

# **Untersuchung eines Harnstoff-SCR-Systems zur Stickoxidminderung im Diesel-PKW-Praxiseinsatz**

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

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

von Dipl.-Ing. Andreas Lacroix

Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.2005

Dekan: Prof. Dr.-Ing. J. Aurich

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

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

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



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe für Verbrennungskraftmaschinen im Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Technischen Universität Kaiserslautern.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Professor W. Müller für die Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter und für die wertvollen Anregungen und Diskussionen während der Erstellung dieser Arbeit. Weiterhin danke ich ihm für die Übernahme des Referats.

Herrn Professor D.-H. Hellmann danke ich für die sehr kurzfristige Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission und seine motivierende Unterstützung.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Professor H.-J. Bart für sein Interesse an der Thematik und die Übernahme des Korreferats bedanken.

Für die finanzielle Förderung durch den Arbeitskreis „GD-Kat“ und die in den Arbeitskreissitzungen und Einzeldiskussionen mit den Mitgliedern gewonnenen Anregungen bedanke ich mich stellvertretend bei dem Obmann Herrn Dr. Jacob und dem Projektadministrator Herrn Göricke.

Ebenso gilt mein Dank für die Unterstützung und Bereitstellung von Versuchskatalysatoren Herrn Dr. Spengler, Herrn Dr. Spurk und Herrn Dr. Treiber.

Meinen wissenschaftlichen Hilfskräften gebührt ein besonderer Dank für ihre Einsatzbereitschaft und Zuverlässigkeit. Auch meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe danke ich für ihre Unterstützung und die vielen lustigen Momente, die immer wieder motivierend wirkten.

Nur durch die tatkräftige Mitarbeit von meinen Kollegen aus dem Werkstattbereich konnte diese Arbeit durchgeführt werden. Durch euren flexiblen Einsatz wurden auch schwierige Herausforderungen schnell gemeistert. Vielen Dank!

Zuletzt möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern und meiner Familie bedanken. Eure Unterstützung hat mir meinen beruflichen Werdegang erst ermöglicht. Auch in schwierigeren Abschnitten konnte ich mich immer auf euren Rückhalt verlassen.



## Abstract

The increasing popularity of diesel-engine passenger cars throughout Europe will help to lower the CO<sub>2</sub>-Emissions to the self-imposed level of the European automotive industry. On the other hand the diesel-exhaust gas can not be purified by the use of three-way-catalysts, which have been the state-of-the-art technology by gasoline driven vehicles for years.

Unlike the hydrocarbons (HC) and carbonic-monoxide (CO) the nitrous oxides (NO<sub>x</sub>) can not be reduced by the use of a three way catalyst because of the lean working method of diesel engines.

Inner-engine measures help to reduce the particle and NO<sub>x</sub>-emissions to some extent, but upcoming stricter emission-laws will lead to the necessity of exhaust gas aftertreatment systems. Actually the particle-filter is going to be part of the standard fittings for powerful diesel passenger cars. The next step will be to lower the nitrous oxides emission. One way to reach this goal has already been successfully used for stationary plants and heavy duty vehicles: the SCR-technology.

The selective catalytic reduction uses a reductant that is added to the exhaust gas in front of a suitable catalyst. The most common way for the SCR-reaction is the use of ammonia that can be generated onboard by bringing urea into the hot exhaust gas stream. By this means NO<sub>x</sub>-conversions up to 99 % can be reached in certain operating conditions.

The principal ability of the SCR-technology for passenger cars has been proved on test stands. Now it had to show its advantages and problems during the every day use in a Audi A8 2,5 TDI sedan.

The test car is equipped with a SCR-system that consists of three preoxidation catalysts close to the engine to generate the important NO<sub>2</sub>-quota for low temperature NO<sub>x</sub>-reduction and an underfloor SCR-catalyst. The water-urea-solution is brought into the exhaust stream by a tact valve in front of the SCR-catalyst. The urea storage including the urea-pump is placed in the trunk. Furthermore an air compressor is placed in the trunk to improve the distribution of urea into the exhaust gas by a small tube that leads to a nozzle.

By using a data-recording system temperatures can be measured in front of the preoxidation catalysts and before and after the SCR-catalyst. The urea dosage is regulated by a NO<sub>x</sub>-Sensor which is mounted upstream the SCR-catalyst. A second sensor is used to monitor the NO<sub>x</sub>-conversion rate during on-road tests.

Two series of aging tests could be run with the test car. The focus of the examinations was put on the catalyst systems. System 1 showed a fast decrease of the NO<sub>x</sub>-

conversion rate caused by a significant decline of the NO<sub>2</sub>-quota measured after the preoxidation catalysts. The NO<sub>x</sub>-conversion rate, measured during a MVEG\_B-test, dropped from 52 to 25 % after a test duration of 10.000 km. The same NO<sub>x</sub>-reduction could be reached after further 15.000 km, although the NO<sub>2</sub>-quota kept going down. With catalyst system 1 it was not possible to lower the NO<sub>x</sub>-emissions of the EURO 3 certified test car to the upcoming Euro 4 level after the aging test.

For the second test series the preoxidation catalysts have been replaced by catalysts with higher platinum loading (120 g/ft<sup>3</sup>). Especially the low temperature NO<sub>x</sub>-conversion benefitted by this means, because the NO<sub>2</sub>-quota reached almost ideal 50 % after less than 200 sec. With that configuration a total NO<sub>x</sub>-reduction of 63 % could be realized. Further MVEG\_B-tests after 15.000 and 25.000 km still showed 54 % conversion-rate. This slight decrease was caused by an increasing NO<sub>2</sub>-level that reached about 70 %, which is considered to be too high for optimal NO<sub>x</sub>-reduction. The last tests after 45.000 km showed again up to 63 % NO<sub>x</sub>-conversion due to a lowered NO<sub>2</sub>-level. These tests proved once again the importance of a well coordinated precatalyst system to obtain best reduction results. A final FTP 75-test, which demands higher dynamic abilities of the urea dosage system, showed a NO<sub>x</sub>-conversion of 59 %.

Every day test drives (city, highway) proofed the basic suitability of the SCR-technology for mobile applications. High DeNO<sub>x</sub>-rates could be realized without causing undesirable ammonia-slip.

The NO<sub>x</sub>-sensors showed a good performance compared to the standard analyser, unfortunately the long term stability was not given. Components like the urea pump, the air compressor and the tact valve didn't cause any major problems.

Examinations on a transient test bench considering the urea dosage strategy allow the forecast that means to rise the catalyst temperature after the cold engine start will lead to further improvements of the NO<sub>x</sub>-reduction. Also the strategy can be simplified when the SCR-catalyst leaves the ammonia-storage range of temperature.

