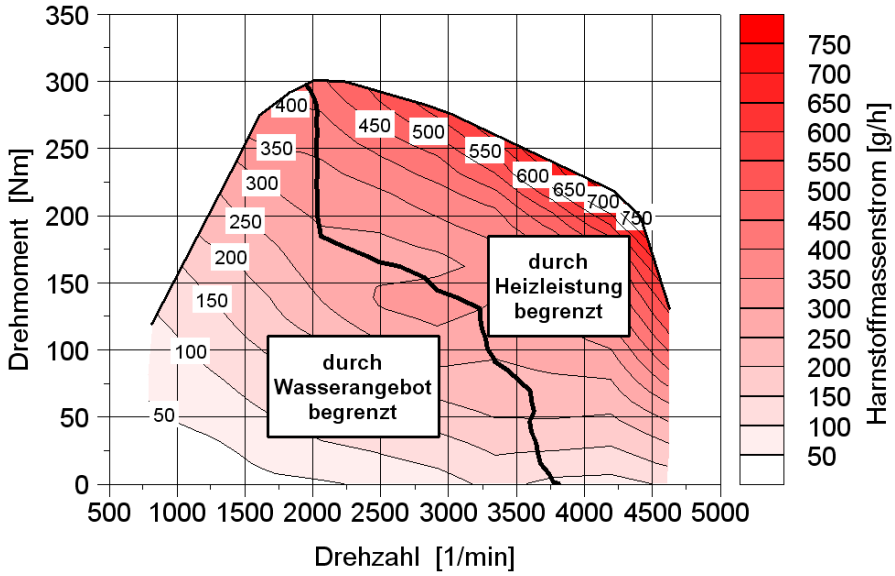


Abbildung 7.2 Maximale Harnstoffaufbereitungsmenge in Abhängigkeit vom Betriebspunkt

Abbildung 7.2 zeigt den maximalen Harnstoffmassenstrom in Abhängigkeit von Drehzahl und Drehmoment. Im Bereich des Leerlaufs können etwa 50 g/h aufbereitet werden. Der Wert steigt mit zunehmender Last und steigender Drehzahl kontinuierlich an und erreicht an der Volllastlinie bei einer Drehzahl von 4200 U/min mit 784 g/h das Maximum. Im unteren Drehzahl- und Lastbereich wird die Aufbereitung des Harnstoffs durch die Wassermenge im Abgasteilstrom begrenzt. Bei höheren Lastpunkten und mittlerer bis hoher Drehzahl ist die installierte Heizleistung des Reaktor die limitierende Größe.

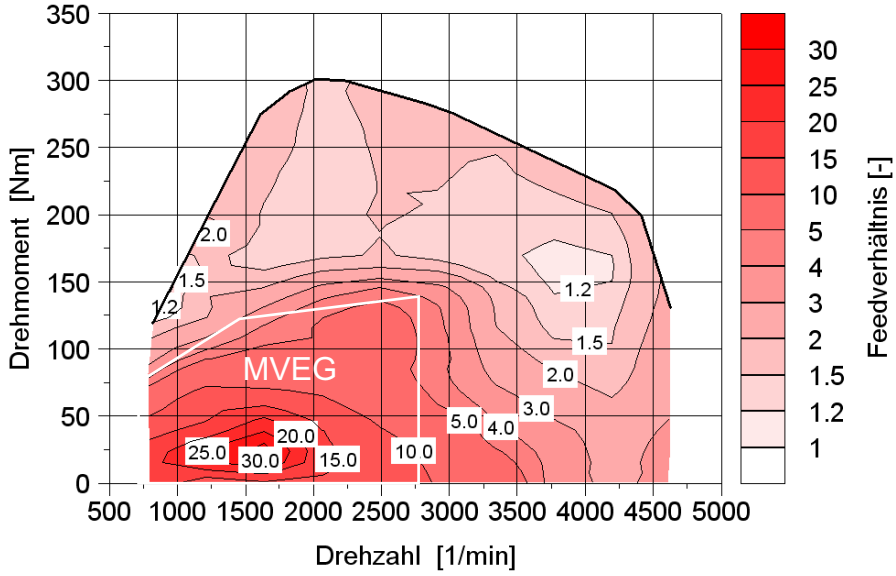


Abbildung 7.3 Maximales Feedverhältnis in Abhängigkeit vom Betriebspunkt

Der Vergleich mit der benötigten Reduktionsmittelmenge zeigt, dass im gesamten Kennfeld stets genug Harnstoff aufbereitet werden kann, um die anfallenden Stickoxidmengen zu konvertieren. In Abbildung 7.3 ist das maximale Feedverhältnis dargestellt. Insbesondere im unteren Teillastbereich kann stark überdosiert werden. Das maximale Feedverhältnis liegt hier bei Werten bis zu $\alpha = 30$. Zur Orientierung ist der Kennfeldbereich des MVEG-Zyklus eingezeichnet. In weiten Teilen des Testzyklus kann die Dosierung mit einem Feedverhältnis $\alpha > 5$ erfolgen, ohne dass eine Überlastung des thermischen Reaktors auftritt. Die, gemessen am momentanen Bedarf, hohe Harnstoffaufbereitungsleistung des Reaktors ermöglicht ein schnelles Beladen des Katalysators mit Reduktionsmittel. Auch im oberen Lastbereich ist das Feedverhältnis stets größer als 1. Damit kann im gesamten Motorkennfeld die zur vollständigen Stickoxidkonvertierung erforderliche Reduktionsmittelmenge bereitgestellt werden.

7.2.2 Aufheizverhalten des thermischen Reaktors

Beim Kaltstart des Motors befindet sich der Reaktor auf Umgebungstemperatur. Für den Aufheizvorgang verstreicht eine Zeitspanne, innerhalb der keine Dosierung erfolgen kann. Der Zeitraum wird maßgeblich durch die installierte elektrische Heizleistung des Reaktors, die Wärmekapazität der Thermolysezone und die Wärmeverluste bestimmt. Bei der Auslegung ist darauf zu achten, dass der Aufheizvorgang abgeschlossen ist, bevor der SCR-Katalysator ein Temperaturniveau erreicht, bei dem die Konvertierung von Stickoxiden mit Ammoniak einsetzt. Abbildung 7.4 zeigt den Aufheizvorgang des Reaktors im MVEG-Test. Dargestellt ist die Heizflächentemperatur der Thermolysezone und die Gastemperatur vor dem Hydrolysekatalysator sowie die über den verstrichenen Zeitraum gemittelte Heizleistung. Zur Orientierung ist die Temperatur und der NO_2-Anteil vor dem SCR-Katalysator aufgetragen.

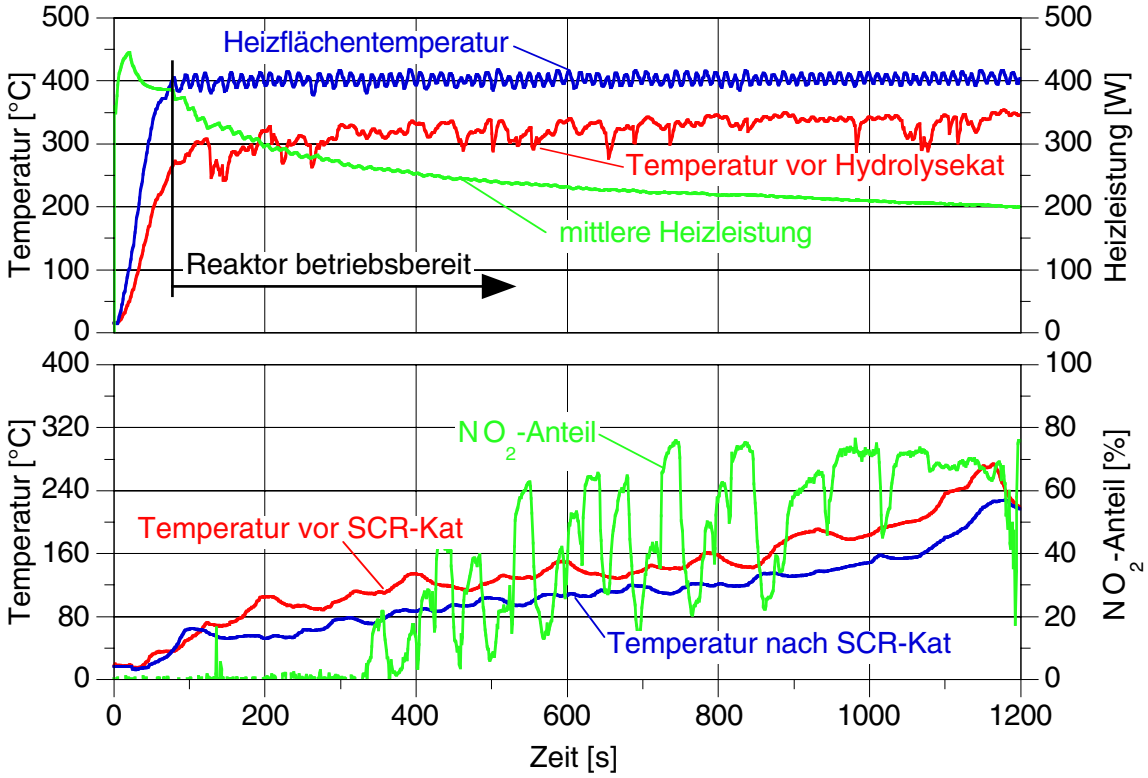


Abbildung 7.4 Aufheizzeit des thermischen Reaktors und mittlere elektrische Leistungsaufnahme

Die Thermolysezone erreicht nach 78 Sekunden eine Temperatur von 400°C. In diesem Zeitraum steigt die Temperatur vor dem Hydrolysekatalysator auf etwa 270°C. Die Hydrolysefunk-

tion ist im Temperaturbereich oberhalb von 200°C gewährleistet. Das System ist also mit Erreichen der angestrebten Heizflächentemperatur betriebsbereit. Die Temperatur am SCR-Katalysator beträgt zu diesem Zeitpunkt 39°C. Am Vorkatalysator wird noch kein NO_2 gebildet, so dass keine NO_x-Konvertierung zu erwarten ist. Wie in Abschnitt 5.5 beschrieben, wird allerdings ein möglichst frühzeitiges Beladen des Katalysators mit Ammoniak angestrebt, da insbesondere bei niedrigen Temperaturen der erzielte NO_x-Umsatz vom Beladungsgrad des SCR-Katalysators mitbestimmt wird. Darüber hinaus ist zu bedenken, dass im Falle einer Verlagerung des SCR-Katalysators direkt hinter die Turbine des Abgasturboladers die zu erwartenden Umsatzpotenziale besser erschlossen werden können, wenn Ammoniak vom Fahrzeugstart an zur Verfügung gestellt werden kann.

Zu Beginn des Aufheizvorgangs beträgt die Leistungsaufnahme des Reaktors 450W. Die gemittelte Heizleistung nimmt dann kontinuierlich ab, sobald die Betriebstemperatur erreicht ist. Im weiteren Betrieb wird lediglich bei Bedarf nachgeheizt, um den Reaktor auf 400°C zu thermostatisieren. Über den gesamten Test gemittelt beträgt die Heizleistung etwa 200W.

Die Aufheizzeit kann durch Erhöhung der elektrischen Heizleistung verkürzt werden. Durch diese Maßnahme steigt allerdings die momentane Belastung des elektrischen Bordnetzes stark an. Durch optimierte Gestaltung des Reaktors können darüber hinaus die Wandwärmeverluste und die Wärmekapazitäten weiter reduziert werden. Eine zusätzliche Möglichkeit zur Verkürzung der Aufheizzeit besteht im Abschalten oder Verringern der in den Reaktor eintretenden Gasströme während dieser Phase. Der Abgasteilstrom hat bis zum Erreichen der Betriebsbereitschaft keine Funktion. Die Förderluft verhindert in diesem Zeitraum lediglich, dass Abgas aus dem Reaktor in das Fördersystem einströmt. Diese Funktion kann durch Absperrorgane übernommen werden.

8 Systemintegration

8.1 Gesamtsystemverhalten

8.1.1 Harnstoffnutzungsgrad

Unter Laborbedingungen wurde gezeigt, dass bei einer Thermohydrolysetemperatur von 400°C mehr als 99% des Harnstoffs zu Ammoniak und Isocyansäure reagiert. Der verbleibende Anteil bildet andere gasförmige Produkte.

Im motorischen Abgas wurde anhand einer Variation des Feedverhältnisses die Ausnutzung des Reduktionsmittels zur Stickoxidkonvertierung ermittelt. Für den Test wurde ein Lastpunkt ausgewählt, bei dem ein NO_x-Konvertierungsgrad von über 99% erzielt werden kann. Die SCR-Katalysatortemperatur beträgt in diesem Punkt 355°C. Der NO_2-Anteil beläuft sich auf 46%. Die Raumgeschwindigkeit liegt bei 36500 1/h. Bei diesen Bedingungen liegt für die SCR-Reaktion theoretisch eine 1:1-Stöchiometrie vor.

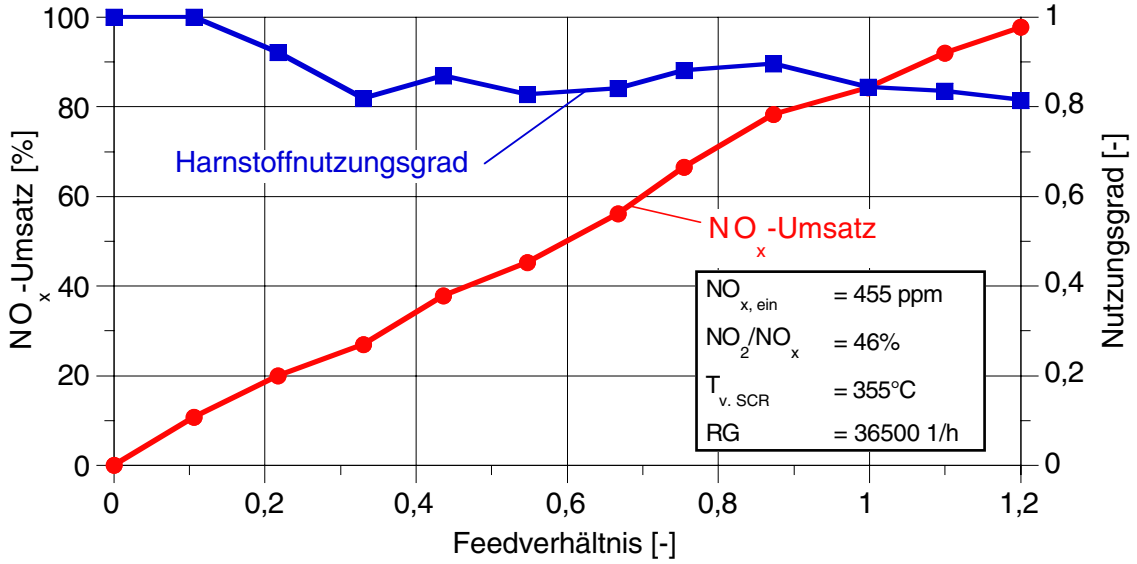


Abbildung 8.1 Nutzungsgrad des Reduktionsmittels

In Abbildung 8.1 sind der Stickoxidumsatz und der Harnstoffnutzungsgrad über dem Feedverhältnis dargestellt. Der Nutzungsgrad beschreibt den Quotienten aus tatsächlichem NO_x-Umsatz und dem NO_x-Umsatz, der theoretisch mit der eingesetzten Harnstoffmenge erzielt würde. Bei niedrigem Feedverhältnis erreicht der Stickoxidumsatz seinen theoretischen Wert. Ab einem Feedverhältnis von $\alpha = 0{,}2$ ist jedoch ein Minderbefund in der Reduktionsmittelbilanz zu verzeichnen. Der Harnstoffnutzungsgrad pendelt sich bei 85% ein. Der Fehlbetrag in der Bilanz kann durch eine Ammoniakoxidation am Hydrolysekatalysator erklärt werden. Die Ammoniakoxidation steigt bei einer Temperatur über 250°C an und ist umso ausgeprägter, je größer die Verweilzeit im Katalysator ist [27]. Darüber hinaus wird vermutlich auch am SCR-Katalysator ein geringer Anteil des Ammoniaks direkt oxidiert. Außerdem ist unter der Annahme, dass ein Teil des NO_2 entsprechend Gleichung 3.17 direkt reduziert wird, in diesem Temperaturbereich eine leichte Verschiebung der Stöchiometrie zu erwarten.

Der Verlust von Ammoniak durch Nebenreaktionen am Hydrolyse- und SCR-Katalysator erfordert eine Anpassung der Dosiervorschrift. Der Mehrverbrauch ist bei der Berechnung des mitzuführenden Harnstoffvorrats zu berücksichtigen.