To get a valuation of the size reducing potential of SCR-catalysts a series of tests has been run on the test stand. At three different space velocities catalysts with special carrier structures have been compared to an extruded catalyst. The structure influences the laminar exhaust gas flow within the channels. The tests showed that better conversion rates can be reached at high space velocities. This effect is more distinct at high temperatures. Smaller SCR-catalysts will not only lower the costs, they also allow a mounting position close to the engine. This leads to a higher temperature level which helps to improve the NO<sub>x</sub>-reduction.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Notwendigkeit der Abgasnachbehandlung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Abgaszusammensetzung von Verbrennungsmotoren .....</b>	<b>3</b>
2.1 Gesetzlich limitierte Abgaskomponenten .....	3
2.1.1 Kohlenwasserstoffe HC .....	5
2.1.2 Kohlenmonoxid CO .....	5
2.1.3 Stickoxide NO, NO <sub>2</sub> .....	6
2.1.4 Partikel PM .....	7
2.2 Nicht limitierte Abgaskomponenten .....	9
2.2.1 Ammoniak NH <sub>3</sub> .....	9
2.2.2 Isocyan säure HNCO .....	9
2.2.3 Schwefelverbindungen .....	9
<b>3. Maßnahmen zur Senkung der Schadstoffemissionen .....</b>	<b>11</b>
3.1 Innermotorische Maßnahmen .....	11
3.1.1 Einspritzsysteme .....	11
3.1.2 Wassereinspritzung .....	12
3.1.3 Brennraumgestaltung .....	13
3.1.4 Abgasrückführung .....	13
3.1.5 Aufladung .....	14
3.2 Außermotorische Maßnahmen / Abgasnachbehandlung .....	15
3.2.1 Katalysatoren .....	15
3.2.2 Partikelfilter .....	21
3.3 Katalysatoralterung .....	23
3.4 Stoffaustausch im Katalysator .....	24
3.4.1 Einflüsse von Trägerstrukturen auf die Stoffaustauschrate .....	25
3.4.2 Einfluss der Zelldichte auf die Stoffaustauschrate .....	28
3.4.3 Einfluss der Strömungsart auf die Stoffaustauschrate .....	30
<b>4. Selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff . .....</b>	<b>33</b>
4.1 Chemismus der selektiven katalytischen Reduktion .....	34
4.2 SCR-Abgasanlage .....	35
4.2.1 Vorkatalysator . .....	35
4.2.2 Harnstoffzersetzungskatalysator .....	36
4.2.3 SCR-Katalysator .....	37
4.2.4 Ammoniaksperrkatalysator .....	37
4.2.5 Reduktionsmitteleinbringung . .....	38

---

<b>5. Prüfstands Aufbau / Versuchsfahrzeug .....</b>	<b>39</b>
5.1 Dynamischer Motorenprüfstand .....	39
5.1.1 Versuchsträger .....	40
5.2 Fahrzeugprüfstand .....	41
5.3 Versuchsfahrzeug .....	42
5.4 Abgasmesstechnik .....	45
5.4.1 Standard-Abgasmessanlage .....	45
5.4.2 Chemisch ionisierendes Massenspektrometer CI/MS .....	47
5.4.3 FTIR-Spektrometer SESAM2 .....	48
5.4.4 Nass-chemisches Ammoniakmessgerät PSI .....	49
<b>6. Untersuchung der SCR-Anlage am Prüfstand und im Fahrzeug .....</b>	<b>53</b>
6.1 NO <sub>x</sub> -Konvertierung am Fahrzeugprüfstand .....	53
6.2 Alterungsuntersuchungen an der SCR-Anlage im Praxisbetrieb .....	56
6.2.1 Alterungsuntersuchungen mit Katalysatorsystem 1 .....	56
6.2.2 Alterungsuntersuchungen mit Katalysatorsystem 2 .....	60
6.2.3 FTP 75-Test mit Katalysatorsystem 2 .....	64
6.2.4 Fazit zu den Alterungsuntersuchungen am Katalysatorsystem .....	66
6.3 Die SCR-Anlage im Praxiseinsatz .....	67
6.3.1 NO <sub>x</sub> -Sensoren im Praxiseinsatz .....	67
6.3.2 NO <sub>x</sub> -Konvertierung im Praxiseinsatz .....	69
6.3.3 Reduktionsmittelschlupfgefahr im Praxiseinsatz .....	73
6.3.4 Fazit zu den Untersuchungen der SCR-Anlage im Praxiseinsatz .....	77
6.4 MVEG_B-Testumsätze am dynamischen Motorprüfstand .....	78
6.5 Untersuchung zur Dosierstrategie .....	80
<b>7. Einfluss der Trägerstruktur von SCR-Kats auf den NO<sub>x</sub>-Umsatz .....</b>	<b>83</b>
7.1 Versuchsaufbau .....	83
7.2 Versuchsdurchführung .....	86
7.2.1 SCR-Katalysatoren.....	86
7.2.2 Stationäre Betriebspunkte .....	86
7.2.3 Vorversuche zur Beschichtungsauswahl .....	90
7.3 Versuchsergebnisse .....	92
7.3.1 NO <sub>x</sub> -Konvertierung bei RG = 50.000 1/h .....	92
7.3.2 NO <sub>x</sub> -Konvertierung bei RG = 100.000 1/h .....	93
7.3.3 NO <sub>x</sub> -Konvertierung bei RG = 300.000 1/h .....	94
7.3.4 NO <sub>x</sub> -Konvertierung bei konstanter Abgasmasse .....	95
7.4 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse .....	97
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>99</b>

<b>9. Anhang .....</b>	<b>103</b>
9.1 USA FTP 75 City-Zyklus .....	103
9.2 Grenzwerte und Abgasvorschriften für PKW - USA .....	103
<b>10. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>105</b>



# 1. Notwendigkeit der Abgasnachbehandlung

Die zunehmende Leistungsfähigkeit moderner Dieselmotoren in Verbindung mit leistungsbezogenen geringen Kraftstoffverbräuchen sorgte in den letzten Jahren für eine starke Zunahme der Diesel-PKW in Deutschland. Auch der Trend zu Fahrzeugen der sogenannten SUV-Klasse, zu Kleinbussen und die zunehmende Verbreitung des Dieselmotors in der Fahrzeugoberklasse lassen auf einen weiteren Anstieg des Dieselanteils im PKW Bereich schliessen.

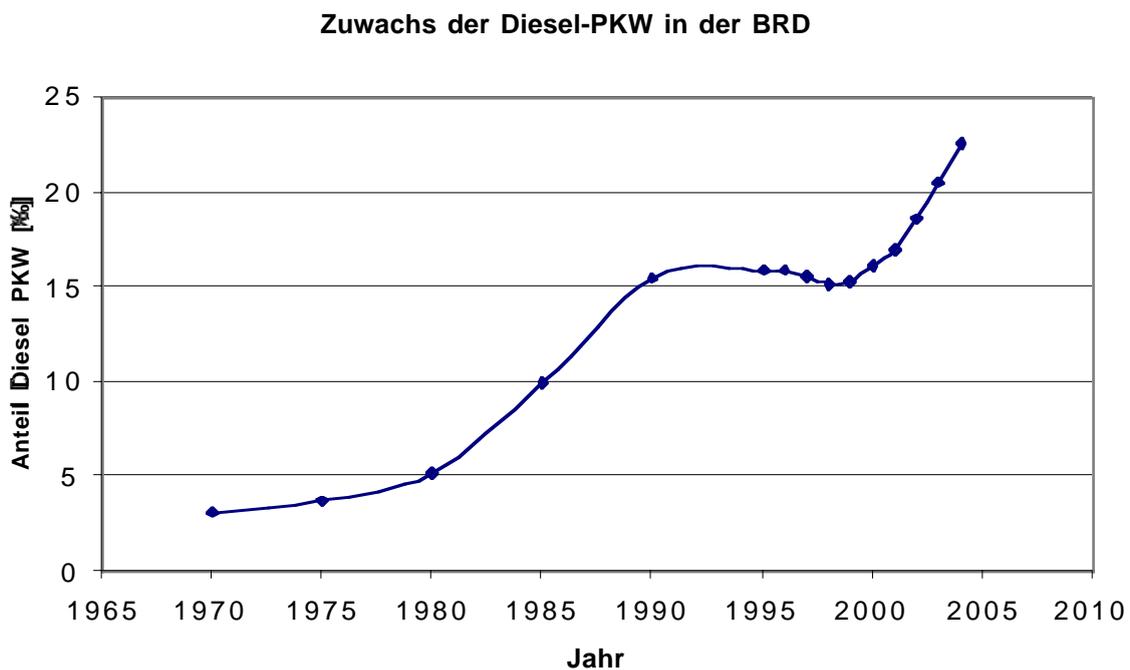


Abbildung 1.1: Diesel-PKW-Anteil in der BRD [37]

Während beim konventionellen Ottomotor durch den 3-Wege-Katalysator die gesetzlich limitierten Schadstoffkomponenten in hohem Maße (> 98 %) umgesetzt werden können, beschränkte sich beim Dieselmotor die Abgasnachbehandlung bisher im wesentlichen auf den Einsatz eines Oxidationskatalysators zur Verringerung des CO- und HC-Ausstosses. Stickoxide und Partikel wurden weitgehend über innermotorische Maßnahmen auf das gesetzlich vorgeschriebene Niveau gebracht.