8.1.2 NO_x-Umsatz bei optimalen Betriebsbedingungen

Unter günstigen Randbedingungen erlaubt das SCR-System eine nahezu vollständige NO_x-Konvertierung. Voraussetzung hierfür ist eine möglichst homogene Verteilung des Reduktionsmittels im Abgas. Bei einer unvollständigen Durchmischung werden die Kanäle des Katalysators nicht entsprechen der lokalen NO_x-Konzentration beaufschlagt. In Kanälen mit Reduktionsmittelüberangebot wird der überschüssige Teil aus dem Katalysator ausgetragen, während in unterversorgten Kanälen der NO_x-Umsatz durch den Reduktionmittelmangel limitiert ist. Infolgedessen wird nicht die erwartete NO_x-Konvertierung erzielt. Außerdem ist ein erhöhter Amoniakschlupf zu verzeichnen.

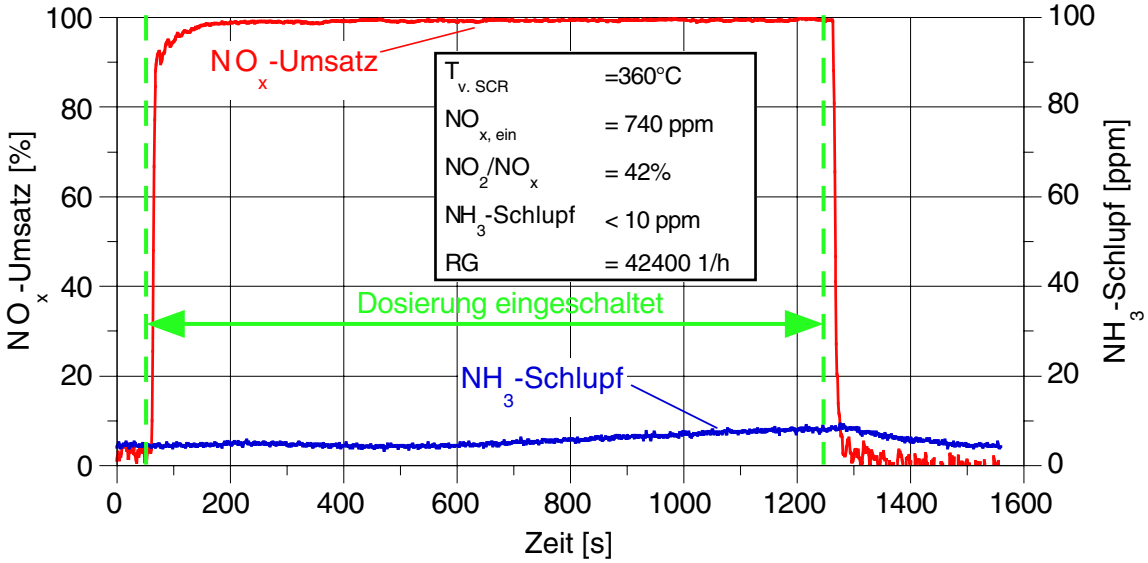


Abbildung 8.2 NO_x-Umsatz bei optimalen Betriebsbedingungen

Abbildung 8.2 zeigt den NO_x-Umsatz und NH_3-Schlupf bei optimalen Betriebsbedingungen. Im gewählten Betriebspunkt wird ein NO_x-Umsatz von 99,6% erzielt. Gleichzeitig beträgt der NH_3-Schlupf weniger als 10 ppm bei einem NO_x-Rohemissionsniveau von 740 ppm. Daraus kann geschlossen werden, dass vor dem SCR-Katalysator eine sehr gute Durchmischung von Reduktionsmittel und Abgas erfolgt.

8.1.3 Reaktionszeit bei Harnstoffmengenänderungen

Die Reaktionszeit des Reaktors wird durch die Zeit für die thermische Zersetzung des festen Harnstoffs und durch die Gaslaufzeit im Hydrolysekatalysator bestimmt. Hinzu kommt die Laufzeit des Gases vom Reaktoraustritt bis zum SCR-Katalysator. Die Änderung der Ammoniakkonzentration wird anhand einer laufzeitkorrigierten NO_x-Umsatzmessung bewertet. Bei dem verwendeten CI/MS-Messgerät führt die direkte Messung von Ammoniak aufgrund von Adsorptionsvorgängen in der Probegasleitung des Messsystems zu einem verschleppten Anstieg des Konzentrationssignals. Die Messung des NO_x-Umsatzes erlaubt hingegen eine zuverlässige Abschätzung der Reaktionszeit.

Bei einer Temperatur von 360°C wird Ammoniak nur noch in geringem Umfang im SCR-Katalysator eingelagert. Die Reaktionen verlaufen spontan. Der Zeitpunkt des Umsatzanstiegs beschreibt somit den Moment, wenn Ammoniak auf den SCR-Katalysator auftrifft. Bei bekannter Reaktionszeit des Gesamtsystems und bekannter Laufzeit der Harnstoffpellets vom Dosierer bis zum thermischen Reaktor ergibt sich aus deren Differenz der Zeitraum, der für die Aufbereitung des Harnstoffs zu Ammoniak und dessen Transport bis zum SCR-Katalysator vergeht.

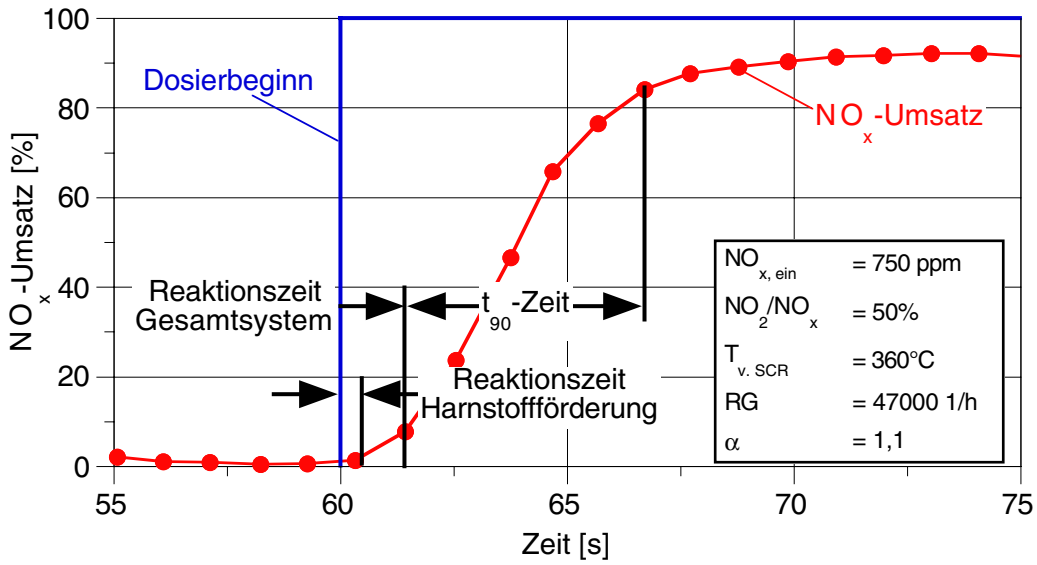


Abbildung 8.3 Reaktionszeit und t_{90}-Zeit des Gesamtsystems

Abbildung 8.3 zeigt den Verlauf des NO_x-Umsatzes bei einer Temperatur von 360˚C vor dem SCR-Katalysator. Die Raumgeschwindigkeit beträgt 47000 1/h, das Feedverhältnis $\alpha = 1{,}1$. Zwischen dem elektrischen Signal der Dosiermengenänderung und dem Zeitpunkt der Umsatzänderung liegen etwa 1,5 Sekunden. Auf den Transport des Harnstoffpellets in der Förderleitung entfallen davon im betrachteten Betriebspunkt zirka 0,5 Sekunden.

Die t_{90}-Zeit des Umsatzanstiegs liegt bei etwa 5 Sekunden. Zu beachten ist, dass auch bei der betrachteten Katalysatortemperatur noch Einspeichereffekte des Ammoniaks zu verzeichnen sind, die zu einem verzögerten Anstieg der Konvertierungsrate führen, so dass der tatsächliche Anstieg der Ammoniakkonzentration steiler verläuft. Der SCR-Katalysator hat damit den größten Einfluss auf die Dynamik des Gesamtsystems.

8.1.4 NO_x-Umsatzverlauf bei kleinen Dosiermengenströmen

Bedingt durch das diskontinuierliche Dosierprinzip wird im thermischen Reaktor portionsweise Ammoniak erzeugt und dem Abgas zugeführt. Bei der Dosierung kleiner Harnstoffmengenströme stellt sich zwischen den Einzelportionen eine größere Pausenzeit ein. Die maximale Pausenzeit ist während des Motorleerlaufs zu verzeichnen und beträgt etwa 10 Sekunden. Während der Dosierpause wird die SCR-Reaktion aus dem bereits eingespeicherten Ammoniak bedient. Anhand eines Ausschnitts aus einem dynamischen Betriebszyklus wird der Einfluss der Pausenzeit auf den Umsatzverlauf diskutiert (Abbildung 8.4).

In der dargestellten Betriebsphase emittiert der Motor sehr geringe Stickoxidmengen. Dementsprechend gering ist der Reduktionsmittelbedarf. Die Pausenzeit zwischen zwei Portionen beträgt bis zu 7 Sekunden. Trotz der langen Pausenzeiten sind keine Schwankungen im NO_x-Umsatz zu verzeichnen, die auf die Dosierung zurückzuführen wären. Grund hierfür ist das ausgeprägte Speichervermögen des SCR-Katalysators. Infolgedessen tritt nur eine geringe Abnahme der NH_3-Beladung innerhalb der Pause auf. Insgesamt sind die Pausenzeiten als unkritisch zu bewerten.

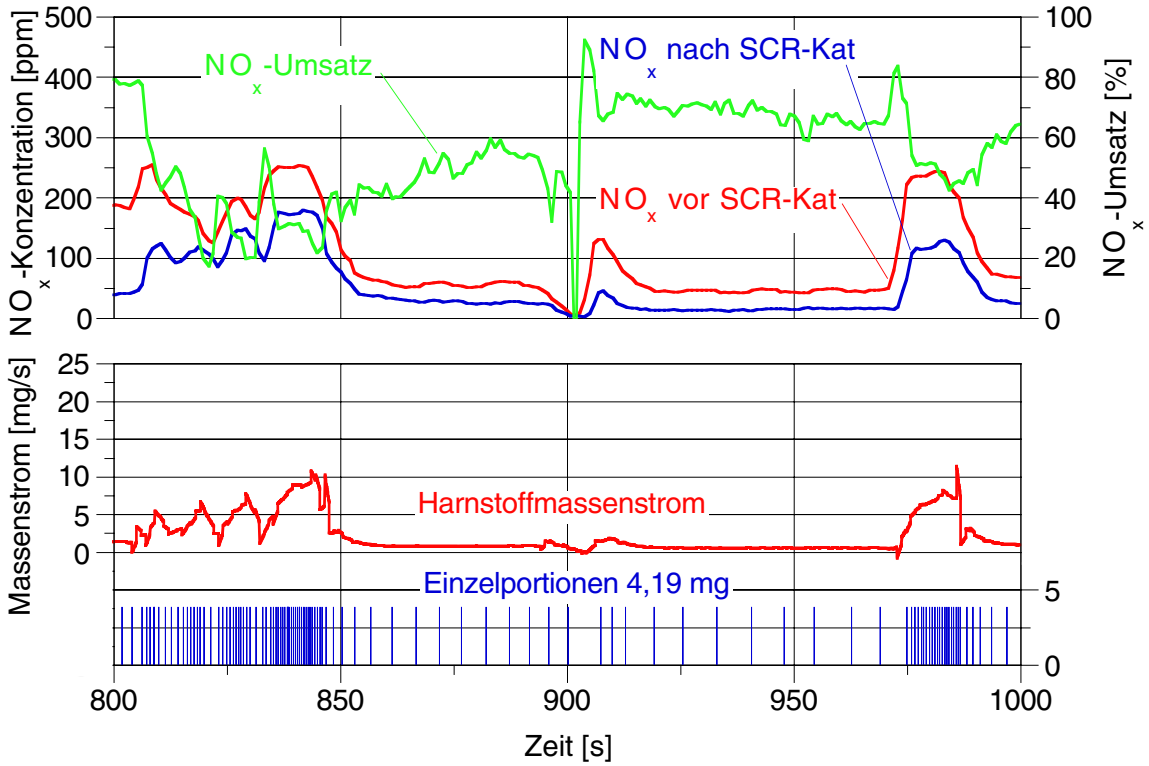


Abbildung 8.4 Einfluss der Pausenzeiten auf den NO_x-Umsatz

8.1.5 Niedertemperaturaktivität im Vergleich zu wässriger Harnstofflösung

Beim Einsatz von wässriger Harnstofflösung erfolgt die Harnstoffzersetzung im Abgasstrang. Die Kinetik der Ammoniakerzeugung ist somit durch die Abgastemperatur limitiert. Liegt diese unter 200°C, so geht die Harnstoffzersetzung sehr langsam vonstatten. Hier bietet das Konzept des thermischen Reaktors den Vorteil, dass der Harnstoff extern aufbereitet wird. Bedingt durch die Reaktortemperatur von 400°C wird die dosierte Harnstoffmenge nahezu verzögerungsfrei zu Ammoniak umgewandelt. Das Ammoniak wird eingeleitet und steht unmittelbar für die SCR-Reaktion zur Verfügung.

Der Einfluss des Aufbereitungskonzepts auf den Stickoxidumsatz im Niedertemperaturbereich wird anhand von MVEG-Tests diskutiert. Abbildung 8.5 stellt Dosiervorschriften und erzielten NO_x-Umsatz gegenüber. Die Dosierung wird jeweils 200 Sekunden nach Testbeginn eingeschaltet. Im Falle der Trockendosierung (Dosiervorschrift 1a) wird bis zur 800. Sekunde mit einem Feedverhältnis von $\alpha = 0{,}8$ dosiert. Danach wird auf $\alpha = 0{,}9$ umgeschaltet. Für die Flüssigdosierung wird die gleiche Dosiervorschrift getestet (Dosiervorschrift 1b). Der leichte Unterschied in der Dosiermenge ist auf unterschiedliche Rohemissionen zurückzuführen. Zum Vergleich ist eine für Harnstoff-Wasser-Lösung optimierte Dosiervorschrift dargestellt, bei der ein NO_x-Umsatz erreicht wird, der dem des Reaktorkonzeptes entspricht (Dosiervorschrift 2). Hierzu wird nach Dosierbeginn für 200 Sekunden Harnstoff mit einem Feedverhältnis von $\alpha = 5$ eingebracht. Im weiteren Verlauf wird die Dosierung abgeschaltet und ab der 780. Sekunde bis Testende wieder mit $\alpha = 0{,}9$ dosiert.

Bei gleicher Dosiervorschrift ist für Harnstoff-Wasser-Lösung ein deutlich geringerer NO_x-Umsatz zu verzeichnen. Bedingt durch den Kaltstart und ein niedriges Lastkollektiv bewegt sich die Abgastemperatur vor dem SCR-Katalysator im innerstädtischen Teil des Tests unter-

halb von 150°C. Im Falle der Flüssigdosierung wird der Harnstoff nur langsam aufbereitet. Ein Großteil des Harnstoffs gelangt unzersetzt in den Katalysator und wird erst im weiteren Testverlauf umgewandelt. Das tatsächliche Reduktionsmittelangebot im SCR-Katalysator ist niedriger als der theoretische Wert.

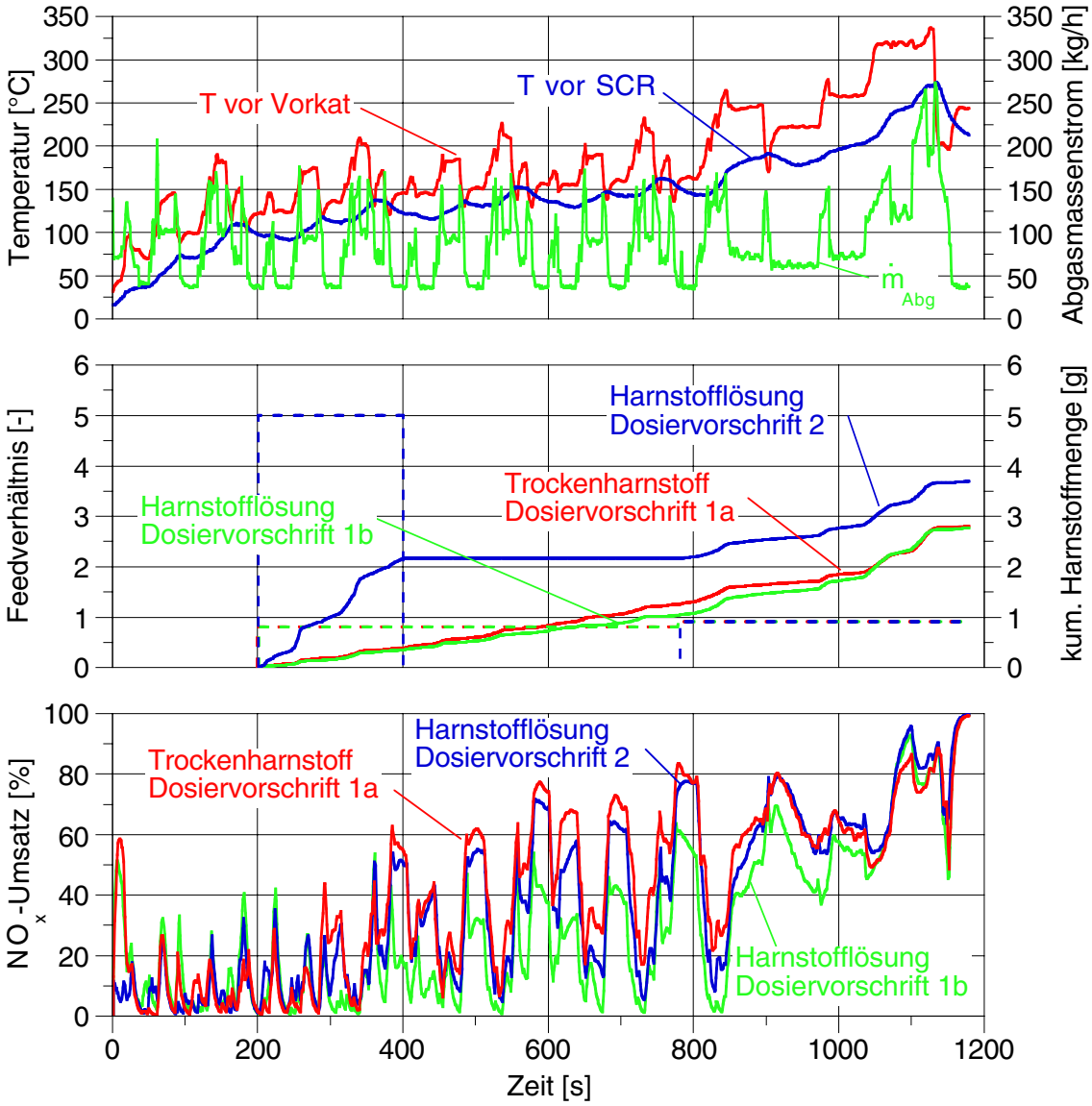


Abbildung 8.5 Vergleich von thermischem Reaktor und Harnstoff-Wasser-Lösung

NO_x-Umsatz	**Trockenharnstoff Dosiervorschrift 1a**	**Harnstofflösung Dosiervorschrift 1b**	**Harnstofflösung Dosiervorschrift 2**
ECE	17,5%	7,4%	15,9%
EUDC	61,5%	54,2%	62,1%
Gesamt	37,6%	28,7%	37,2%

Tabelle 8.1 : NO_x-Umsätze im MVEG-Zyklus für verschiedene Dosiervorschriften; Vergleich von Reaktorkonzept und Flüssigdosierung

Ein vergleichbares Umsatzniveau wird erreicht, wenn zu Beginn des Tests stark überstöchiometrisch dosiert wird. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass wesentlich mehr Harnstoff in den Katalysator eingebracht wird. Eine große Menge Harnstoff im Katalysator birgt die Gefahr von NH_3-Schlupf, wenn der Harnstoff infolge eines Temperaturanstiegs zu Ammoniak aufbereitet wird und der SCR-Katalysator die entstehende Reduktionsmittelmenge nicht aufnehmen kann. Dies ist insbesondere für den realen Fahrbetrieb von Bedeutung, bei dem die Fahrzustände nicht vorausgesagt werden können und das Verhalten großer Mengen Harnstoff im Katalysator nur schwer erfasst werden kann.

8.2 Betriebsstrategie

Der erzielbare NO_x-Umsatz wird im Wesentlichen durch drei Parameter begrenzt:

- Katalysatortemperatur
- Raumgeschwindigkeit
- Reduktionsmittelangebot

Niedrige Temperaturen am SCR-Katalysator verlangsamen die Geschwindigkeit, mit der die gewünschten Reaktionen ablaufen. Sind die Zyklustemperaturen zu niedrig, kann selbst durch Erhöhen des Reduktionsmittelangebots der NO_x-Umsatz nicht wesentlich verbessert werden. Zu hohe Temperaturen begünstigen Nebenreaktionen, so dass das eingesetzte Reduktionsmittel nicht ausschließlich für die NO_x-Reduktionsreaktionen verbraucht wird. Der NO_x-Umsatz sinkt dann ab, oder es muss ein erhöhter Reduktionsmittelverbrauch in Kauf genommen werden. Liegt der Vorkatalysator nicht im gewünschten Temperaturfenster, so führt dies zu einem in Bezug auf den Bedarf unangepassten NO_2-Angebot. Bei der Auslegung des Katalysatorsystems ist daher eine sorgfältige Positionierung von Vorkatalysator und SCR-Katalysator Vorbedingung für das Erzielen guter NO_x-Konvertierungsraten. Eine zusätzliche Maßnahme zur Verbesserung der NO_x-Konvertierung insbesondere in der Warmlaufphase stellt das Heizen der Katalysatoren durch gezielte Eingriffe in das Motormanagement dar.

Hohe Raumgeschwindigkeiten bedeuten geringe Verweilzeiten im Katalysator und damit eine kleine Zeitspanne, die den Reaktionen im Vorkatalysator und SCR-Katalysator zur Verfügung steht. Sollte die Raumgeschwindigkeit umsatzbegrenzender Faktor sein, bleibt nur die Vergrößerung des Katalysatorvolumens.

Durch die Positionierung und Dimensionierung der Katalysatoren werden die in Betriebszyklen maximal erzielbaren NO_x-Konvertierungsraten festgelegt. Dieses Potenzial ist durch eine geeignete Dosierung des Reduktionsmittels zu erschließen. Die in das Abgas eingebrachte Reduktionsmittelmenge orientiert sich dabei nicht nur an den momentanen NO_x-Emissionen, sondern wird durch eine Reihe von systembedingten Funktionsgrenzen mitbestimmt. Diese sind:

- das NH_3-Speicherverhalten des SCR-Katalysators
- das Dosiermengenspektrum und die Dynamik des Dosier- und Fördersystems
- die Aufheizzeit des thermischen Reaktors
- die im thermischen Reaktor aufbereitbare Harnstoffmenge
- die mitgeführte Reduktionsmittelmenge

Aufgabe der Betriebsstrategie ist es, unter Beachtung der funktionalen Grenzen der Katalysatoren und des Harnstoffdosier- und Aufbereitungssystems ein hinreichendes Reduktionsmittelangebot sicherzustellen, so dass die für die Zertifizierung erforderlichen Abgasgrenzwerte erfüllt werden und auch außerhalb des prüfrelevanten Motorbetriebsbereichs eine deutliche Stickoxidminderung erzielt wird.

8.2.1 Streckenbezogener Harnstoffbedarf

Im Folgenden ist am Beispiel von Stationärfahrt sowie dynamischem Betrieb im MVEG-Zyklus der streckenbezogene Harnstoffbedarf für ein Feedverhältnis von $\alpha = 1$ dargestellt (Abbildung 8.6). Die Stationärfahrt wurde mit Hilfe eines Fahrwiderstandsmodells für eine Mercedes E-Klasse 220 CDI rechnerisch simuliert. Es wurden sämtliche Gangstufen bis zu einer Drehzahl von 4000 U/min betrachtet. Durchgezogene Linien kennzeichnen den praxisrelevanten Drehzahlbereich. Bei der Zyklusbetrachtung handelt es sich um Messdaten für das gleiche Fahrzeug. Wird das Fahrzeug bei gleichmäßiger Geschwindigkeit, gleich bleibender Last und niedrigen Drehzahlen bewegt, liegt der Harnstoffbedarf über weite Strecken auf einem sehr niedrigen Niveau. Lediglich bei Geschwindigkeiten über 150 km/h steigt die streckenbezogene Menge deutlich an.

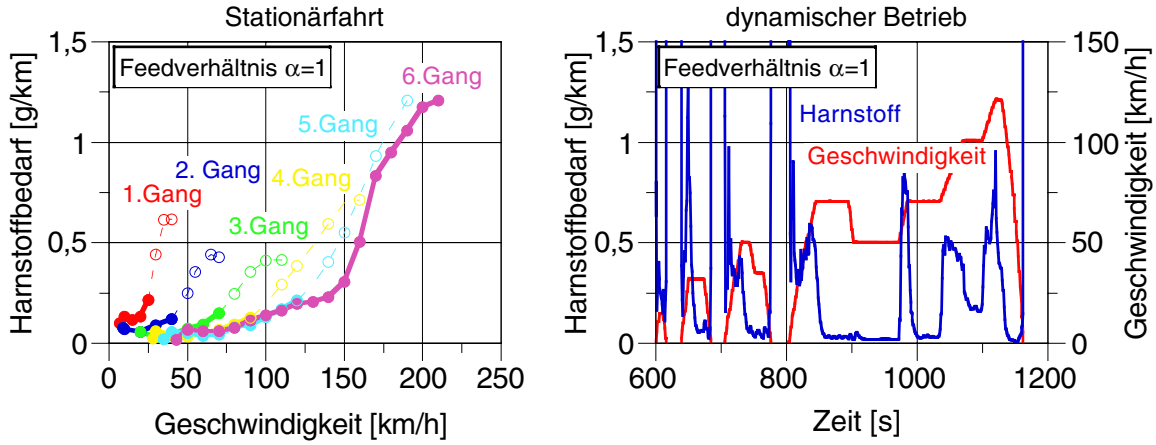


Abbildung 8.6 Streckenbezogener Harnstoffbedarf bei Stationärfahrt und im dynamischen Betrieb

Im dynamischen Betrieb führen die Beschleunigungen zu einem erhöhten Reduktionsmittelbedarf. Leerlaufphasen, in denen das Fahrzeug steht, haben in dieser Betrachtung naturgemäß, trotz niedriger Stickoxidemissionen, extreme streckenbezogene Verbräuche. Hier ist zu prüfen, mit welchen Stillstandzeiten bei laufendem Motor innerhalb eines Wartungsintervalls zu rechnen ist.

Die Darstellungen verdeutlichen, dass unter der Maßgabe einer stöchiometrischen Reduktionsmittelversorgung die Fahrstrecke, die mit einer vorgegebenen Harnstoffmenge zurückgelegt werden kann, mit dem Betriebszustand stark variiert.

8.2.2 Strategie zur Emissionsminderung

Ein Vorzug bei der Verwendung von trockenem Harnstoff ist, dass die zum Erfüllen der Grenzwerte benötigten Reduktionsmittelmengen für ein komplettes Wartungsintervall bei vertretbarem Platzbedarf und Mehrgewicht mitgeführt werden können. Dies setzt allerdings voraus, dass die mitgeführte Harnstoffmenge ökonomisch eingeteilt wird, so dass unabhängig von den Betriebszyklen, in denen das Fahrzeug bewegt wird, die angestrebte Fahrstrecke bis zu einem Nachfüllen in jedem Fall erreicht wird.

Die spezifische NO_x-Emission eines Fahrzeugs mit Dieselmotor in dynamischen Betriebszyklen ist in Abbildung 8.7 für das Beispiel des Mercedes E 220 CDI in Abhängigkeit von der mittleren Fahrgeschwindigkeit aufgetragen. Der Verlauf ist streng genommen von der Art des hierbei zu Grunde liegenden Fahrzyklus abhängig. Für normalen Fahrbetrieb ergibt sich jedoch die dargestellte grundsätzliche Tendenz, auf der sich auch das Ergebnis im MVEG-Test befindet. Um einen nach EURO III zertifizierten Motor unter den EURO IV–Grenzwert zu bringen,

reicht eine NO_x-Minderung im MVEG-Zyklus um 0,25 g NO_x/km, bezogen auf NO_2, aus. Die Strategie sieht nun vor, dass beim normalen Fahrbetrieb stets dieselbe NO_x-Minderung angestrebt wird.

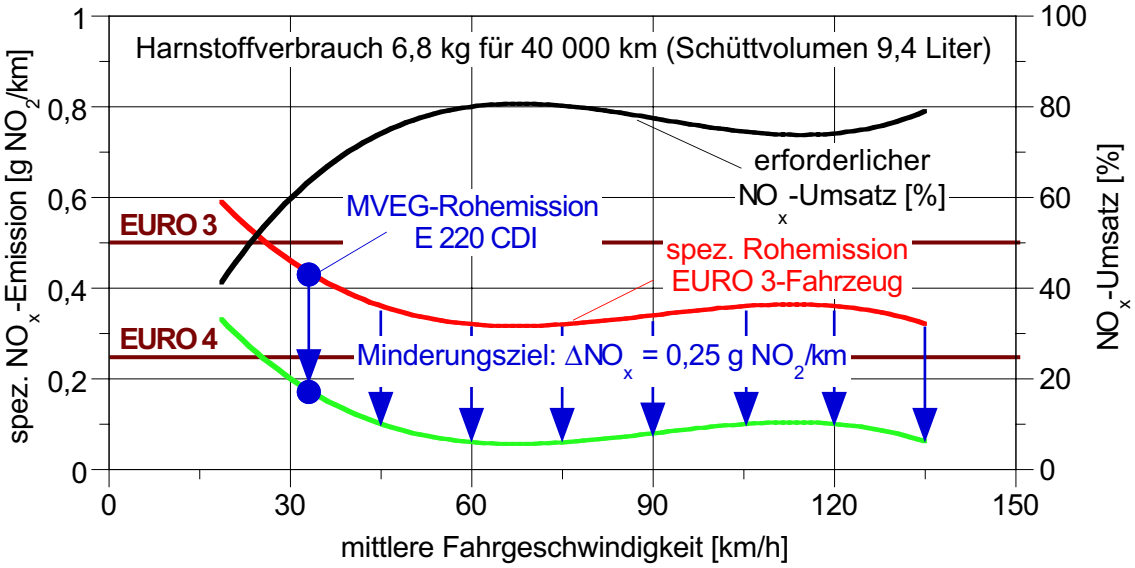


Abbildung 8.7 Strategie für den ökonomischen Einsatz des mitgeführten Harnstoffvorrats

Die Darstellung zeigt, dass durch diesen Schritt das Emissionsniveau in einem weiten Betriebsbereich unterhalb des EURO IV-Grenzwertes gehalten werden kann. Lediglich im Stop-and Go-Betrieb mit einem hohen Anteil von Beschleunigung und Standzeiten und bei Volllastfahrten (vgl. Abbildung 8.6) werden höhere spezifische NO_x-Emissionen verzeichnet. Der erforderliche NO_x-Umsatz bewegt sich dabei auf einem Niveau zwischen 70-80%. Gleichzeitig kann durch diese Maßnahme die mitzuführende Harnstoffmenge sicher vorhergesagt werden. Für ein angenommenes Inspektionsintervall von 40000 km ist dann ein Vorrat an Trockenharnstoff von 6,8 kg erforderlich, der ein Schüttvolumen von ca. 9,4 Litern einnimmt.

8.2.3 Dosiervorschrift

Die Dosiervorschrift beschreibt den momentanen Dosiermengenstrom unter Berücksichtigung der funktionalen Grenzen des Gesamtsystems. Die Dosierung ist in Abbildung 8.8 am Beispiel des MVEG-Zyklus schematisch beschrieben. Dargestellt ist die Beladung des SCR-Katalysators angegeben als Harnstoffmasse, die kumulierte Dosiermenge und das Feedverhältnis.

Nach dem Motorstart ist zunächst der Aufheizvorgang des thermischen Reaktors abzuwarten. Bis zum Erreichen seiner Betriebstemperatur kann kein Harnstoff aufbereitet werden. Mit Blick auf eine hohe NO_x-Konvertierung wird insbesondere bei niedriger Katalysatortemperatur ein hohes NH_3-Beladungsniveau angestrebt. Durch gezielte Überdosierung wird der SCR-Katalysator in einem kurzen Zeitraum auf eine definierte Grundbeladung gebracht. Das Feedverhältnis richtet sich in dieser Phase nach der maximalen Aufbereitungsleistung des thermischen Reaktors. Beim Beladungsvorgang ist zu beachten, dass eine zulässige Grenzbeladung des SCR-Katalysators nicht überschritten wird. Die Beladungsgrenze entspricht dabei der maximalen Speichermenge, für die auch bei extremen Lastwechseln kein NH_3-Schlupf auftritt. Sie ist abhängig von den Temperaturverhältnissen am SCR-Katalysator und von dessen NH_3-Speichercharakteristik.

Sobald die angestrebte Grundbeladung erreicht ist, wird die Dosierung an den momentanen Umsatz angepasst. Es wird lediglich die verbrauchte Reduktionsmittelmenge nachgeführt. Gegebenenfalls muss mit steigender Temperatur das Beladungsniveau des Katalysators verringert

werden. Die Dosierung wird begrenzt. Die SCR-Reaktion wird dann hauptsächlich aus der eingespeicherten Reduktionsmittelmenge bedient.