Aktuelle Dieselmotoren sind zum Teil bereits in der Lage, die zukünftige Euro 4 Norm zu erfüllen, dennoch findet der Einsatz des Partikelfilters zunehmende Verbreitung. Damit ergeben sich zwar Möglichkeiten zur Stickoxid-optimierten Motorauslegung, ob dies aber ausreicht, um einer weiteren Verschärfung der Abgasgesetzgebung zu begegnen, kann in Frage gestellt werden.

Auch die dieseltypischen Verbrauchsvorteile werden durch Maßnahmen wie vermehrte Abgasrückführung und spätere Einspritzzeitpunkte oder Nacheinspritzung vermindert. Im Hinblick auf die Selbstverpflichtung der Automobilindustrie zur Senkung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes als Meilenstein von 165 bis 170 g/km für das Jahr 2003 und auf 140 g/km im Jahr 2008 [37], können diese Kraftstoffmehrverbräuche nur bedingt akzeptiert werden.

Weiterhin wird, um den in der Dieselmotorentwicklung führenden europäischen Herstellern den US-amerikanischen Markt weiter zu öffnen, die Einhaltung der kalifornischen SULEV Grenzwerte als Benchmark angesehen. Diese Grenzwerte können nach heutigem Stand der Technik zwar für CO, HC und Partikel-Emissionen realisiert werden, nicht aber in Bezug auf Stickoxide [39].

Aufgrund dieser Überlegungen werden zur Zeit verstärkt Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der DeNO<sub>x</sub>-Technologien durchgeführt. Neben dem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator, der in unterstöchiometrischen Motorbetriebsphasen ( $\lambda < 1$ ) regeneriert und zur Desulfatisierung regelmäßig bei Temperaturen  $> 600$  °C betrieben werden muss, wird vermehrt an SCR-Systemen gearbeitet.

Die Selektive Katalytische Reduktion bezieht sich hierbei auf die gezielte Umsetzung der Stickoxide am Katalysator mit Unterstützung eines Reduktionsmittels. Dabei können z.B Kohlenwasserstoffe aber vor allem auch Ammoniak NH<sub>3</sub> eingesetzt werden. Da Ammoniak als Gefahrstoff eingestuft ist und somit nur bedingt im Fahrzeug mitgeführt werden kann, befasst sich diese Arbeit mit der bereits bekannten und sowohl in stationären Anwendungen, als auch im Nutzfahrzeugbereich erprobten Harnstoff-SCR-Technologie.

Die prinzipielle Eignung dieser Technik für den PKW-Bereich konnte unter anderem im Rahmen des Verbundprojekts „GD-Kat“ [38] aufgezeigt werden.

Durch Fahrzeuguntersuchungen einer Harnstoffwasser-SCR-Anlage soll nun eine Abschätzung der Praxistauglichkeit des Systems und eine Bewertung der Standfestigkeit der Komponenten und Katalysatoren erfolgen. Dazu gehören auch Untersuchungen zur Dosierstrategie und der im realen Fahrbetrieb auftretenden Reduktionsmittelschlupfgefahr.

Vergleichende Messungen am dynamischen Motorprüfstand und eine Messreihe zur möglichen Katalysatorvolumeneinsparung durch spezielle Trägerstrukturen ergänzen die Untersuchungen.

## 2. Abgaszusammensetzung von Verbrennungsmotoren

Das dieselmotorische Abgas besteht im wesentlichen aus den Komponenten Stickstoff  $N_2$ , Sauerstoff  $O_2$ , Wasserdampf  $H_2O$  und Kohlendioxid  $CO_2$ , also den Produkten der vollständigen Verbrennung eines auf Kohlenwasserstoffen basierenden Kraftstoffs und Bestandteilen der Verbrennungsluft.

Durch Inhomogenitäten des Kraftstoff-Luftgemischs und Sekundärreaktionen entstehen zusätzliche Abgaskomponenten, die als Schadstoffe eingestuft werden. Dazu gehören Kohlenwasserstoffe HC und Kohlenmonoxid CO, die in sauerstoffärmeren Zonen gebildet werden und Stickoxide, deren Bildung durch Sauerstoffüberschuss und hohe Temperaturen begünstigt wird.

Dieseltypisch ist die durch Crack-Vorgänge bei Sauerstoffmangel und hohen Verbrennungstemperaturen hervorgerufene Rußbildung [1].

Neben den aufgeführten, gesetzlich limitierten Schadstoffkomponenten, werden vom Dieselmotor Aldehyde, Sulfate und Ammoniak emittiert.

Nachfolgende Abbildung 2.1 zeigt die typische Zusammensetzung der Rohemissionen und der Schadstoffe eines Dieselmotors:

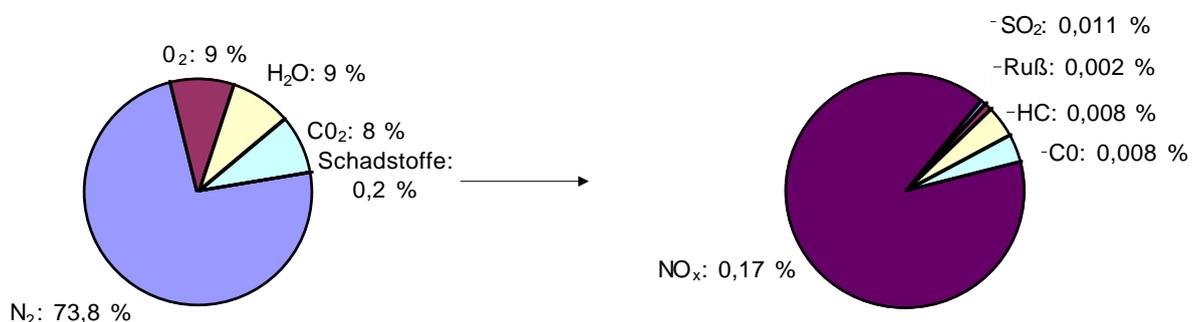


Abbildung 2.1: Rohemissionen und Schadstoffzusammensetzung des Dieselmotors

### 2.1 Gesetzlich limitierte Abgaskomponenten

In der Europäischen Union werden durch die Abgasvorschrift 98/69/EG die zulässigen Grenzwerte für den Schadstoffausstoß von PKW gesetzlich reglementiert. Die zum Untersuchungszeitraum gültige Stufe EU 3 (Euro 3) wurde 2005 durch die deutlich verschärfte Stufe EU 4 abgelöst. Damit verbunden ist im wesentlichen eine Halbierung der Schadstoffemissionen in g/km. Die Grundlage zur Ermittlung der Emissionen bildet der MVEG-Test (Motor Vehicle Emission Group),

der aus dem ECE- (City-Fahrzyklus) und dem EUDC- (Extra Urban Driving Cycle) Teil besteht.