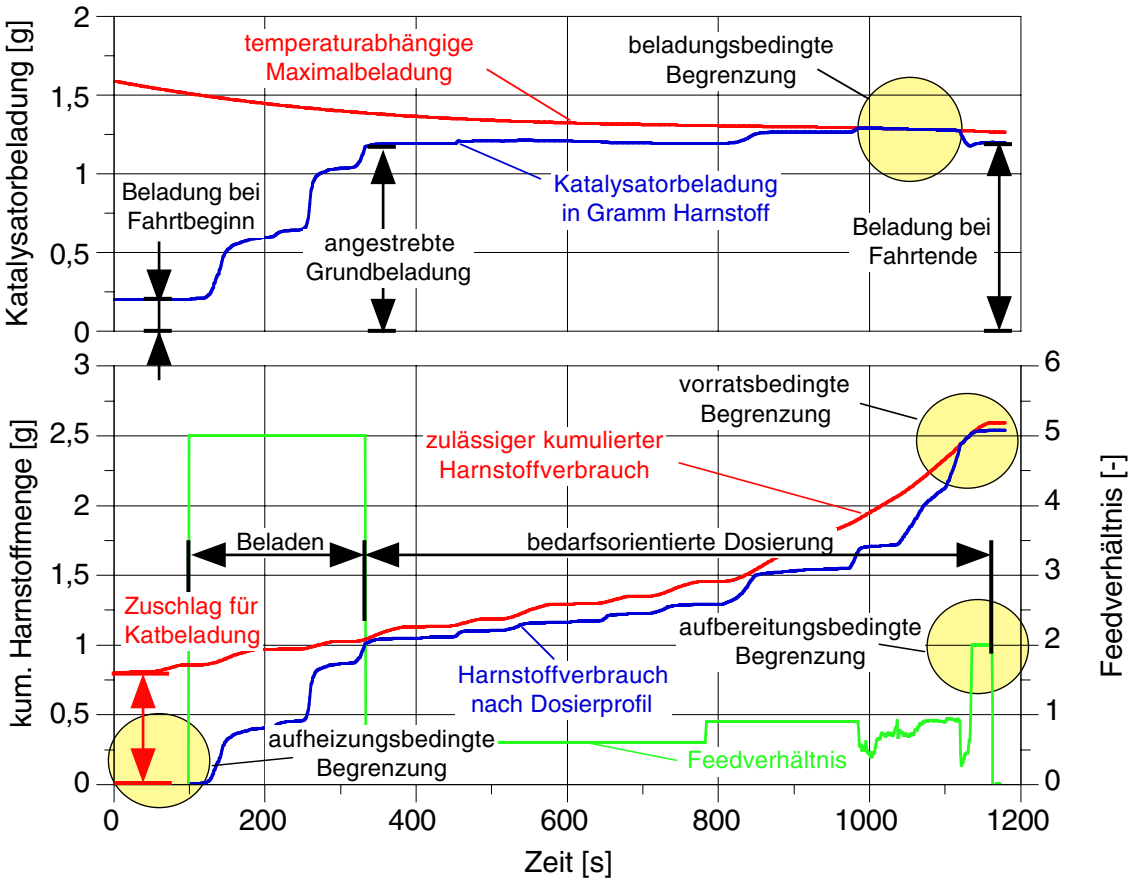


Abbildung 8.8 Dosiervorschrift im Fahrbetrieb am Beispiel des MVEG-Zyklus unter Beachtung der Systemgrenzen

Entsprechend der in Abschnitt 8.2.2 beschriebenen Strategie zur Einteilung des Harnstoffvorrats steht pro zurückzulegender Fahrstrecke eine definierte Reduktionsmittelmenge zur Verfügung. In Betriebsphasen mit hohen spezifischen Emissionen übersteigt der momentane Bedarf das verfügbare Angebot. In Schubphasen bei hoher Geschwindigkeit wird hingegen weniger Reduktionsmittel benötigt. Die Dosiermenge darf jedoch den streckenbezogenen Zielwert im Mittel nicht überschreiten, da sonst die angestrebte Gesamtfahrstrecke nicht erreicht werden kann. Maßgeblich für die Dosierung ist daher der zulässige kumulierte Harnstoffverbrauch. Sofern die kumulierte Dosiermenge die Verbrauchsgrenze erreicht, wird die Dosierung begrenzt. In dieser Phase wird die NO_x-Konvertierung aus der gespeicherten Menge bestritten. Das Beladungsniveau des SCR-Katalysators sinkt ab. Sobald das Angebot den Reduktionsmittelbedarf wieder überschreitet, wird durch eine gezielte Hochdosierung der SCR-Katalysator auf das angestrebte Beladungsniveau zurückgeführt.

Sofern der Katalysator bei Fahrtbeginn nicht entsprechend der Grundbeladung beladen ist, wird der Verbrauchsgrenze eine definierte Harnstoffmenge zugeschlagen, um eine zügige Beladung des Katalysators zu ermöglichen. Die Höhe des Zuschlags richtet sich dabei nach der im Katalysator gespeicherten Reduktionsmittelmenge. Sofern kein Ammoniakschlupf zu erwarten ist, kann die eingespeicherte Reduktionsmittelmenge aus der Bilanz von Dosiermenge und durch Umsatz verbrauchter Menge bestimmt werden. Der NO_x-Umsatz wird dabei entweder durch den Einsatz von NO_x-Sensoren oder eine modellhafte Abbildung der Vorgänge im Katalysator bestimmt.

8.3 Fahrzeugapplikation

Das Gesamtsystem wurde in ein Versuchsfahrzeug (Audi A8, 2,5l TDI) eingebaut. Im Gegensatz zum Prüfstandsbetrieb unterliegt das System im Fahrzeugeinsatz stark wechselnden Randbedingungen. Der typische Fahrbetrieb ist durch einen hohen Anteil an dynamischen Lastwechseln gekennzeichnet. Es ist mit einer schnellen Abfolge sehr unterschiedlicher Motorbetriebszustände zu rechnen. Zusätzlich wirken auf das System, bedingt durch die Fahrzeugbeschleunigung und -erschütterung, Kräfte ein, die seine Funktion beeinflussen können. Darüber hinaus ist das System klimatischen Schwankungen ausgesetzt. Die Fahrzeugerprobung liefert somit zusätzliche Erkenntnisse über die Funktionsfähigkeit des Gesamtsystems.

8.3.1 Anordnung der Systemkomponenten im Fahrzeug

Die Systemkomponenten wurden auf die Bauraumverhältnisse des Versuchsfahrzeugs abgestimmt. Abbildung 8.9 zeigt schematisch die Anordnung aller Systemkomponenten im Fahrzeug.

Abbildung 8.9 Systemanordnung im Versuchsfahrzeug

Zur Erhöhung des NO_2-Anteils wurden dem unmittelbar hinter der Turbine des Abgasturboladers befindlichen serienmäßigen Vorkatalysator zwei weitere Oxidationskatalysatoren mit einem Volumen von jeweils 0,5 l nachgeschaltet. Der SCR-Katalysator nimmt die Position des Serienkatalysators im Unterbodenbereich ein. Sein Volumen beträgt 3,68 l.

Der Harnstoffvorratsbehälter mit Dosiervorrichtung ist in der Reserveradmulde im Hohlraum der Felge untergebracht. Zusätzlich ist dort der Kompressor zur Bereitstellung der Förderluft und eine Lufttrockenpatrone angeordnet. Die Förderleitung verläuft am Unterboden des Fahrzeugs durch den Mitteltunnel zum thermischen Reaktor.

Der thermische Reaktor befindet sich im Motorraum im Bereich des Serienvorkatalysators. Der Abgasteilstrom wird hinter diesem entnommen. Der Reduktionsmittelstrom wird durch Rohrleitungen vom thermischen Reaktor zum Abgasstrang geführt und mit einem Fingerverteiler zirka 0,3 m oberhalb des SCR-Katalysators in den Abgasstrom eingemischt.

Die NO_x-Rohemission wird mit einem NO_x-Sensor bestimmt, der nach dem Serienvorkatalysator angeordnet ist. Zur Bestimmung der NO_x-Konvertierung ist ein weiterer Sensor hinter dem SCR-Katalysator verbaut.

Die Abgastemperatur wird hinter dem Serienvorkatalysator sowie vor und hinter dem SCR-Katalysator erfasst. Dem Motorsteuergerät werden die Größen Drehzahl, Geschwindigkeit und Pedalwert entnommen und das Luftmassensignal am fahrzeugeigenen Luftmassenmesser abgegriffen. Der Kraftstoffmassenstrom steht nicht zur Verfügung. Der Abgasmassenstrom wird daher näherungsweise dem Luftmassenstrom gleichgesetzt.

Die Berechnung des Harnstoffmassenstroms erfolgt anhand der NO_x-Rohkonzentration und der Luftmasse unter Berücksichtigung des Feedverhältnisses. Dabei wird die Dosierung stets angehalten, sofern der thermische Reaktor seine Betriebstemperatur unterschreitet oder sich der Motor in einer Schubabschaltungsphase befindet.

8.3.2 NO_x-Umsatz im MVEG-Zyklus

Anhand einer Testreihe wurde der NO_x-Umsatz im MVEG-Zyklus bei unterschiedlicher Katalysatorkonditionierung ermittelt. Das Ergebnis ist in Tabelle 8.2 und Abbildung 8.10 dargestellt. Die Testreihe setzt sich aus drei MVEG-Kalttests zusammen. Zu Beginn des 1. Tests war der Katalysator komplett leer. Test 2 und 3 wurden jeweils mit der Restammoniakbeladung des vorangegangenen Tests gestartet.

NO_x-Umsatz	1. Test	2. Test	3. Test
ECE	35,9%	43,3%	44,3%
EUDC	72,8%	80,3%	84,4%
Gesamt	50,8%	58,5%	60,1%

Tabelle 8.2 : Gesamtkonvertierungsrate im Kalttest

Zur schnellen Beladung des Katalysators ist bei Test 1 eine Vorlagerungsstrategie gewählt. Mit Erreichen der Betriebsbereitschaft des Reaktors nach 100 Sekunden wird Harnstoff bis Sekunde 350 mit einem Feedverhältnis von $\alpha = 5$ eindosiert. Danach wird bis 780 Sekunden auf $\alpha = 0{,}6$ reduziert. Im außerstädtischen Teil wird das Feedverhältnis auf 0,7 angehoben. Die Dosierung orientiert sich damit am momentanen NO_x-Umsatz. Ab der 1160. Sekunde wird bis Testende noch einmal mit $\alpha = 5$ dosiert, um bei sinkender Katalysatortemperatur die NH_3-Beladung wieder anzuheben.

Sobald die Temperatur am SCR-Katalysator 120°C überschreitet, ist NO_x-Konvertierung zu verzeichnen. Der Umsatz steigt dann bis zur 400. Sekunde kontinuierlich an, lediglich in Beschleunigungsphasen bricht er raumgeschwindigkeitsbedingt vorübergehend wieder ein. Die Konvertierungsrate beträgt im Leerlauf knapp 90% und geht während Beschleunigungen auf 60% zurück. Im außerstädtischen Teil sinkt der Umsatz auf etwa 70% ab. Im ECE-Teil des Zyklus wird eine Konvertierung von 35,9% erzielt. Im EUDC-Teil beträgt sie 72,8%. Im gesamten Zyklus beläuft sie sich damit auf 50,8%.

Bei Test 2 ist die Dosierung etwas reduziert, da der Katalysator aus dem vorangegangen Test noch eine Restbeladung aufweist. Die Dosierung wird bereits nach der 150. Sekunde verringert. Allerdings wird das Feedverhältnis im EUDC-Teil leicht auf 0,8 erhöht, um ein Reduktionmittelunterangebot im Eintrittsbereich des Katalysators zu vermeiden. Der SCR-Katalysator springt zum gleichen Zeitpunkt wie in Test 1 an. Der NO_x-Umsatz steigt allerdings auf ein höheres Niveau und erreicht Werte von maximal 97%. Im außerstädtischen Teil sinkt er etwas ab, liegt aber in den Konstantphasen etwa um 15 Prozentpunkte über dem des 1. Tests. In beiden Testabschnitten wird mit 43,3% bzw. 80,3% eine deutlich höhere NO_x-Konvertierung erzielt.

Der Gesamtumsatz beträgt 58,5%.

Für den dritten Testdurchlauf wurde die Dosierung im EUDC-Teil nochmals leicht auf $\alpha = 0{,}9$ erhöht. Dadurch steigt die Konvertierung in diesem Abschnitt auf 84,4%. Im ECE-Teil ist hingegen kein nennenswerter Zuwachs zu verzeichnen. Hier ist davon auszugehen, dass der maximale NO_x-Umsatz erreicht ist. NH_3-Schlupf tritt zu keinem Zeitpunkt auf. Das NH_3-Speichervermögen des SCR-Katalysators ist demnach noch nicht erschöpft.

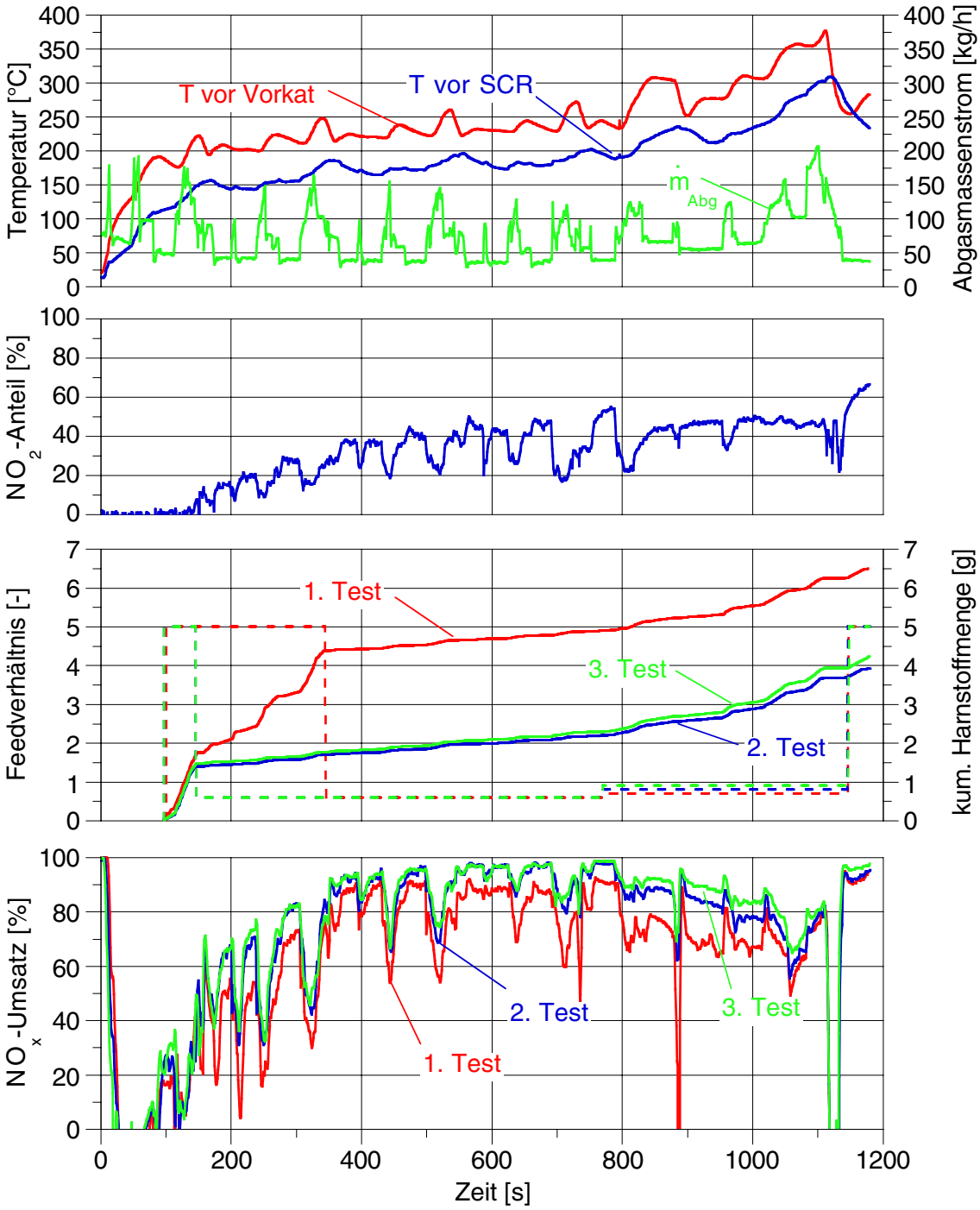


Abbildung 8.10 NO_x-Umsatz im MVEG-Kalttest. Vergleich von unbeladenem (1. Test) mit zu Testbeginn beladenem (2. bzw. 3. Test) SCR-Katalysator

Der Umsatzanstieg zwischen Test 1 und Test 2 ist vor allem auf einen Effekt zurückzuführen: Zu Beginn des Tests befindet sich der SCR-Katalysator auf einem sehr niedrigen Temperatur-

niveau. Das Speichervermögen ist sehr hoch. Gleichzeitig ist die Raumgeschwindigkeit im innerstädtischen Teil des Zyklus vergleichsweise gering. Dies führt dazu, dass der Katalysator das Reduktionsmittel vor allem im Eintritt einspeichert. Der aktive Bereich des Katalysators ist auf den Teil begrenzt, der Ammoniak adsorbiert hat. Je höher das Speichervermögen des Katalysators ist, desto weniger weit dringt eine definierte Reduktionsmittelmenge im Verlaufe des Tests in den Katalysatorkanal vor und desto kleiner ist das aktive Volumen. Dies führt dazu, dass der Umsatz nicht den maximal möglichen Wert erreicht und insbesondere bei Beschleunigungen stärker zurückgeht. Die effektive Verweilzeit, bezogen auf das aktive Volumen, ist dann ein Bruchteil der Verweilzeit im gesamten Katalysator.