Der innerstädtische Teil setzt sich aus 4 sich wiederholenden Fahrzyklen mit einer maximalen Geschwindigkeit von 50 km/h zusammen, die Zykluslänge beträgt 4,052 km. Nach 780 s beginnt der ausserstädtische Fahrzyklus, bei dem im wesentlichen Konstantfahrten bei 50, 70, 100 und 120 km/h durchgeführt werden [2].

Der aktuell gültige MVEG\_B-Test dauert insgesamt 1180 s (Wegfall der früheren 40 s Vorlaufzeit) und hat eine Zykluslänge von 11,007 km.

Nachfolgende Abbildung 1.2 zeigt den Verlauf der Geschwindigkeit über der Zeit während des MVEG-Tests.

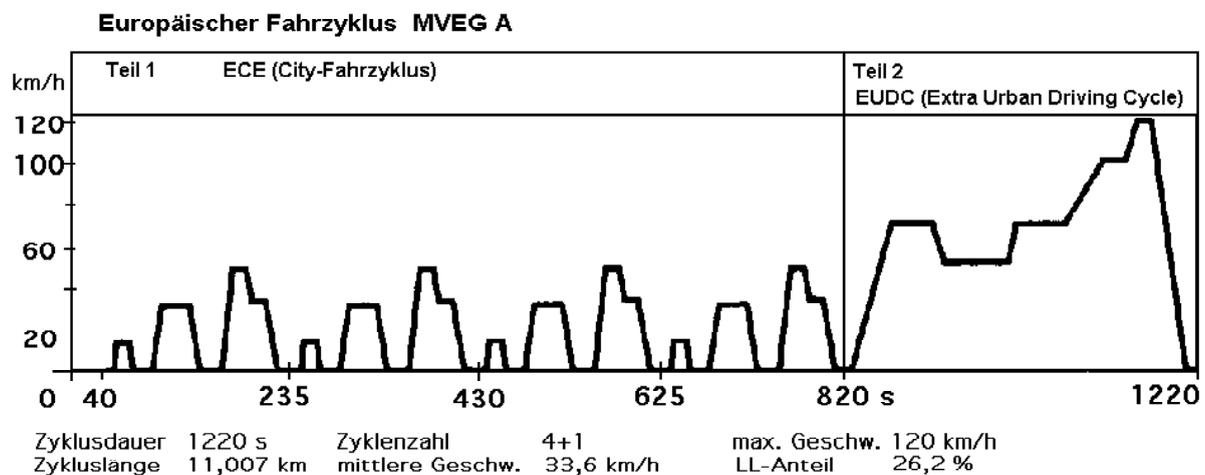


Abbildung 2.2: Europäischer Fahrzyklus MVEG

Die Entwicklung der Schadstofflimitierung durch den Gesetzgeber verdeutlicht die Gegenüberstellung der heutigen (Euro 3) und der zukünftigen (Euro 4) Grenzwerte für PKW in Tabelle 2.1.

[g/km]	CO	HC	NO <sub>x</sub>	(HC+NO <sub>x</sub> )	PM
<b>EU 3</b>					
Otto-Motor	2,3	0,2	0,15	-	-
Diesel-Motor	0,64	-	0,5	0,56	0,05
<b>EU 4</b>					
Otto-Motor	1,0	0,1	0,08	-	-
Diesel-Motor	0,5	-	0,25	0,30	0,025

Tabelle 2.1: Grenzwerte nach EU-Abgasvorschrift

Ermittelt werden die Abgasmesswerte auf dem Rollenprüfstand durch die CVS-

Methode [3] (Constant Volume Sampling). Dabei erfolgt eine Verdünnung des vom Testfahrzeug ausgestoßenen Abgases im mittleren Verhältnis von 1:10. Der Volumenstrom aus Abgas und Verdünnungsluft wird dabei konstant gehalten, d.h. die zugeführte Verdünnungsluft richtet sich nach dem jeweiligen Abgasausstoß. Ein Teilstrom des verdünnten Abgases wird während der gesamten Testlaufzeit entnommen und für den jeweiligen Testabschnitt (ECE, EUDC) in einem separaten Sammelbeutel gespeichert. Die Schadstoffkonzentration im Beutel entspricht bei Testende dem Mittelwert der Konzentration im Abgas-Luft-Gemisch.

Die Schadstoffmassen lassen sich über die Konzentration und das bekannte Volumen des geförderten verdünnten Abgases ermitteln.

Die Verdünnung verhindert eine Kondensation des Wasserdampfes aus dem Abgas und bewirkt somit eine Verminderung der Stickoxidverluste, weiterhin werden Nachreaktionen der Abgaskomponenten (besonders der Kohlenwasserstoffe) erschwert.

Um genaueren Aufschluss über die Schadstoffentwicklung während des Testverlaufes zu bekommen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuchsreihen mit online-Messungen und nachfolgender Aufintegration der Messdaten durchgeführt.

### **2.1.1 Kohlenwasserstoffe HC**

Kohlenwasserstoffe bestehen aus einer Vielzahl unverbrannter oder teiloxidierter Komponenten, die ein unterschiedliches Gefährdungspotential von schleimhautreizend bis krebserregend aufweisen. Sie entstehen in Zonen unvollständiger Verbrennung, wie z.B. am äusseren Rand des Dieselkraftstoffsprays, in dem die Gemischbildung unterhalb des zündfähigen Bereichs liegt.

Eine weitere Entstehungsquelle für HC-Emissionen beschreibt der Quencheffekt. In der Nähe der relativ „kalten“ Zylinderwand verzögert sich die Verbrennungsgeschwindigkeit so stark, dass es zum Erlöschen der Flamme kommt. Dadurch bleibt in einer Zone von 0,1 bis 0,2 mm Dicke vor der Zylinderwand das Kraftstoff-Luftgemisch unverbrannt. Dies entspricht ungefähr zwei Drittel der gesamten Quenchzonendicke, im restlichen Drittel entstehen teiloxidierte, thermisch beanspruchte Komponenten. Mit fallender Last und dadurch sinkender Brennraumtemperatur und Flammengeschwindigkeit wächst die Dicke der Quenschicht.

Weitere Ursachen für HC-Emissionen sind Nacheinspritzung und das Ausdampfen von unverbranntem Kraftstoff aus den Löchern der Einspritzdüsen am Verbrennungsende [1].

### **2.1.2 Kohlenmonoxid CO**

Kohlenmonoxid ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das durch seine, im Vergleich zu Sauerstoff, ca. 200-fach höhere Affinität zum Hämoglobin im Blut bereits ab einem Anteil von 0,3 Volumenprozent in der Atemluft innerhalb

von 30 min zur Erstickung führen kann. Es stellt bei Ottomotoren mit einem Anteil von 0,90 % die dominierende Schadstoffkomponente dar. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration MAK wird mit  $33 \text{ mg/m}^3$  angegeben [4].

Als Produkt der unvollständigen Verbrennung entsteht CO bei lokalem Luftmangel. Auch bei besonders magerem Gemisch ( $\lambda > 1,4$ ) steigt, wegen den dort vorherrschenden niedrigeren Temperaturen, die CO-Bildung.

Die CO-Oxidation ist stark von der Temperatur abhängig und verlangsamt sich mit zunehmender Expansion, dadurch entspricht die CO-Konzentration im Abgas etwa der Gleichgewichtskonzentration bei 1700 K.

### 2.1.3 Stickoxide NO, NO<sub>2</sub>

Stickstoffmonoxid NO ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das sich unter atmosphärischen Bedingungen langsam in Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> umwandelt. NO wird als starkes Blutgift eingestuft und bewirkt zentrale Lähmungserscheinungen. NO<sub>2</sub> ist ein stechend riechendes, rotbraunes und giftiges Gas. Die im Abgas auftretenden Konzentrationen können zu Reizungen der Schleimhäute führen. Üblicherweise werden beide Komponenten als Stickoxide NO<sub>x</sub> zusammengefasst, die zur Begünstigung von bodennahem Ozon und photochemischem Smog beitragen.

Als Entstehungsursache im Motor können hohe Prozessspitzentemperaturen im Brennraum und Sauerstoffüberschuss genannt werden.

Die Bildung von NO läuft auf verschiedenen Wegen ab. Man differenziert zwischen dem **thermischen NO**, das bei hohen Temperaturen aus Luftstickstoff gebildet wird und dem Zeldovich-Mechanismus folgt, dem **Prompt-NO**, das bei niedrigeren Temperaturen gemäß dem Fenimore-Mechanismus aus dem Luftstickstoff entsteht und dem **Brennstoff-NO**, das durch Stickstoffanteile des Brennstoffs erzeugt wird. Weiterhin kann über Distickstoffoxid N<sub>2</sub>O (Lachgas) NO entstehen.

Die **thermische NO-Bildung** findet im verbrannten Gemisch, also hinter der Flammenfront statt. Die einfache Reaktion wurde von Zeldovich (1946) angegeben und später von Baulch et al. (1991) erweitert [1]:



Wegen der N<sub>2</sub>-Dreifachbindung und der damit verbundenen hohen Aktivierungsenergie läuft die erste Reaktion erst bei hohen Temperaturen ausreichend schnell ab. So erhöht eine Temperaturverdoppelung die NO-Bildungsrate um den Faktor

$10^3$ . Untersuchungen zum Einfluss der Flammentemperatur auf die NO-Bildung zeigten, dass bei einer Verweildauer von 8 sec. bei ca. 1950 °C die NO-Bildung am höchsten ist. Darüber führt die Dissoziation zu einem raschen Absinken [31]. Man spricht wegen dieser starken Temperaturabhängigkeit von einer kinetisch kontrollierten Stickoxidbildung.

**Prompt-NO** entsteht in der Flammenfront und ist über CH und HCN stark von der lokalen Brennstoffkonzentration abhängig. Fenimore (1979) beschrieb diese, wegen der niedrigeren Aktivierungsenergie weniger temperaturabhängige, Reaktion:



Ca. 5-10 % der bei der motorischen Verbrennung entstehenden Stickoxide werden als Prompt-NO gebildet, 90-95 % entstehen nach dem Zeldovich-Mechanismus.

Die Bildung von **Brennstoff-NO** spielt bei Verbrennungsmotoren eine sehr untergeordnete Rolle, da in den üblichen Brennstoffen praktisch kein Stickstoff gebunden ist. Lediglich bei der Verbrennung von Kohle muss der Stickstoffanteil von etwa 1 % beachtet werden.

**Über N<sub>2</sub>O erzeugtes NO** entsteht, wenn durch magere Brennstoff-Luftgemische die CH-Bildung zurückgedrängt und damit wenig Prompt-NO gebildet wird und die thermische NO-Bildung durch niedrige Temperaturen verhindert wird.

N<sub>2</sub>O wird in Anwesenheit eines Stoßpartners M gebildet, das die Reaktion zu N<sub>2</sub>O stabilisiert und somit die Bildung von NO zunächst verhindert.



Durch Oxidation von N<sub>2</sub>O entsteht anschliessend NO.



Aufgrund der Dreierstoss-Reaktion läuft die N<sub>2</sub>O-Bildung bevorzugt bei hohen Drücken ab. Bei der mageren vorgemischten Verbrennung in Gasturbinen ist der aufgezeigte Reaktionsweg die Hauptentstehungsquelle von NO. Zu Beachten ist dieser Mechanismus weiterhin bei der Verbrennung von magerem Gemisch in Ottomotoren.

#### 2.1.4 Partikel PM

Die Environmental Protection Agency (EPA) definiert Partikel PM (particulate matter) als Bestandteile des Abgases, die sich mit einem definierten Filter bei ei-

ner Temperatur von 51,7 °C aus dem mit Luft verdünnten Abgas abscheiden lassen. Dieselpartikel bestehen zu 95 % aus organischen (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe PAK und Ruß) und zu 5 % aus anorganischen Bestandteilen (z.B. Aschen von Ölladditiven, Rostpartikel, Metallspäne) [1].

Die Rußbildung erfolgt durch Crackvorgänge der langen, geradkettigen Moleküle im Dieselöl. Während die äußere Schale eines Kraftstofftröpfchens verbrennt, erhöht sich im Inneren seine Temperatur. Durch hohen Druck und hohe Temperatur wird das Cracken der Kraftstoffmoleküle bei Sauerstoffmangel begünstigt. Die entstehenden Bruchstücke sind reaktionsträger als die Moleküle der Oberflächenschicht und verlangsamen die Verbrennung. Das Cracken kann bis zur Entstehung von sehr reaktionsträgem Kohlenstoff fortlaufen. Der so entstehende Kohlenstoff bildet den Partikelkern, an dem sich weitere Abgaskomponenten wie z.B. unverbrannte HCs und Sulfate anlagern [26]. Nur durch ausreichenden Kontakt mit Sauerstoff und hohen Temperaturen kann der Kohlenstoff bzw. das Partikel noch verbrannt werden.

Als kritischer Temperaturbereich für die Rußbildung wird das Temperaturintervall von 1500 K bis 1900 K angesehen, deutliche Anstiege der Rußemissionen sind für Luftverhältnisse  $\lambda < 0,6$  zu verzeichnen.

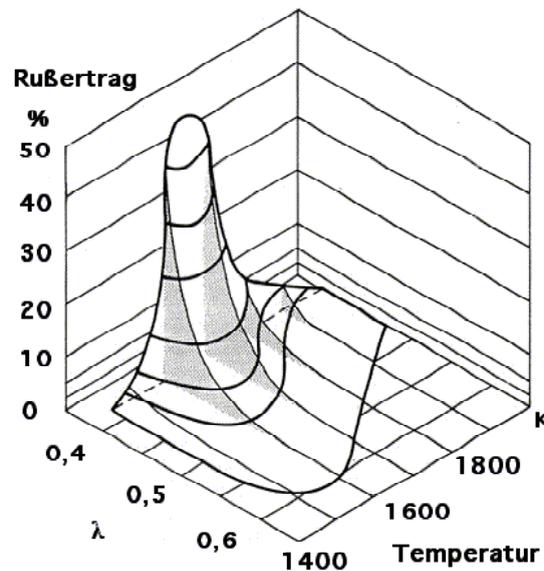


Abbildung 2.3: Rußertrag als Funktion des Luftverhältnisses  $\lambda$  und der Temperatur

Die Partikelgröße variiert im wesentlichen von 10 bis 150 nm, wobei bei 100 nm das Maximum der Verteilung erreicht wird. Daneben entstehen Rußpartikel bis zu 10  $\mu\text{m}$ . Partikel mit einem Durchmesser unter 1  $\mu\text{m}$  bezeichnet man als lungengängig [33]. Überschreitet der Rußanteil im Abgas 0,15  $\text{g}/\text{m}^3$ , dann ist eine Abgasfärbung erkennbar.