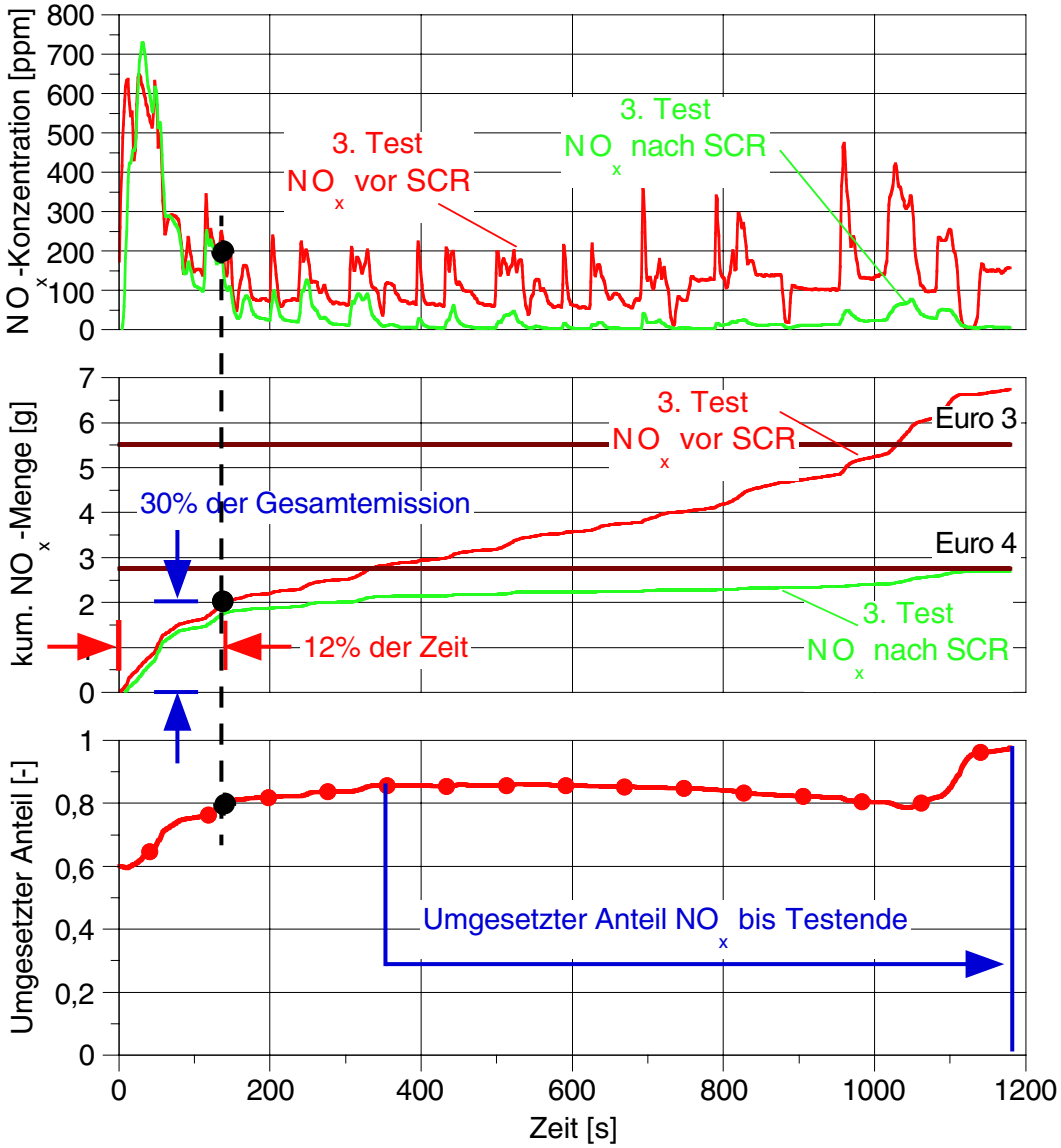


Abbildung 8.11 Kumulierte NO_x-Emission und Wirkungsgrad des Systems

Im weiteren Testverlauf, insbesondere ab Sekunde 900, steigt die Katalysatortemperatur stetig an. Gleichzeitig wird weiter Reduktionsmittel zudosiert. Ammoniak wird lokal desorbiert und gelangt so sukzessive in den hinteren Teil des Katalysators. Nach Testende ist etwa soviel Reduktionsmittel im Katalysator wie nach 350 Sekunden. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass diese Menge sich gleichmäßiger auf den Katalysator verteilt. Bei Test 2 wird daher im gesamten Test ein höheres Konvertierungsniveau erzielt. Nach Test 2 ist die Beladung des Katalysators nochmals angestiegen, da mehr dosiert wurde als durch Reaktion verbraucht wur-

de. Dennoch steigt im ersten Testabschnitt der NO_x-Umsatz nicht mehr an. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion nicht mehr durch das Reduktionsmittelangebot limitiert wird, sondern einen temperaturabhängigen Maximalwert erreicht. Lediglich im zweiten Abschnitt ist ein leichter Zuwachs zu verzeichnen, da das höhere Feedverhältnis die verbrauchte Ammoniakmenge schneller ersetzt.

Mit konditioniertem Katalysator wird ein Umsatz von etwa 60% erzielt. Das Fahrzeug weist, abweichend von seiner Serienkonfiguration, ein Emissionsniveau nach EURO II auf. Dies ist zum einen auf eine etwas zu hohe Schwungmassenklasse der Prüfrolle und zum anderen auf eine stärkere Belastung der Lichtmaschine durch den thermischen Reaktor zurückzuführen. Der NO_x-Umsatz reicht dennoch knapp aus, um den EURO IV-Grenzwert zu unterschreiten.

Ein höherer Umsatz kann mit der gegenwärtigen Fahrzeugabstimmung nicht erreicht werden. Aus Abbildung 8.11 geht hervor, dass dabei nicht das geringe Temperaturniveau bei niedriger Last problematisch ist, sondern das Rohemissionsniveau des Motors zu Testbeginn. Nach dem Kaltstart emittiert der kalte Motor wesentlich mehr NO_x als in einer vergleichbaren Phase bei betriebswarmem System. Dies führt dazu, dass innerhalb der ersten 140 Sekunden 30% der Gesamtemissionen entstehen. Die Katalysatortemperatur beträgt dann 120°C, so dass noch kein NO_x-Umsatz zu verzeichnen ist. Selbst bei einer vollständigen Konvertierung im weiteren Testverlauf ist damit bei dieser Konstellation lediglich ein Gesamtumsatz von etwa 70% möglich. Der umgesetzte Anteil der nach der 140. Sekunde emittierten NO_x-Menge beläuft sich trotz des niedrigen Temperaturniveaus bereits für die gegenwärtige Abstimmung auf 80%. Es ist somit davon auszugehen, dass der Gesamtumsatz allein durch ein angepasstes Emissionsmanagement in der Startphase und eine verkürzte Aufheizzeit von Vor- und SCR-Katalysator deutlich verbessert werden kann. Eine bessere Aufheizung wird erreicht, wenn zumindest ein Teil des SCR-Katvolumens näher am Motor angeordnet wird. Der Umsatz dürfte sich auf diese Weise ohne Anpassung des Motormanagements steigern lassen.

Der mit der vorliegenden Konfiguration erzielbare Maximalumsatz wurde anhand eines Heißtests abgeschätzt, der im Anschluss an die Kalttestreihe gefahren wurde. Der SCR-Katalysator war zu Testbeginn mit Ammoniak beladen. Harnstoff wurde mit einem konstanten Feedverhältnis von $\alpha = 1$ dosiert. Abbildung 8.12 stellt das Ergebnis dar. Zu Testbeginn beträgt die Temperatur am SCR-Katalysator 220°C. Sie sinkt im weiteren Testverlauf leicht ab und pendelt sich für den ECE-Teil bei etwa 200°C ein. Im außerstädtischen Teil entspricht der Temperaturverlauf dem des Kalttests. Der NO_x-Umsatz liegt nahezu im gesamten Test über 80% und steigt in den Leerlaufphasen auf etwa 95% an. Die Gesamtemission beträgt etwa 5,5 g und entspricht damit fahrstreckenbezogen dem EURO III-Grenzwert. Nach dem SCR-Katalysator wird der EURO IV-Grenzwert sehr deutlich unterschritten. Der NO_x-Umsatz im Testzyklus beläuft sich auf 88,5%. Im ECE-Teil beträgt er 90,6%. Das mittlere Temperaturniveau im MVEG-Heißtest ist demzufolge ausreichend.

NO_x-Umsatz	**Heißtest**
ECE	90,6%
EUDC	86,2%
Gesamt	88,5%

Tabelle 8.3 : Gesamtkonvertierungsrate im Heißtest

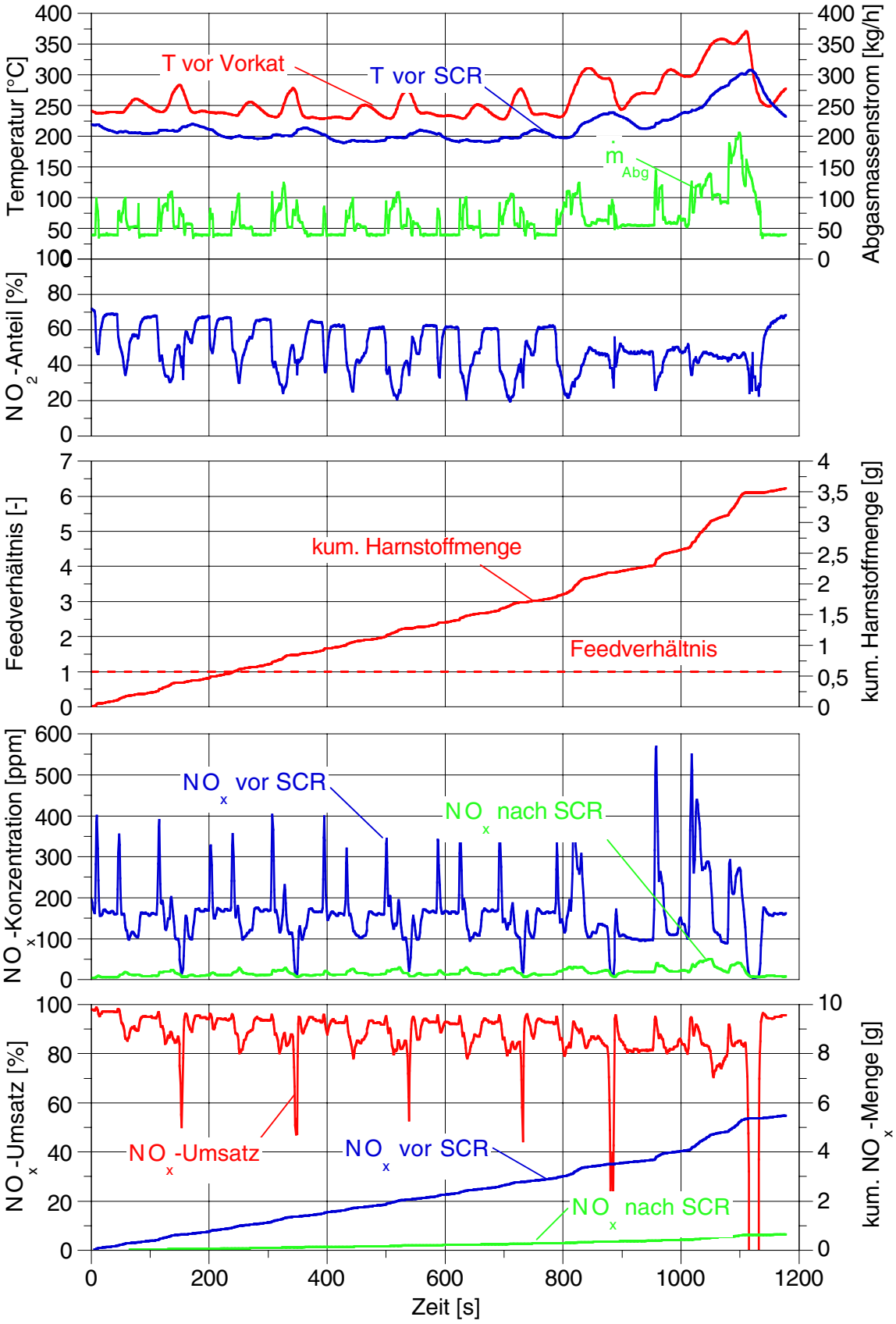


Abbildung 8.12 NO_x-Umsatz im MVEG-Heißtest; SCR-Katalysator zu Testbeginn mit Ammoniak beladen

8.3.3 Straßenerprobung

Bei der Straßenerprobung steht der Nachweis der Systemfunktion unter realen Bedingungen im Vordergrund. Kennzeichnend für den Straßenbetrieb ist eine schnelle Abfolge von sehr unterschiedlichen Fahrzuständen. Im Vergleich zum Prüfstandsbetrieb sind typischerweise schärfere Beschleunigungen und Verzögerungen zu verzeichnen.

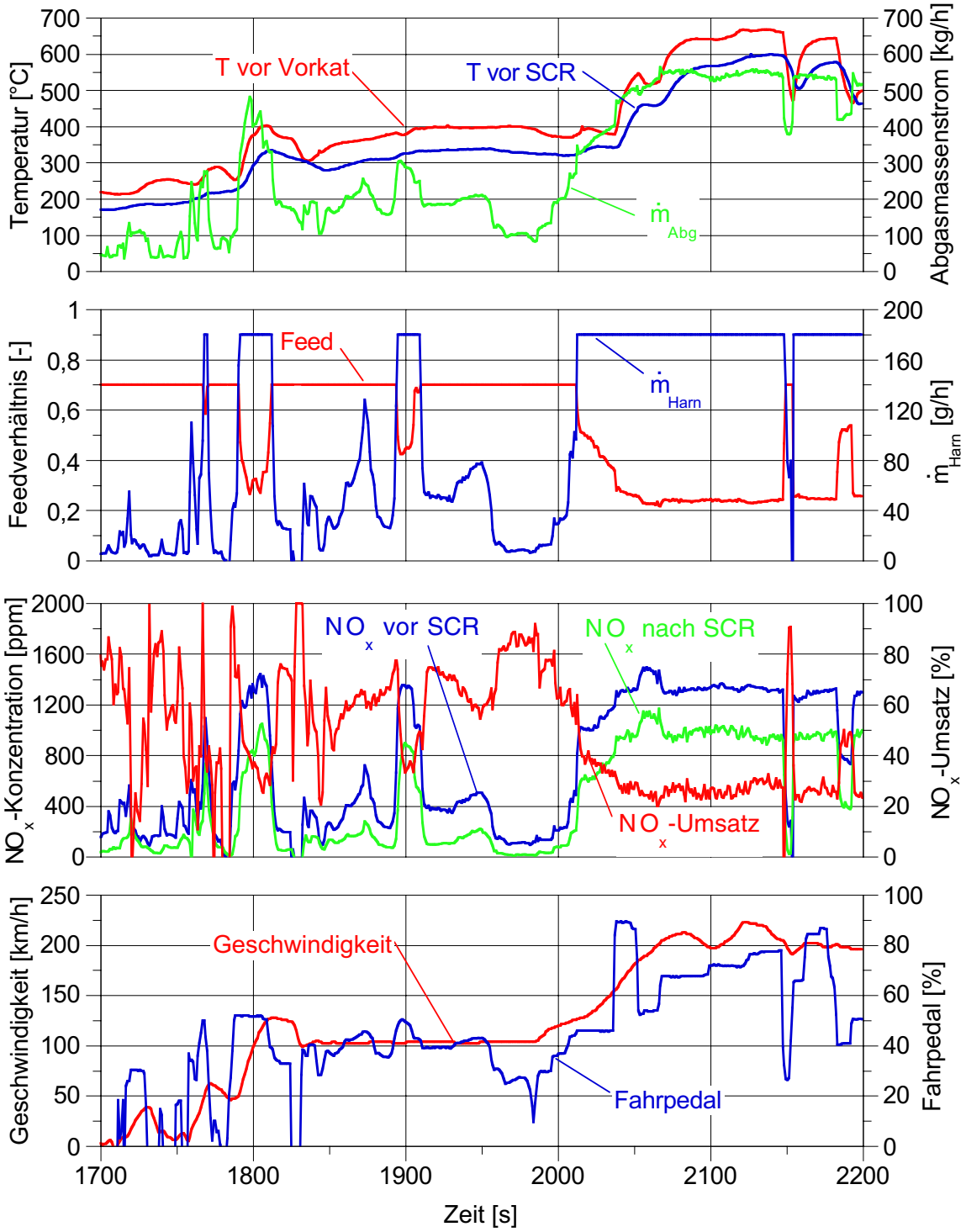


Abbildung 8.13 Testausschnitt einer Straßenfahrt. Gegenüberstellung von drei Geschwindigkeitsbereichen

In Abbildung 8.13 ist ein Testausschnitt mit unterschiedlichen Geschwindigkeitsbereichen dar-

gestellt. Während des Tests wurde mit einem konstanten Feedverhältnis von $\alpha = 0{,}7$ dosiert. Allerdings wurde die maximale Harnstoffmenge auf 180 g/h begrenzt, um einer Überlastung des thermischen Reaktors vorzubeugen. Im ersten Testabschnitt wird das Fahrzeug bei einer Geschwindigkeit unter 100 km/h bewegt. Der Fahrbetrieb ist durch einen raschen Wechsel von Beschleunigungs- und Schubabschaltungsphasen gekennzeichnet. Die Motorlast ist relativ gering. Demzufolge ist auch das NO_x-Emissionsniveau niedrig. Die Temperatur des SCR-Katalysators beträgt etwa 200°C. Der Stickoxidumsatz reagiert bei dieser Temperatur selbst auf kleine Laständerungen vergleichsweise sensibel. Bei Beschleunigung, wenn die Raumgeschwindigkeit ansteigt, bricht er ein.

Die Konstantfahrt mit 100 km/h verdeutlicht, dass sich der Motorbetriebspunkt, bedingt durch Steigungs- und Gefällestrecken im Straßenverlauf, erheblich verändert. Infolgedessen ändern sich auch Abgasmassenstrom und NO_x-Konzentration. Der NO_x-Umsatz bewegt sich dann zeitweise unterhalb von 70%. In Phasen mit einem unveränderten Feedverhältnis von $\alpha = 0{,}7$ wird das überschüssige Ammoniak eingespeichert. Bedingt durch das Speicherverhalten kann dann im Anschluss zeitlich begrenzt auch ein höherer Umsatz erreicht werden. Die Temperatur des SCR-Katalysators beträgt in dieser Betriebsphase etwa 330°C.

An die Konstantfahrt schließt sich eine Beschleunigungsphase und eine Fahrt im Geschwindigkeitsbereich über 200 km/h an. Die NO_x-Emission steigt stark an und pendelt sich bei einem Wert von zirka 1350 ppm ein. Die SCR-Katalysatortemperatur erreicht 600°C. Der NO_x-Umsatz ist hier durch die Dosierung begrenzt. Es zeigt sich jedoch, dass die Funktion des Systems grundsätzlich auch bei Volllastfahrten gewährleistet ist. Der SCR-Katalysator weist dabei eine gute Aktivität bei niedriger Oxidationsneigung auf.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Das SCR-Verfahren stellt eine Erfolg versprechende Methode zur Verminderung der Stickoxidemissionen von Kraftfahrzeugen dar. Für die selektive Reduktion der Stickoxide im sauerstoffreichen Abgas ist als Reduktionsmittel Ammoniak erforderlich. Das Mitführen des gesundheitlich bedenklichen und brennbaren Ammoniaks in mobilen Anwendungen bedeutet jedoch ein Sicherheitsrisiko. Deshalb werden als Reduktionsmittellieferant alternative Stoffe untersucht, aus denen Ammoniak gewonnen werden kann. In diesem Zusammenhang hat sich Harnstoff besonders bewährt. Er ist ungiftig, einfach zu handhaben und günstig verfügbar. In der chemischen Industrie wird Harnstoff großtechnisch hergestellt und kommt beispielsweise als preiswertes Düngemittel zum Einsatz.

Bei den bisherigen im Fahrzeugeinsatz untersuchten Harnstoff-SCR-Systemen wird Harnstoff in Form von wässriger Lösung vor dem SCR-Katalysator in das Abgassystem eingebracht. Dort erfolgt die thermische Zersetzung in zwei Reaktionsschritten unter Beteiligung von Wasser zu Ammoniak und Kohlendioxid. Dabei ist die Kinetik der Zersetzungsreaktion stark vom Abgastemperaturniveau abhängig. Insbesondere in der Kaltstartphase des Fahrzeugs und bei Betriebszyklen mit niedriger Motorlast weisen moderne Dieselmotoren sehr geringe Abgastemperaturen auf. Die Aufbereitung des Harnstoffs zu Ammoniak verläuft dann sehr langsam. Versuchsergebnisse zeigen, dass durch eine verzögerte Ammoniakfreisetzung der Stickoxidumsatz limitiert wird. Die Konvertierungsrate wird hingegen gesteigert, wenn in das Abgas Ammoniak direkt eingebracht wird.

Der Nachteil der SCR-Technologie gegenüber anderen Konzepten besteht im Mitführen eines zusätzlichen Betriebsstoffes im Fahrzeug. Der mitzuführende Vorrat ist daher zu minimieren. Die Verwendung von Wasser als Trägersubstanz für den Harnstoff bei derzeitigen Systemen ist begründet durch die einfache Handhabung des Reduktionsmittels bei der Bereitstellung und der Dosierung. Die für die Erzeugung von Ammoniak aus Harnstoff erforderliche Wassermenge kann hingegen vollständig aus dem Abgas gedeckt werden. Die zusätzliche Wassermenge muss mit aufgeheizt werden und entzieht dem Abgas Wärme.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein fahrzeugtaugliches SCR-Gesamtsystem auf der Basis von trockenem Harnstoff dargestellt, bei dem die Reduktionsmittelaufbereitung außerhalb des Abgassystems in einem elektrisch beheizten Reaktor erfolgt. Trockener Harnstoff bietet gegenüber der wässrigen Harnstofflösung eine Gewichtsersparnis von 67,5% und bietet eine uneingeschränkte Wintertauglichkeit. Die Zersetzung des Harnstoffs in einem externen Reaktor hat den Vorteil, dass unabhängig vom Motorbetriebspunkt dort stets optimale Reaktionsbedingungen geschaffen werden.

Der Harnstoff wird in Form von runden Pellets in einem Größenspektrum von 1,8-2,0 mm eingesetzt. Die Dosierung erfolgt bedarfsgerecht durch Vereinzeln der Pellets mit einem Zellenraddosierer. Der Harnstoffmengenstrom wird durch Veränderung der Pausenzeit zwischen zwei diskreten Einzelmassen an den momentanen Reduktionsmittelbedarf angepasst. Bei der Auswahl des Pelletgrößenspektrums wurde die Verfügbarkeit beim Einsatz großtechnischer Produktionsverfahren, das Zersetzungsverhalten bei der Thermolyse und der Einfluss der Einzelportionsgröße auf das NO_x-Konvertierungsverhalten des SCR-Katalysators berücksichtigt. Mit dem Dosiersystem ist die Reduktionsmittelversorgung im gesamten Motorkennfeld ohne Einschränkung gewährleistet. Die Dynamik von Mengenänderungen ist nur vom motorischen Antrieb abhängig. Der Anteil der Aussetzer bei der Vereinzelung beträgt im für den Fahrbetrieb relevanten Bereich etwa 1,6%. Sowohl bei Erschütterungen als auch bei starker Neigung des Systems ist eine leichte Verringerung der Dosiermenge im Bereich von 1% zu verzeichnen. Eine unbeabsichtigte Dosierung ist stets ausgeschlossen. Die Harnstoffpellets weisen eine ausreichende Festigkeit gegen erschütterungsbedingten Abrieb auf. Durch den Dosiervorgang

selbst entsteht ein etwas erhöhter Abrieb. Die Änderung der Dosiermenge beträgt allerdings weniger als 1%. Der Füllstand des Harnstoffvorrats und die Dosiermenge können daher mit hinreichender Genauigkeit aus der Drehbewegung des Zellenrads abgeleitet werden.

Der Transport der Pellets vom Dosierer zum Reaktor erfolgt sequenziell durch eine Leitung nach dem Blasrohrprinzip mittels Druckluft. Die Druckluft wird durch einen Kompressor bereitgestellt. Der Leitungsquerschnitt ist auf den Pelletdurchmesser abgestimmt, um ein Verklemmen der Pellets durch Brückenbildung zu verhindern. Das Förderprinzip ermöglicht einen Pellettransport über mehrere Meter, wobei Krümmungsradien bis 40 mm und vertikale Förderung entgegen der Schwerkraft unproblematisch sind, so dass im Fahrzeug eine einfache Anpassung der Streckenführung an die Platzverhältnisse gewährleistet ist. Die Transportzeit der Pellets beträgt unter fahrzeugtypischen Randbedingungen weniger als 1 Sekunde. Der Dosier- und Fördervorgang benötigt eine Leistung von etwa 40 W.

Der Betrieb des Dosier- und Fördersystems kann durch Feuchtigkeitseinwirkung und durch Pelletbruch gestört werden. Harnstoff besitzt hygroskopische Eigenschaften. Bei hoher Luftfeuchtigkeit verlieren die Harnstoffpellets ihre Rieselfähigkeit und haften aneinander, was die Vereinzelung behindert. Die Förderluft wird daher mit Silicagel getrocknet. Pelletbruchstücke führen zu einer Veränderung der Dosiermenge und können im Zellenrad oder in der Förderleitung verklemmen. Die Erhöhung der Festigkeit und der Sphärizität der Pellets bewirkt eine Verringerung des Pelletbruchs. Das Dosier- und Fördersystem wurde erfolgreich einem Dauertest unterzogen. Dabei wurde eine Reduktionsmittelmenge für eine Fahrstrecke von etwa 20000 km dosiert.

Der Reaktor besteht aus einer Thermolysekammer mit elektrisch auf 400°C beheizten Wänden und einem nachgeschalteten Hydrolysekatalysator. Die Harnstoffpellets werden in die Kammer eingebracht und werden dort beim Auftreffen auf die Wände thermisch zersetzt. Die Thermolyseprodukte verlassen durch Öffnungen die Kammer und strömen in den Hydrolysekatalysator. Das für die Hydrolyse benötigte Wasser wird durch einen Abgasteilstrom bereitgestellt, der in die Thermolysekammer eingekoppelt und dort ebenfalls aufgeheizt wird. Die Zersetzungsprodukte Ammoniak und Kohlendioxid werden im Abgasteilstrom über Rohrleitungen vor den SCR-Katalysator transportiert und dort in den Abgashauptstrom eingebracht. Die Betriebstemperatur des Reaktors wird in Betriebszyklen nach etwa 80 Sekunden erreicht. Die mittlere Heizleistung im MVEG-Zyklus beträgt zirka 200 W. Die mit dem Reaktor aufbereitbare Harnstoffmenge ist vom Motorbetriebspunkt abhängig. Im unteren Lastbereich wird sie durch den Wassergehalt im Abgasteilstrom, bei hohen Lasten und Drehzahlen durch die elektrische Heizleistung begrenzt.

Mit dem Gesamtsystem werden unter optimalen Randbedingungen NO_x-Konvertierungsraten über 99% bei vernachlässigbarem NH_3-Schlupf erreicht. Die NO_x - und NH_3-Bilanz zeigt allerdings, dass der Reduktionsmittelnutzungsgrad lediglich bei etwa 85% liegt. Im Hydrolysekatalysator wird ein Anteil des Ammoniaks oxidiert. Ein weiterer Teil wird durch Nebenreaktionen am SCR-Katalysator verbraucht.

Die Reaktionszeit der Reduktionsmittelbereitstellung, bestehend aus Dosierer, Förderstrecke und Reaktor, beträgt ungefähr 1,5 Sekunden. Der SCR-Katalysator speichert Ammoniak ein. Er ist daher in der Lage, bei typischen Betriebsbedingungen die SCR-Reaktion über mehrere Sekunden aus der eingespeicherten Reduktionsmittelmenge zu bedienen. Das Zeitverhalten des Gesamtsystems ist somit hauptsächlich durch den SCR-Katalysator bestimmt.

Die Stickoxidkonvertierung im SCR-Katalysator wird maßgeblich durch den NO_2-Anteil, die Katalysatortemperatur, die Raumgeschwindigkeit und die eingespeicherte Reduktionsmittelmenge beeinflusst.

NO_2 wird durch Einsatz eines Oxidationsvorkatalysators aus NO gebildet. Bei der Positionie-

rung und Dimensionierung wird idealerweise ein NO_2-Anteil von 50% angestrebt, da hierdurch die Light-off-Temperatur des SCR-Katalysators gegenüber reinem NO um etwa 70°C verringert werden kann. Ein NO_2-Anteil über 50% setzt hingegen die NO_x-Konvertierung herab und führt bei Temperaturen über 300°C zu einem Reduktionsmittelmehrverbrauch. Versuchsergebnisse im MVEG-Zyklus zeigen, dass bei Anordnung des Oxidationskatalysators hinter der Turbine des Abgasturboladers ein ungünstiger NO_2-Verlauf erzielt wird. In der Startphase werden am Oxidationskatalysator, bedingt durch niedrige Temperaturen, bevorzugt Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid umgesetzt. Die NO_2-Bildung wird behindert. Es sind daher vergleichsweise große Oxidationskatalysatorvolumina mit hoher Aktivität erforderlich. Bei betriebswarmem Abgassystem ist der NO_2-Anteil hingegen zu hoch und begrenzt den NO_x-Umsatz.

Das Verhalten des SCR-Katalysators unter dynamischen Betriebsbedingungen wurde mit Hilfe eines mathematischen Modells diskutiert. Das Modell berücksichtigt die Adsorption und Desorption von NH_3 an den Aktivzentren, die Stickoxidreduktion in Abhängigkeit vom NO_2-Anteil und Nebenreaktionen, die zu einem Mehrverbrauch von NH_3 führen. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der NO_x-Konvertierung im fahrzeugrelevanten Niedertemperaturbereich bis 300°C wird, neben den Konzentrationsprofilen in der Gasphase und im Washcoat, zusätzlich die Temperaturverteilung in Strömungsrichtung ermittelt.

Das NH_3-Adsorptionsvermögen des SCR-Katalysators nimmt mit steigender Temperatur stark ab. Gleichzeitig wird bei niedrigen Temperaturen bis etwa 250°C ein vergleichsweise hohes NH_3-Beladungsniveau benötigt, um maximale NO_x-Konvertierung zu erzielen. Bei höheren Temperaturen verläuft die SCR-Reaktion hingegen spontan in einer kurzen Reaktionszone am Katalysatoreintritt. Der übrige Teil des SCR-Katalysators bleibt bei angepasster Dosierung unbeladen. Die Reaktionszone ist somit umso größer, je geringer die Reaktionsgeschwindigkeit der SCR-Reaktion ist. Mit steigender Raumgeschwindigkeit nimmt die Reaktionszone ebenfalls zu.

Bei niedriger Temperatur wird ein schnelles Befüllen des SCR-Katalysators bis zu einem definierten NH_3-Beladungsniveau angestrebt. Hierfür wird zunächst eine hohe Reduktionsmittelmenge dosiert. Die Höhe richtet sich dabei nach dem verbleibenden Adsorptionsvermögen des Katalysators. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten ist, aufgrund begrenzten Stoffübergangs in den Katalysatorkanälen, die Dosierung zu begrenzen. Bei Erreichen des angestrebten NO_x-Umsatzes wird lediglich die verbrauchte Reduktionsmittelmenge nachgeführt.

Das NH_3-Beladungsniveau im SCR-Katalysator ist eine zentrale Größe bei der Vermeidung von Ammoniakdurchbrüchen im dynamischen Betrieb. Bei einem Wechsel des Motorbetriebspunktes von niedriger auf hohe Last steigt die Katalysatortemperatur schnell an. Das Adsorptionsvermögen des Katalysators nimmt ab. Wenn die eingespeicherte Reduktionsmittelmenge nicht in der SCR-Reaktions verbraucht wird, kommt es zu NH_3-Schlupf. Der NH_3-Durchbruch ist umso höher, je niedriger die Temperatur vor dem Lastsprung war und je höher der Katalysator mit Ammoniak beladen war. Ab einer Temperatur von 210°C tritt kein temperaturbedingter NH_3-Schlupf mehr auf, da die SCR-Reaktion hinreichend schnell verläuft und der Katalysator vergleichsweise wenig einspeichert. Bei niedrigeren Temperaturen muss der Gefahr von NH_3-Schlupf durch Begrenzung der NH_3-Beladung begegnet werden. Dies hat allerdings eine verminderte NO_x-Konvertierung zur Folge.