## 2.2 Nicht limitierte Abgaskomponenten

### 2.2.1 Ammoniak $\text{NH}_3$

Ammoniak ist ein stechend riechendes, farbloses, zu Tränen reizendes und giftiges Gas mit Schmelzpunkt bei  $-77\text{ °C}$  und Siedepunkt bei  $-33,5\text{ °C}$ . Der MAK-Wert beträgt 50 ppm [5]. Bei fettlaufenden Ottomotoren ( $\lambda < 1$ ) kann Ammoniak am 3-Wege-Katalysator gebildet werden. Durch Überdosierung des Reduktionsmittels besteht bei DeNO<sub>x</sub>-Systemen zur Abgasnachbehandlung von dieselmotorischem Abgas die Gefahr, dass zur Stickoxidreduktion generiertes Ammoniak freigesetzt wird.

Eine Untersuchung der Ford Motor Co. zeigte beim Einsatz eines mit Flüssig-Harnstoff-SCR-Anlage ausgestatteten PKWs zur Einhaltung der US-amerikanischen ULEV-Emission Standards keine höhere NH<sub>3</sub>-Emission, als durch aktuelle Fahrzeuge mit 3-Wege-Katalysator [34].

### 2.2.2 Isocyansäure HNCO

Isocyansäure entsteht, zusammen mit Ammoniak, als Reaktionsprodukt bei der Thermolyse von Harnstoff. Über  $0\text{ °C}$  neigt Isocyansäure zur Polymerisation, es entsteht ein weißer Feststoff aus Cyanursäure und Cyamelid, der sich im Abgastrakt anlagern kann. In gasförmigem Zustand riecht Isocyansäure stechend und wirkt tränenreizend. Hautkontakt verursacht Schmerzen, es kommt zur Blasenbildung und zu Entzündungen.

### 2.2.3 Schwefelverbindungen

Die im Kraftstoff enthaltenen Schwefelanteile oxidieren im Motor zu Schwefeldioxid SO<sub>2</sub>, Schwefeltrioxid SO<sub>3</sub>, Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S und Carbonsulfid COS.

SO<sub>2</sub> wirkt auf die Schleimhäute des Auges und die oberen Atemwege. Bei Pflanzen führt SO<sub>2</sub> durch den Abbau von Chlorophyll zum Absterben von Gewebepartien [6].

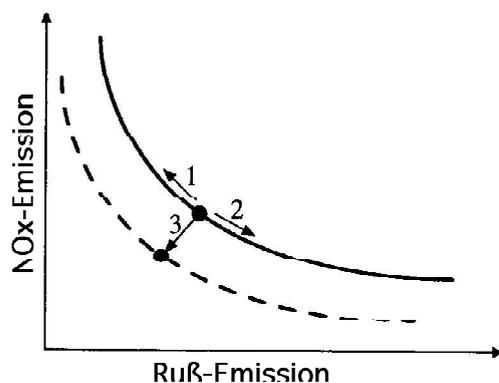
Aus der Verbindung von SO<sub>3</sub> mit dem Verbrennungswasser entsteht schwefelige Säure, die sich an Partikel anlagert und an der Entstehung des sauren Regens beteiligt ist.

Die Gesetzgebung sieht eine Senkung des Schwefelanteils im Dieselkraftstoff von 350 ppm (Euro 3) auf 50 ppm (Euro 4) vor. Aktuell erhältliche Dieselkraftstoffe weisen bereits Schwefelanteile  $< 10\text{ ppm}$  auf, somit treten die Schwefeloxidemissionen in Zukunft weiter in den Hintergrund.



### 3. Maßnahmen zur Senkung der Schadstoffemissionen bei Dieselmotoren

Bei den Maßnahmen zur Senkung der Schadstoffemissionen unterscheidet man **innermotorische** und nach- bzw. **außermotorische Maßnahmen**. Gerade bei dem heutigen Trend leistungs- und hubraumstarke Dieselmotoren in der automobilen Oberklasse einzusetzen, gewinnen die außermotorischen Maßnahmen, also die Abgasnachbehandlung, zunehmend an Bedeutung. Speziell die Einhaltung der zukünftigen Grenzwerte für Stickoxide und Partikel erfordert, nach heutigem Gesichtspunkt, eine Abgasnachbehandlung, weil innermotorische Maßnahmen nicht mehr ausreichen und meist gegenläufige Ergebnisse bezüglich der  $\text{NO}_x$ - bzw. Partikelemissionen zur Folge haben. Diese Problematik verdeutlicht die Abbildung 3.1, man bezeichnet sie als  $\text{NO}_x$ -Ruß-Schere.



1: Rußminderung (Verbrauchsminderung) =  $\text{NO}_x$ -Erhöhung

2:  $\text{NO}_x$ -Minderung = Ruß- und Verbrauchserhöhung

3: geforderte Emissionsreduzierung für Euro 4

Abbildung 3.1: Konflikt  $\text{NO}_x$ - Ruß-Emissionen [1]

#### 3.1 Innermotorische Maßnahmen

##### 3.1.1 Einspritzsysteme

Durch Variation von Einspritzbeginn, Einspritzverlauf und Zerstäubung des Kraftstoffes lassen sich die Schadstoffemissionen beeinflussen. Die Verschiebung des Einspritzzeitpunktes nach spät verschleppt die Verbrennung, d.h. die Verbrennung wird ebenfalls nach spät verschoben. Damit sinkt die Brenngeschwindigkeit und somit auch die  $\text{NO}$ -Bildungsrate, allerdings steigen die Abgastemperatur, die Partikel- und die HC-Emissionen an. Eine Verschiebung des Spritzbeginns (siehe Abbildung 3.2) um  $1^\circ\text{KW}$  kann die  $\text{NO}_x$ - oder die HC-Emissionen um bis zu 15 % erhöhen.

Die Formung des Einspritzverlaufs wird durch elektronisch geregelte Pumpe-Düse- und durch Common-Rail-Einspritzsysteme ermöglicht. Es ist nahezu jede beliebige Beeinflussung des Einspritzverlaufs, wie z.B. Voreinspritzung und ge-

taktete Einspritzung realisierbar. Durch Voreinspritzung können spätere Haupt-einspritzbeginne als mit Blockeinspritzung und damit niedrigere  $\text{NO}_x$ -Emissionen erzielt werden, ohne dass dabei die HC- und CO-Emissionen deutlich ansteigen [7].

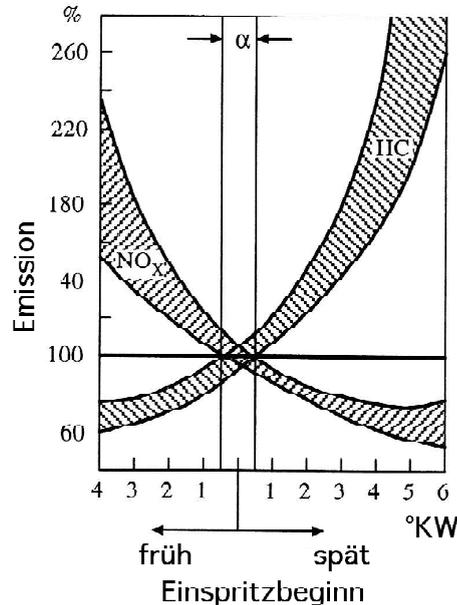


Abbildung 3.2: Einfluss des Einspritzbeginns auf die  $\text{NO}_x$ - und HC-Emissionen

Durch den hohen Einspritzdruck bis 1950 bar wird eine sehr feine Zerstäubung des Kraftstoffs und somit eine gute Vermischung von Luft und Kraftstoff ermöglicht. Dies trägt zur Verringerung der Kohlenwasserstoff- und Partikelemission bei.