Der Einfluss verschiedener Parameter auf den NO_x-Umsatz und den Reduktionsmittelverbrauch wurde anhand des MVEG-Zyklus diskutiert. Durch kurzzeitige Hochdosierung und anschließende Anpassung der Reduktionsmittelmenge an den momentanen Umsatz wird die beste Ausnutzung des eingebrachten Reduktionsmittels erzielt. Ein optimierter NO_2-Anteil bewirkt insbesondere in der Startphase des Fahrzyklus und in Niedriglastphasen, in denen häufig zu viel

NO_2-gebildet wird, eine höhere NO_x-Konvertierungsrate. Ein größerer SCR-Katalysator vermindert die NH_3-Schlupfgefahr. Bei angepasster Dosierung kann ein höherer NO_x-Umsatz erzielt werden. Die Reduktionsmittelausnutzung nimmt jedoch ab, so dass ein größerer Reduktionsmittelanteil im Katalysator verbleibt. Durch motornahe Positionierung erfährt der SCR-Katalysator ein höheres Temperaturkollektiv. Der NO_x-Umsatz steigt dadurch deutlich. Gleichzeitig ist die im Katalysator verbleibende Reduktionsmittelmenge geringer. Bei hohen Zyklustemperaturen wird das Reduktionsmittel spontaner umgesetzt. Dies erlaubt eine einfache Dosierstrategie, bei der sich die Reduktionsmitteldosierung an der momentanen Stickoxidkonvertierung orientiert.

In einem weiteren Schritt wurde für das Gesamtsystem eine Betriebsstrategie erarbeitet, die gezielt auf die funktionalen Grenzen der Systemkomponenten abgestimmt ist. Berücksichtigung findet hier das NO_x-Konvertierungs- und NH_3-Speicherverhalten des SCR-Katalysators, das Dosiermengenspektrum und die Dynamik des Dosier- und Fördersystems, das betriebspunktabhängige Aufbereitungsvermögen des Reaktors und die Größe des mitgeführten Reduktionsmittelvorrats. Die zugrunde liegende Emissionsminderungsstrategie sieht eine konstante fahrstreckenbezogene NO_x-Minderung in allen Betriebszuständen vor. Hierdurch ist es möglich, sowohl alle für die Zertifizierung erforderlichen Abgasgrenzwerte zu unterschreiten, als auch eine deutliche Emissionsminderung außerhalb der prüfrelevanten Fahrzyklen zu erzielen. Gleichzeitig kann für eine definierte Fahrstrecke die mitzuführende Reduktionsmittelmenge genau vorhergesagt werden. Für ein EURO III-zertifiziertes Fahrzeug ist zum Unterschreiten des EURO IV-Grenzwertes für eine Strecke von 40000 km ein Trockenharnstoffvorrat von 6,8 kg erforderlich. Damit kann ein Wartungsintervall ohne Nachfüllen bestritten werden.

Abschließend wurde das Gesamtsystem in einem Versuchsfahrzeug eingebaut und auf dem Rollenprüfstand sowie im Straßenverkehr betrieben. Die Systemkomponenten wurden so integriert, dass Fahrgastraum und Kofferraum nicht beeinträchtigt sind. Im Rahmen der bisherigen Tests konnte die Systemfunktion nachgewiesen werden. Eine grundsätzliche Fahrzeugtauglichkeit ist somit gegeben. Im MVEG-Zyklus wird der EURO IV-NO_x-Grenzwert mit vorkonditioniertem SCR-Katalysator knapp unterschritten. Durch eine gezielte Abstimmung des Motors auf die Erfordernisse des Abgasnachbehandlungssystems und eine Optimierung des NO_2-Anteils ist eine weitere Absenkung des Emissionsniveaus möglich.

Mit Blick auf eine Serientauglichkeit des Dosier- und Fördersystems sind Ansätze für ein feuchtigkeitsresistentes System zu erarbeiten. Der Einsatz von Silicagel hat sich im Rahmen des Prüfprogramms als zuverlässig erwiesen, erfordert jedoch eine zyklische Regeneration. Alternativ ist eine Konditionierung der Pellets möglich. Hierdurch wird die Feuchtigkeitsaufnahme vermindert und die Pelletfestigkeit weiter erhöht. Es ist zu klären, ob durch die Behandlung unerwünschte Nebenprodukte bei der thermischen Zersetzung entstehen.

Zur Versorgung besonders leistungsstarker und schwerer Fahrzeuge könnte eine andere Pelletfraktion zwischen 2,5-2,8 mm besser geeignet sein. Durch die größere Pelleteinzelmasse können wesentlich höhere Harnstoffmengenströme dargestellt werden. Das System ist damit auch für den Einsatz im Nutzfahrzeugbereich interessant. Im Langzeitversuch ist allerdings zu überprüfen, ob im Reaktor durch das veränderte Aufschmelzverhalten der Pellets Ablagerungen auftreten.

10 Literaturverzeichnis

[1] Koebel, M., Elsener, M., Madia, G.:
Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO_2 at Low Temperatures; Industrial and Engineering Chemistry Research, 40, 52-59, 2001

[2] Koebel, M., Madia, G., Elsener, M.:
Selective catalytic reduction of NO and NO_2 at low temperatures; Catalysis Today, 73, 239-247, 2002

[3] Walz, C.:
NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluss des NO_2-Anteils; Dissertation, Universität Karlsruhe, 2000

[4] Porten, G.:
Darstellung eines Harnstoff-SCR-Systems zur Erfüllung zukünftiger Grenzwerte für Diesel-PKW; Dissertation, Universität Kaiserslautern, 2001

[5] Madia, G., Koebel, M., Elsener, M., Wokaun, A.:
Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Various NO_2 Fractions; Industrial and Engineering Chemistry Research, 41, 4008-4015, 2002

[6] Koebel, M., Elsener, M., Marti, T.:
Reduzierung von Stickoxiden in Abgasen mittels Harnstoff; Schlussbericht zum BEW-Projekt EF-FOS (89) 002, PSI Bericht Nr. 94-20,1994,

[7] Madia, G., Koebel, M., Elsener, M., Wokaun, A.:
The Effect of an Oxidation Precatalyst on the NO_x Reduction by Ammonia SCR, Industrial and Engineering Chemistry Research, 41, 3512-3517, 2002

[8] Weisweiler, W., Walz, C., Buchholz, F., Schmitzer, S., Müller, W., Heilig, D., Meyer, S., Porten, G.:
Stickoxidminimierung am Pkw-Dieselmotor bei optimalem Energieverbrauch (GD-Kat); VFI-Forschungsbericht, 1999

[9] Weisweiler, W., Buchholz, F.:
Fester Harnstoff als Ammoniakquelle für die katalysierte Stickstoffoxid-Minderung in Dieselabgasen nach dem SCR-Verfahren; Chemie Ingenieur Technik (73), Nr. 7, 2001

[10] Burkardt, A., Weisweiler, W., van den Tillaart, J.A.A., Schäfer-Sindlinger, A.:
Influence of the V_2O_5 loading on the structure and activity of V_2O_5/TiO_2 SCR catalysts for vehicle application; Topics in Catalysis, Vols. 16/17, Nos. 1-4, 369-375, 2001

[11] Madia, G. S.:
Measures to enhance the NO_x Conversion in urea-SCR systems for automotive applications; Diss. ETH No. 14595, 2002

[12] Kleemann, M., Elsener, M., Koebel, M., Wokaun, A.:
Investigation of the ammonia adsorption on monolithic SCR catalysts by transient response analysis; Applied Catalysis B: Environmental, 27, 231-242, 2000

[13] Nova, I., Lietti, L., Tronconi, E., Forzatti, P.:
Transient response method applied to the kinetic analysis of the $DeNO_x$-SCR reaction; Chemical Engineering Sience, 56, 1229-1237, 2001

[14] Tronconi, E., Cavanna, A., Orsengio, C., Forzatti, P.:
Transient Kinetics of SO_2 Oxidation Over SCR-$DeNO_x$ Monolith Catalysts; Industrial and Engineering Chemistry Research, 38, 2593-2598, 1999

[15] Santos, A., Bahamonde, A., Schmid, M., Avila, P., Garcia-Ochoa, F.:
Mass transfer influences on the design of selective catalytic reduction (SCR) monolithic reactors; Chemical Engineering and Processing, 37, 117-124, 1998

[16] Koebel, M., Madia, G., Riamondi, F., Wokaun, A.:
Enhanced Reoxidation of Vanadia by NO_2 in the Fast SCR Reaction; Journal of Catalysis, 209, 159-165, 2002

[17] Topsoe, N.-Y., Dumesic, J. A., Topsoe, H.:
Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia; Journal of Catalysis, 151, 241-252, 1995

[18] Yin, X., Han, H., Miyamoto, A.:
Active site and mechanism of the selective catalytic reduction of NO by NH_3 over V_2O_5: A Periodic first-principles study; Phys. Chem. chem. Phys., 2, 4243-4248, 2000

[19] Heilig, D.:
Selektive katalytische Reduktion zur Stickoxidminderung in motorischem Pkw-Abgas unter besonderer Berücksichtigung von trockenem Harnstoff; Dissertation, Universität Kaiserslautern, 2001

[20] Kind, W.:
Beitrag zur NO_x-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff; Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1998

[21] Teigeler, M:
Experimentelle Untersuchungen zur nicht-katalytischen Reduzierung der Stickoxidemissionen mit Kohlenwasserstoffen und Harnstoff am aufgeladenen Nutzfahrzeug-Dieselmotor, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1998

[22] Spurk, P. C.:
Über die Stickoxidreduzierung an Nutzfahrzeug-Direkteinspritz-Dieselmotoren im stationären und dynamischen Motorbetrieb; Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1999

[23] Kleemann, M., Elsener, M., Koebel, M., Wokaun, A.:
Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts; Industrial and Engineering Chemistry Research, 39, 4120-4126, 2000

[24] Weisweiler, W., Maurer, B.:
Stickoxidverminderung in Abgasen von Diesel- und Mager-Otto-Motoren nach dem SCR-Verfahren; Dieselmotorentechnik 98, Band 553, Seite 92-117, Expert Verlag Renningen-Malmsheim, 1998

[25] Maurer, B., Jacob,E., Weisweiler, W.:
Modellgasuntersuchungen mit NH_3 und Harnstoff als Reduktionsmittel für die katalytische NO_x-Reduktion; MTZ Motortechnische Zeitschrift 60, Seite 398-405, 1999

[26] Spurk, P. C., Pfeifer, M., Gieshoff, J., Lox, E.:
Ein SCR-Katalysator auch für den Einsatz im Pkw; 10. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Seite 833-854, 2001

[27] 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

[28] Koebel, M., Elsener, M.:
Selective Catalytic Reduction of NO over Commercial $DeNO_x$ Catalysts: Comparison of the Measured and Calculated Performance; Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 37, No. 2, 327-335, 1998

[29] Koebel, M., Elsener, M.:
Selective catalytic reduction of NO over commercial $DeNO_x$-Catalysts: experimental determination of kinetic and thermodynamic parameters; Chemical Engineering Science, Vol. 53, No. 4, 657-669, 1998

[30] Koebel, M., Elsener, M., Marti, T.:
NO_x-Reduction in Diesel Exhaust Gas with Urea and Selective Catalytic Reduction; Combust. Sci. and Tech., Vol. 121, 85-102, 1996

[31] Tronconi, E., Cavanna, A., Forzatti, P.:
Unsteady Analysis of NO Reduction over Selective Catalytic Reduction - DE-NO_x Monolith Catalysts; Industrial and Engineering Chemistry Research, 37, 2341-2349, 1998

[32] Amores, J. M. G., Escribano, V. S., Ramis, G., Busca, G.:
An FT-IR study of ammonia adsorption and oxidation over anatase-supported metal oxides; Applied Catalysis B: Environmental, 13, 45-58, 1997

[33] Pischinger, F.:
Verbrennungsmotoren I und II; Vorlesungsumdruck, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1995

[34] Schäfer, F., van Basshuysen, R.:
Schadstoffreduzierung und Kraftstoffverbrauch von PKW-Verbrennungsmotoren; Springer-Verlag Wien, 1993

[35] Woschni, G.:
Verbrennungsmotoren; Skriptum zur Vorlesung, Technische Universität München, 1980

[36] Kolar, J.:
Sickstoffoxide und Luftreinhaltung; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990

[37] Hocker, T.:
Untersuchung von Verbrennungsparametern und Schadstoffminderungsmaßnahmen an einem Schaumkeramik-Infrarotstrahlungsbrenner; Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1996

[38] Stiech, G., Eiglmeier, C., Merker, G. P., Wirbeleit, F.:
Möglichkeiten und Anwendung der phänomenologischen Modellbildung im Dieselmotor; MTZ Motortechnische Zeitschrift 60, 1999

[39] Teigeler, F., Schmitt, F., Enderle, C., Wirbeleit, F., Bockhorn, H.:
Mechanismen der NO_x-Bildung und -Reduktion: Ansätze zur innermotorischen NO_x-Absenkung unter dieselmotorischen Bedingungen; 2. Dresdner Motorenkolloquium, Seite 158-162, 1997

[40] Schmitt, F.:
Numerische Simulation der Bildung und der Reduktion von Stickoxiden in unterschiedlichen Anwendungsfällen; VDI Fortschrittsberichte Reihe 12, Nr. 359, Dissertation Universität Kaiserslautern, 1998

[41] Schön, M., Walz, R. et al.:
Emissionen der Treibhausgase Distickstoffoxid und Methan in Deutschland, Forschungsbericht des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit; Forschungsbericht 104 02 682, Erich Schmidt Verlag Berlin, 1993

[42] Lies, K. H., et al.:
Nicht limitierte Automobil-Abgaskomponenten; Volkswagen AG Forschung und Entwicklung, 1998

[43] Sausen, R., Köhler, I., Grabbe, G., Metz, N.:
Entwicklung eines (vereinfachten) Musteremissionsszenarios des Kfz-Verkehrs und dessen Vergleich mit anderen Emittenten; Forschungsbericht 98-04, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., 1998

[44] Binder, K., Schwarz,V.:
Anforderungen an die Einspritztechnologie zur Minderung der Emissionen bei Nutzfahrzeugdieselmotoren; 3. Dresdner Motorenkolloquium, Seite 3-8, 1999

[45] Binder. K.:
Maßnahmen zur innermotorischen NO_x-Absenkung; 2. Dresdner Motorenkolloquium, Seite 113-120, 1997

[46] Remmels, W., Velji, A.:
Grundsatzstudie: Einfluss der Abgasrückführung auf Emission und Wirkungsgrad; 2. Dresdner Motorenkolloquium, Seite 133-142, 1997

[47] Bach, W., Budack, R.:
Gemischbildungsseitige Einflüsse auf die Reduzierung der NO_x-Emissionen bei Nutzfahrzeug-Dieselmotoren, 2. Dresdner Motorenkolloquium, Seite 121-132, 1997

[48] Velji, A., Remmels, W., Danckert, B.:
Wassereinspritzung in Dieselmotoren zur Reduktion der NO_x- und Rußemissionen; Ergänzung zu: 2. Dresdner Motorenkolloquium, 1997

[49] Havenith, C., Such, C.:
Entwicklung und Erprobung eines EURO 3 Nutzfahrzeug-Dieselmotors mit Abgasrückführung; 2. Dresdner Motorenkolloquium, Seite 143-146, 1997

[50] Krämer, H., Wirbeleit, F., Enderle, C., Lehner, W.:
Potentiale der geschichteten Diesel/Wasser-Einspritzung (DIWA) zur Absenkung der NO_x- und PM-Emissionen am modernen Nutzfahrzeug-Dieselmotor; 17. Internationales Wiener Motorensymposium, Seite 315-331, 1996

[51] Wedler, G.:
Lehrbuch der Physikalischen Chemie; 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag Weinheim, 1997

[52] Bremer, H., Wendlandt, K.-P.:
Heterogene Katalyse. Eine Einführung; Akademie-Verlag Berlin, 1978

[53] Schlosser E. G.:
Heterogene Katalyse; Verlag Chemie, 1972

[54] Cartus, T., Holy, G., Herzog, P.:
Integration der NO_x-Adsorbertechnologie in zukünftige Otto- und Dieselmotorkonzepte; 19. Internationales Wiener Motorensymposium, Seite 343-365, 1998

[55] Kraemer, M., Abthoff, J., Duvinage, F., Krutzsch, B., Liebscher, Th.:
Chancen von Abgasreinigungskonzepten für den PKW-Dieselmotor mit schwefelfreiem Kraftstoff; 19. Internationales Wiener Motorensymposium, Seite 247-268, 1998

[56] Hepburn, J., Thanasiu, E., Dobson, D., Watkins, W.:
Experimental and Modeling Investigations of NO_x Trap Performance, SAE 962051, Technical Paper Series, 1996

[57] Brogan, M. S., Will, N. S., Twigg, M. V., Wilkins, J. J., Jordan, K., Brisley, R. J.:
Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Denox-Katalyse-Technologie für Diesel- und Magermotoren; 6. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, 1997

[58] Strehlau, W., Leyrer, J., Lox, E. S., Kreuzer, T., Hori, M., Hoffmann, M.:
New Developments in Lean NO_x Catalysis for Gasoline Fueled Passenger Cars in Europe; SAE 962047, Technical Paper Series, 1996

[59] Klein, H., Böhnke, H., Hoffmann, M., Lox, E.; Cartus, T., Neunteufl, K., Bürgler, L., Herzog, P.:
NO_x-Abgasbehandlung für Diesel-PKW gelöst? Entschwefelung von NO_x-Speicher-Katalysatoren; 22. Internationales Wiener Motorensymposium, Seite 192-215, 2001