### 3.1.2 Wassereinspritzung

Eine weitere Möglichkeit zur Senkung der Stickoxidemissionen stellt die Wassereinspritzung dar. Die zur Verdampfung des Wassers benötigte Verdampfungsenthalpie entzieht der Kraftstoffverbrennung Wärme und senkt somit die Temperatur im Brennraum. Die Wassereinbringung erfolgt entweder durch eine eigene Einspritzdüse (sehr aufwendiges Verfahren), oder durch die Kraftstoffdüse. Bei Einbringung durch die Kraftstoffdüse unterscheidet man zwischen Einstoff (Vermischung von Kraftstoff und Wasser unmittelbar vor der „Emulsion“-Einspritzung - und Zweistoffeinspritzung (zeitlich getrennte Einspritzung).

Ein Wasseranteil von 40 %, bezogen auf die Brennstoffmasse, ermöglicht eine Stickoxidreduzierung um bis zu 50 %. Im Gegensatz zu den meisten anderen Verfahren zur  $\text{NO}_x$ -Minderung können durch die Zweistoff-Einspritzung die  $\text{NO}_x$ -Emissionen reduziert werden, ohne dass dabei der Partikelaustritt und der Kraftstoffverbrauch steigen. Die Nachteile liegen in den hohen Systemkosten und dem Einsatz eines zweiten Betriebsstoffes.

### 3.1.3 Brennraumgestaltung

Bei Dieselmotoren mit unterteiltem Brennraum (Vor-, und Wirbelkammer) führen niedrigere Verbrennungsdruckanstiege und Spitzendrücke zu einem günstigeren Stickoxidemissions- und Geräuschverhalten als bei Motoren mit Direkteinspritzung. Bedingt durch Strömungsverluste beim Überströmen der Ladung in die Kammer und durch Wärmeverluste bei der Verbrennung infolge größerer Brennraumoberflächen haben Kammermotoren einen höheren spezifischen Kraftstoffverbrauch als die mittlerweile marktbestimmenden Direkteinspritzer.

### 3.1.4 Abgasrückführung

Man unterscheidet die innere und die äußere Abgasrückführung (AGR). Bei der inneren AGR gelangt durch frühes Öffnen der Einlassventile während des Expansionstaktes verbranntes Gemisch in den Einlasskanal, aus dem es im nachfolgenden Ansaugtakt wieder in den Zylinder gelangt. Eine kennfeldabhängige Regelung der Rückführrate ist bei diesem Verfahren nicht möglich. Dazu wird die äußere AGR benutzt, bei der ein Teilstrom des Abgases hinter den Auslassventilen abgezweigt und der Frischluft zugeführt wird.

Die Abgasrückführung erhöht die spezifische Wärme der Ladung im Zylinder, weil die Sauerstoff- und Stickstoffkonzentrationen im Frischgemisch (Ansaugluft-/ Abgasgemisch) abnehmen, während die CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Konzentration zunimmt. Diese Gase mit dreiatomigen Molekülen besitzen eine höhere spezifische Wärmekapazität, als die ersetzten zweiatomigen Moleküle. Dadurch sinkt die Verbrennungstemperatur und somit die NO<sub>x</sub>-Bildungsrate. Allerdings steigen die HC-, CO- und Partikelemissionen mit zunehmender AGR-Rate an. Die Abgasrückführrate stellt somit eine wichtige Kennziffer des AGR-Verfahrens dar, sie beschreibt den Quotienten aus rückgeführter Abgasmasse und zugeführtem Frischgemisch.

$$AGR - Rate = \frac{m_R}{m_{FG}} \quad \text{Gleichung 3.1}$$

Der Anstieg der Rußemissionen mit steigender AGR-Rate wird in Abbildung 3.3 anhand der Schwärzungszahlen nach Bosch verdeutlicht.

Gerade im Volllastbereich bei  $\lambda < 2$  ist eine sprunghafte Partikelzunahme zu verzeichnen. Dies macht eine kennfeldabhängige Regelung der Abgasrückführung unumgänglich. Nach heutigem Stand der Technik werden AGR-Raten bis 50 % [8] im unteren Teillastbereich realisiert.

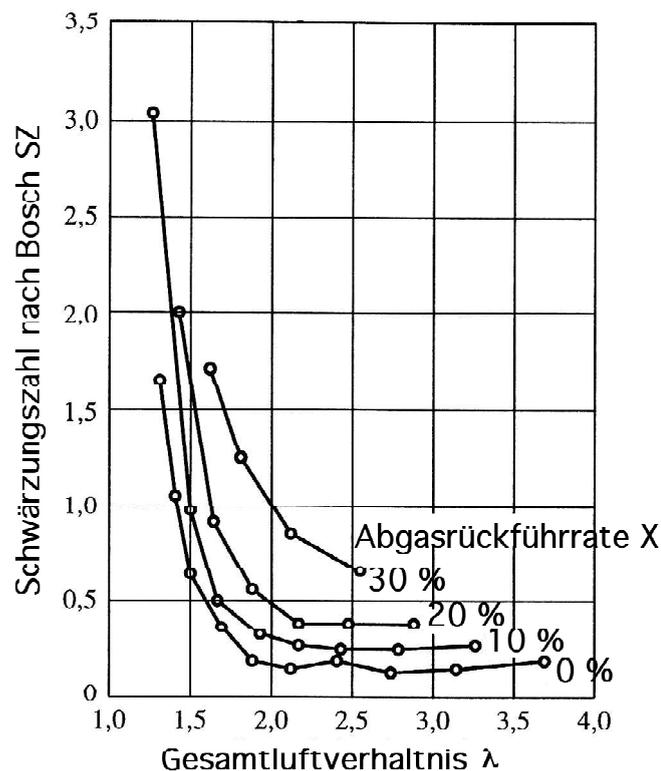


Abbildung 3.3: Einfluss der AGR-Rate auf die Rußemission [1]

Eine weitere Verringerung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen und eine gleichzeitige Partikelreduzierung kann durch Kühlung des Abgasteilstromes vor der Rückführung erreicht werden [9].

### 3.1.5 Aufladung

Durch Aufladung erhöht sich mit der Vorverdichtung der zur Verbrennung benötigten Luft der Luftdurchsatz eines Motors. Damit erzielt man eine höhere Leistungsdichte und entsprechend einen geringeren Kraftstoffverbrauch im Vergleich zu leistungsgleichen Saugmotoren.

Gesteigert wird dieser Effekt durch die Ladeluftkühlung, die das Temperaturniveau der verdichteten Luft absenkt und somit über die Dichtesteigerung den Füllungsgrad im Zylinder verbessert. Verzichtet man auf maximale Leistungssteigerung, dann können durch die erhöhte Wärmekapazität des Frischgemisches die Verbrennungsspitzentemperatur und damit die Stickoxidemissionen gesenkt werden. Auch die Partikelemissionen können auf diesem Weg verringert werden.

## 3.2 Außermotorische Maßnahmen / Abgasnachbehandlung

Die aufgeführten innermotorischen Maßnahmen zur Senkung der Emissionen eines Verbrennungsmotors reichen nicht mehr aus, um die zunehmend strengeren Abgasvorschriften zu erfüllen. Beim stöchiometrisch betriebenen Ottomotoren ( $\lambda=1$ ) ist der 3-Wege-Katalysator seit Jahren Stand der Technik. Die prinzipielle Betriebsweise des Dieselmotors mit Luftüberschuss (im Mittel  $\lambda=1,7$ ) verhindert den Einsatz dieser Technologie und verlangt nach alternativen Konzepten. Bei stationären Dieselmotoranlagen wird bereits heute das DeNO<sub>x</sub>-Verfahren mit Harnstoff als Reduktionsmittel zur Stickoxidreduktion eingesetzt, bei Peugeot ging im Jahr 2000 ein Dieselpartikelfilter (FAP) für den Einsatz in Personenkraftwagen in Serie.