[60] Hofmann, L., Mathes, W., Fischer, S.:
Die Entwicklung des SINOx-Systems für Nutzfahrzeuge zur Serienreife; 20. Internationales Wiener Motorensymposium, Seite 267-282, 1999

[61] Weisweiler, W.:
Möglichkeiten der NO_x-Entfernung aus Abgasen von Diesel- und Mager-Ottomotoren; 3. Dresdner Motorenkolloquium, Seite 60-75, 1999

[62] Aust, M., Trost, R., Wißler, G., Fischer, S., Zürbig, J.:
Abgasnachbehandlungssystem zur Erfüllung von EURO IV Grenzwerten bei PKW-Dieselmotoren; 19. Internationales Wiener Motorensymposium, Seite 269-289, 1998

[63] Lütkemeyer, G., Weinowski, R., Lepperhoff, G., Brogan, M. S.:
Comparison of De-NO_x and Adsorber Catalysts to Reduce NO_x-Emissions of Lean Burn Gasoline Engines, SAE 962046, Technical Paper Series, 1996

[64] König, A., Richter, T., Jobson, E., Preis, M., Leveroni, E., Krutzsch, E., Noirot, B., Chevier, M.:
Research Results on Processes and Catalyst Materials for Lean NO_x Conversion, SAE 962041, Technical Paper Series, 1996

[65] Fritz, A., Pichton, V.:
The current State of research on Automotive lean NO_x catalysis; Applied Catalysis B: Environmental, 1-25, 1997

[66] Penetrante, B. M., Hsiao, M. C., Merritt, B. T., Vogtlin, G. E.:
Fundamental Limits on NO_x Reduktion by Plasma; SAE 971715, Technical Paper Series, 1997

[67] Slone, R., Ramavajjala, M., Palekar, V., Puchkarev, V.:
Pulsed Corona Plasma Technology for the Removal of NO_x from Diesel Exhaust; SAE 982431, Technical Paper Series, 1998

[68] Puchkarev, V., Roth, G., Gundersen, M.:
Plasma Processing of Diesel Exhaust by Pulsed Corona Discharge; SAE 982516, Technical Paper Series, 1998

[69] Hammer, T., Bröer, S.:
Plasma Enhanced Selective Catalytic Reduction of NO_x for Diesel Cars; SAE 982428, Technical Paper Series, 1998

[70] Hoard, J., Balmer, M. L.:
Analysis of Plasma-Catalysis for Diesel NO_x Remediation; AE 982429, Technical Paper Series, 1998

[71] Janssen, F., van den Kerkhof, F, Bosch, H., Ross, J.:
Mechanism of the Reaction of Nitric Oxide, Ammonia, and Oxygen over Vanadia Catalysts. 1. The Role of Oxygen Studied by Way of Isotopic Transients under Dilute Conditions; Journal of Physical Chemistry, 91, 5921-5927, 1987

[72] Takagi, M., Kawai, T., Mitsuyuki, S., Onishi, T., Tamaru, K.:
The Mechanism of the Reaction between NO_x and NH_3 on V_2O_5 in the Presence of Oxygen, Journal of Catalysis 50, 441-446, 1977

[73] Inomata, M., Miyamoto, A., Murakami, Y.:
Mechanism of the Reaction of NO and NH_3 on Vanadium Oxide Catalyst in the Presence of Oxygen under the Dilute Gas Condition, Journal of Catalysis, 62, Seite 140-148, 1980

[74] Ramis, G., Busca, G., Bregani, F., Forzatti, P.:
Fourier Transform-Infrared Study of the Adsorption and Coadsorption of Nitric Oxide, Nitrogen Dioxide and Ammonia on Vanadia-Titania and Mechanism of Selective Catalytic Reduction; Applied Catalysis, 64, 259-278, 1990

[75] Weisweiler, W., Maurer, B.:
Harnstoff-SCR; Teil 1: NO_x-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff; FVV-Forschungsberichte Heft 650, Vorhaben Nr. 605, 1997

[76] Sazonova, N.N., Simakov, A. V., Nikoro, T. A., Baranik, g.B., Lyakhova, V. F., Zheivot, V. I., Ismagilov, Z. R., Veringa, H.:
Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen; React. Kinet. Catal. Lett, Vol. 57, No. 1, 71-79, 1996

[77] Wachs, I. E., Saleh, R. Y., Chan, S. S., Cherish, C. C.:
The Interaction of Vanadium Pentoxide with Titania (Anatse): Part I. Effect on O-Xylene xidation to Phthalic Anhydride; Applied Catalysis, 15, 339-352, 1985

[78] Bauerle, G. L., Wu, S. C., Nobe, K.:
Parametric and Durability Studies of NO_x Reduction with NH_3 on V_2O_5 Catalysts; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. Vol. 17, No. 2, 1978

[79] Shikada, T., Fujymoto, K., Kunugl, T., Tominiaga, H., Kaneko, S., Kubo, Y.:
Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Vanadium Oxide Catalysts Supported on Homogeneously Precipitated Silica.Titania; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, Seite 91-95, 1981

[80] Köser, H.:
SCR-DeNO$_x$-Katalysatoren: Qualitätssicherung, Beurteilung und neue Entwicklungen; Vulkan-Verlag, Essen, 1992

[81] Schwetlick, K., Dunken, H., Pretzschner, G., Scherzer, K., Tiller, H.-J.:
Chemische Kinetik; Verlag Chemie, Leipzig, 1973

[82] Ioffe, I. I., Pissmen, L. M.:
Heterogene Katalyse -Chemie und Technik-; Akademie-Verlag, Berlin, 1975

[83] Dumesic, J., Rudd, D., Apricio, L., Rekoske, J., Trevino, A.:
The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis; ACS Professional Reference Book, Washington, 1993

[84] Dormand, J. R.:
Numerical Methods for Differential Equations - A Computational Approach; CRC Press, 1996

[85] Do, D. D.:
Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics; Imperial College Press, 1998

[86] Wedler, G.:
Adsorption - Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption, Verlag Chemie, Weinheim, 1970

[87] Frank-Kamenetzki, D. A.:
Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik; Springer-Verlag, Berlin, 1959

[88] Hershey, D.:
Transport Analysis; Plenum Press, New York - London, 1973

[89] Baehr, H. D., Stephan, K.:
Wärme- und Stoffübertragung; 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1998

[90] Hawthorn, R. D., Wie, J.:
Afterburner Catalysts - Effects of Heat and Mass Transfer between Gas and Catalyst Surface; AIChE Symp. Ser., Vol. 70, No. 137, 428-438, 1974

[91] Tronconi, E., Forzatti, P.:
Adequacy of Lumped Parameter Models for SCR Reactors with Monolith Structure; AIChE Journal, Vol. 38, No. 2, 201-210, 1992

[92] Tronconi, E., Forzatti, P., Gomez Martin, J. P., Malloggi, S.:
Selective Catalytic Removal of NO_x: A Mathematical Model for Design of Catalyst and Reactor; Chemical Engineering Science, Vol. 47, No. 9-11, 2401-2406, 1992

[93] Alemany, L. J., Berti, F., Busca, G., Ramis, G., Robba, D., Toledo, G. P., Trombetta, M.:
Characterization and composition of commercial V_2O_5-WO_3-TiO_2 SCR catalysts; Applied Catalysis B: Environmental, 10, 299-311, 1996

[94] Bahamonde, A., Beretta, A., Avila, P., Tronconi, E.:
An Experimental and Theoretical Investigation of the Behavior of a Monolithic Ti-V-W-Sepiolite Catalyst in the Reduction of NO_x with NH_3; Industrial and Engineering Chemistry Research, 35, 2516-2521, 1996

[95] Alemany, L. J., Lietti, L., Ferlazzo, N., Forzatti, P., Busca, G., Giamello, E., Bregani, F.:
Reactivity and Physicochemical Characterisation of V_2O_5-WO_3/TiO_2 De-NO_x Catalysts; Journal of Catalysis, 155, 117-130, 1995

[96] Groppi G., Belloli, A., Tronconi, E., Forzatti, P.:
A Comparison of Lumped and Distributed Models of Monolith Catalytic Combustors; Chemical Engineering Science, Vol. 50, No. 17, 2705-2715, 1995

[97] Lietti, L., Forzatti, P.: Temperature Programmed Desorption/Reaction of Ammonia over V_2O_5/TiO_2 De-NO_xing Catalysts; Journal of Catalysis, 147, 241-249, 1994

[98] Lietti, L., Forzatti, P., Ramis, G., Busca, G., Bregani, F.:
Potassium doping of vanadia/titania de-NO_xing catalysts: Surface characterisation and reactivity study; Applied Catalysis B: Environmental, 3, 13-35, 1993

[99] Andersson, S. L., Gabrielsson, P. L. T., Odenbrand, C. U. I.:
Reducing NO_x in Diesel Exhausts by SCR Technique: Experiments and Simulations; AIChE Journal, Vol. 40, NO. 11, 1911-1919, 1994

[100] Roduit, B., Baiker, A., Bettoni, F., Baldyga, J., Wokaun, A.:
3-D Modeling of SCR of NO_x by NH_3 on Vanadia Honeycomb Catalysts; AIChE Journal, Vol. 44, NO. 12, 2731-2744, 1998

[101] Roduit, B., Wokaun, A., Baiker, A.:
Global Kinetic Modeling of Reactions Occurring during Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 over Vanadia/Titania-Based Catalysts; Industrial and Engineering Chemistry Research, 37, 4577-4590, 1998

[102] Gilardoni, F., Weber, J., Baiker, A.:
Mechanism of the Vanadium Oxide-Catalyzed Selective Reduction of NO by NH_3. A Quantum Chemical Modeling; J. Phys. Chem. A, 101, 6069-6076, 1997

[103] Willi, R., Roduit, B., Koeppel, R.A., Wokaun, A., Baiker, A.:
Selective Reduction of NO by NH_3 over Vanadia-Based Commercial Catalyst: Parametric Sensitivity and Kinetic Modelling; Chemical Engineering Science, Vol. 51, NO.11, 2897-2902, 1996

[104] Schneider, H., Tschudin, S., Schneider, M., Wokaun, A., Baiker, A.:
In Situ Diffuse Reflectance FTIR Study of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 over Vanadia-Titania Aerogels; Journal of Catalysis, 147, 5-14, 1994

[105] Tufano, V., Turco, M.:
Kinetic modelling of nitric oxide reduction over a high-surface ares V_2O_5-TiO_2 catalyst; Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 2, 9-26, 1993

[106] Borisova, E. S., Noskov, A. S., Bobrova, L. N.:
Effect of unsteady-state catalyst surface on the SCR-process; Catalysis Today, 38, 97-105, 1997

[107] Noskov, A. S., Bobrova, L. N., Matros, Y. S.:
Reverse-process for NO_x-off gases decontamination; Catalysis Today, 17, 293-300, 1993

[108] Amiridis, M. D., Wachs, I. E., Deo, G., Jeheng, J. M., Kim, D. S.:
Reactivity of V_2O_5 Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3: Influence of Vanadia Loading, H_2O and SO_2; Journal of Catalysis, 161, 247-253, 1996

[109] Bai, H., Chwu, J.-W.:
Theoretical Analysis of Selective Catalytic Reduction Catalysts; Journal of Environmental Engineering, 431-436, 1997

[110] Ozkan, U. S., Cai, Y., Kumthekar, M. W.:
Investigation of the Reaction Pathways in Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 over V_2O_5 Catalysts; Journal of Catalysis, 149, 390-403, 1994

[111] Gasior, M., Haber, J., Machej, T., Czeppe, T.:
Mechanism of the Reaction NO + NH_3 on V_2O_5 Catalysts; Journal of Molecular Catalysis, 43, 359-369, 1988

[112] Tuenter, G., Leeuwen, W., Snepvangers, L. J. M.:
Kinetics and Mechanism of the NO_x Reduction with NH_3 on V_2O_5-WO_3-TiO_2 Catalyst; Ind. Eng. Chem. Prod. Res., 25, 633 - 636, 1986

[113] Pinoy, L. J., Hosten, L. H.:
Experimental and Kinetic Modelling study of DeNOx on an Industrial V_2O_5-WO_3/ TiO_2 Catalyst; Catalysis Today, 17, 151-158, 1993

[114] Beeckman, J. W., Hegedus, L. L.:
Design of Monolith Catalysts for Power Plant NO_x Emission Control; Industrial and Engineering Chemistry Research, 30, 969-978, 1991

[115] Binder-Begsteiger, I., Herzog, G. W., Megla, E., Tomann-Rosos, M.:
zur Kinetik der Denox-Reaktion an TiO_2/WO_3-Wabenkatalysatoren; Chemie Ingenieur Technik, 62, Nr. 1, Seite 60-61, 1990

[116] Willi, R.:
Low-Tempeature Selective Catalytic Reduction of NO_x: Catalytic Behaviour and Kinetic Modeling; Diss. ETH No. 11856, 1996

[117] Lietti, L., Nova, I., Camurri, S., Tronconi, E., Forzatti, P.:
Dynamics of the SCR-DeNO$_x$ Reaction by the Transient-Response Method; AIChE Journal, Vol. 43, No. 10, 2559-2570, 1997

[118] Balakotaiah, V., West, D. H.:
Shape normalization and analysis of the mass transfer controlled regime in catalytic monoliths; Chemical Engineering Science, 57, 1269-1286, 2002

[119] Chakravarthy, K., Daw, C: S., Conklin, J. C.:
Intra - Channel mass and heat - transfer modeling in diesel oxidation catalysts; 02FCC-140, Society of Automotive Engineers, 2001

[120] Gupta, N., Balakotaiah, V.:
Heat and mass transfer coefficients in catalytic monoliths; Chemical Engineering Science, 56, 4771-4786, 2001

[121] Olsson, L., Fridell, E., Skoglundh, M., Andersson, B.:
Mean field modelling of NO_x storage on Pt/BaO/AL_2O_3; Catalysis Today, 73, 263-270, 2002

[122] Westerberg, B., Künkel, C., Odenbrand, C. U. I.:
Optimisation of a dosing strategy for an HC-SCR diesel exhaust after-treatment system; Chemical Engineering Journal, 87, 207-217, 2002

[123] N. N.:
VDI-Wärmeatlas. Berechnungsblätter für den Wärmeübergang; 5., überarbeitete Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1988

[124] Landolt, H., Börnstein, R.:
Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik; 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1961

[125] Strutz, E. O.:
Massenanteile unterschiedlicher Harnstoffprillgrößen an der Produktion, Persönliche Mitteilung, 2001

[126] Midgley. G.:
Bulk Storage of Urea Fertilisers; The Chemical Engineer, 12, 865-866, 1977

Betreute Studien- und Diplomarbeiten

Kairies, D.:
Konstruktion und Inbetriebnahme einer Ammoniakdosiereinheit/ Untersuchung der NH_3-Schlupfgefahr des SCR-Katalysators unter dynamischen Betriebsbedingungen; Studienarbeit, Kaiserslautern, 2002

Weiten, A.:
Untersuchung am SCR-Katalysator mit gasförmigem Ammoniak: NO_x-Umsatz und NH_3-Schlupf bei höheren Lastzuständen und im instationären Betrieb; Diplomarbeit, Kaiserslautern, 2002

Regitz, S.:
Temperaturmodell des SCR-Katalysators; Studienarbeit, Kaiserslautern, 2002

Höfer, V.:
Modellierung eines SCR-Katalysatorsystems für Dieselmotoren; Studienarbeit, Kaiserslautern, 2003

Weiske, S.:
Optimierung eines Dosiersystems zur Portionierung von trockenem Harnstoff; Studienarbeit, Kaiserslautern, 2004

Nosbusch, G.:
Auslegung und Konstruktion von Komponenten für ein Trockenharnstoff SCR-System unter Berücksichtigung fahrzeugspezifischer Randbedingungen; Studienarbeit, Kaiserslautern, 2004

Lebenslauf

Name:	Sebastian Käfer
Geburtsdatum:	21.05.1974
Geburtsort:	Haltern (NRW)
Nationalität:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schulbildung

08/80 - 07/84	Grundschule Kirchheimbolanden
08/84 - 06/93	Nordpfalzgymnasium Kirchheimbolanden Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

07/93 - 09/94	Jugendherberge Mainz

Studium

10/94 - 04/99	Universität Kaiserslautern Studiengang Maschinenbau und Verfahrenstechnik Vertiefungsrichtung: Allgemeiner Maschinenbau
04/99 - 11/99	Diplomarbeit: Ottomotor mit innerer Gemischbildung - Erstellung eines NO_x-Rohemissionsmodells für direkteinspritzende Ottomotoren, DaimlerChrysler AG, Stuttgart
11/99	Abschluss: Diplom-Ingenieur

Berufstätigkeit

12/99 - 5/2000	Mitarbeiter der Orbital Engine Corporation Limited, Balcatta, Western Australia
seit 07/2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Verbrennungskraftmaschinen, Universität Kaiserslautern