### 3.2.1 Katalysatoren

Ein Katalysator ist eine Substanz, die durch Herabsetzen der Aktivierungsenergie eine chemische Reaktion beschleunigt, ohne sich dabei zu verbrauchen. Das chemische Gleichgewicht wird infolge dessen schneller erreicht, aber nicht beeinflusst. Ebenso wird der Reaktionsablauf durch den Katalysator nicht verändert.

Im allgemeinen Sprachgebrauch bezeichnet man mit Katalysator das gesamte Bauteil, das zur Schadstoffreduktion eingesetzt wird. So besteht ein Katalysator im allgemeinen aus dem Trägermaterial, dem Washcoat und dem Katalyten, also der Beschichtung.

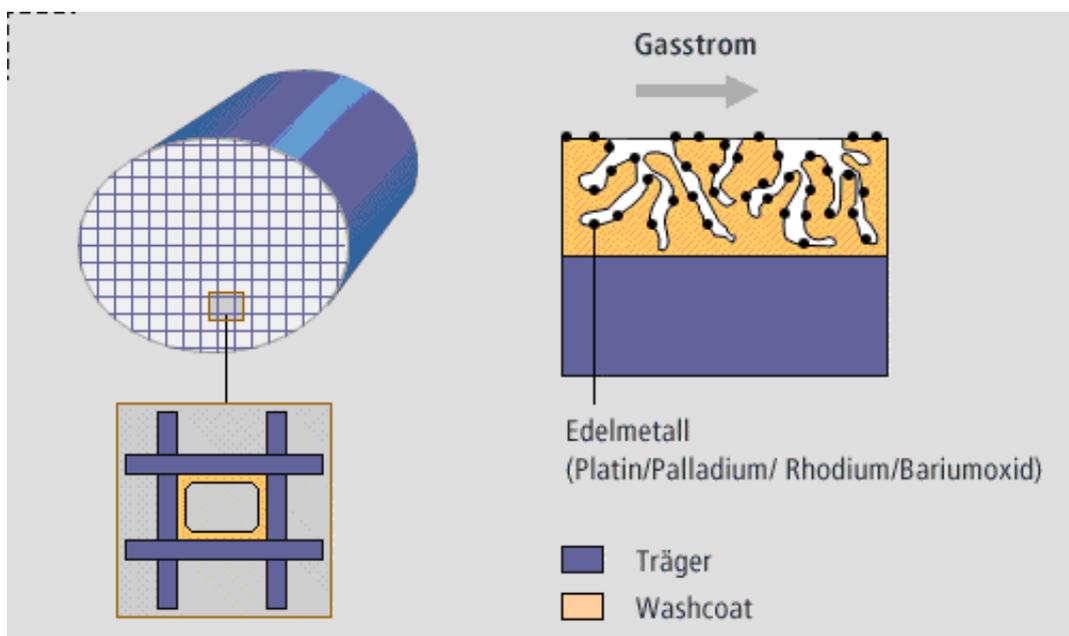


Abbildung 3.4: Aufbau eines Katalysators [10]

Neben den im Fahrzeugeinsatz am weitesten verbreiteten metallischen Trägern kommen auch extrudierte Keramikkörper, sog. Monolithen, und Vollkatalysato-

ren zum Einsatz. Die Zelldichte variiert je nach Einsatzbereich sehr stark, eine gebräuchliche Zelldichte ist z.B. 400 cpsi (cells per square inch).

Der Washcoat, eine  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, dient zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche, es werden etwa 10 - 25  $\text{m}^2$  pro g Washcoat erreicht [1]. Darauf wird die eigentliche Edelmetall-Beschichtung von ca. 1,5 bis 2  $\text{g}/\text{dm}^3$  (Platin, Palladium, Rhodium, Vanadium) je nach Verwendungszweck aufgebracht. Dabei laufen Oxidationsreaktionen vorwiegend am Platin und Reduktionsreaktionen am Rhodium ab.

Der Träger wird in Quellmatten zur Stabilisierung in einem metallischen Gehäuse gelagert.

Entscheidend für die Konvertierungsrate eines Katalysators ist seine Betriebstemperatur. Erst ab ca. 250 °C setzt eine nennenswerte Schadstoffkonvertierung ein, diese Temperatur bezeichnet man als Anspringtemperatur.

Die Anspringtemperatur, die Raumgeschwindigkeit und die Durchströmgeschwindigkeit gehören zu den Kennzahlen eines Katalysators:

- Anspringtemperatur: Temperatur, bei der 50 % Konvertierungsrate erreicht wird.

- Raumgeschwindigkeit:

$$RG^\circ = \frac{\dot{V}_{Abgas}^\circ}{V_R} \quad \text{Gleichung 3.2}$$

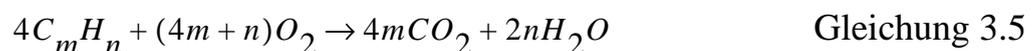
$\dot{V}_{Abgas}^\circ = \text{Abgasvolumenstromi (Normzustand)}$

$V_R = \text{Katalysatorvolumen}$

- Durchströmgeschwindigkeit: ca. 0,5 m/s bei Leerlauf, ca. 60 m/s bei Vollast

### 3-Wege-Katalysator mit $\lambda$ -Regelung:

Der 3-Wege-Katalysator ist auf einen sehr eng geregelten, stöchiometrischen Betrieb des Ottomotors angewiesen. So fehlt bereits ab einem Verbrennungsluftverhältnis von  $\lambda < 0,99$  der Sauerstoff für die CO-Oxidation, während bei  $\lambda > 1,002$  der überschüssige Sauerstoff die Reduktion des NO zu Stickstoff verhindert. Ist die Stöchiometrie erfüllt, dann laufen nachstehende Reaktionen ab:



### **Oxidationskatalysator:**

Bei Dieselmotoren werden zur Verringerung des Ausstoßes von Kohlenwasserstoff und Kohlenmonoxid Oxidationskatalysatoren eingesetzt. Für das SCR-Verfahren, wie es in Kapitel 4 beschrieben wird, haben sie durch das Verfahren der Reduktion nach Oxidation eine besondere Bedeutung erhalten.

Durch die Konvertierung von an den Partikelkern angelagerten Kohlenwasserstoffen kann durch den Oxidationskatalysator eine Reduktion der Partikelemissionen im Bereich von bis zu 30 % erzielt werden [26].

### **SCR-Katalysatoren:**

Beim Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion im Dieselaabgas kommen spezielle Katalysatoren zum Einsatz, an deren Oberfläche die Stickoxidreduktion abläuft. Beschichtet sind SCR-Katalysatoren meist mit  $\text{TiO}_2$ -gestützten  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ -Substraten [14].

Als Reduktionsmittel wird beim sog. **DeNO<sub>x</sub>-Verfahren** Ammoniak vor dem SCR-Katalysator in das Abgassystem eingebracht.

Die NO<sub>x</sub>-Reduktion läuft dabei nach folgendem Reaktionsmechanismus ab:



Für den Fahrzeugeinsatz ist die Bevorratung von Ammoniak wegen seines Gefährdungspotentials ungeeignet. Eine Alternative dazu besteht in der Mitführung eines Reduktionsmittels, aus dem während des Fahrbetriebs Ammoniak generiert werden kann.

Auf Basis dieser Überlegung entstand das **SINOX-Verfahren**, bei dem aus Harnstoff  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  durch Thermolyse Ammoniak  $\text{NH}_3$  und Isocyanäure  $\text{HNCO}$  erzeugt wird.  $\text{HNCO}$  wird nachfolgend in der Hydrolysereaktion in Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  umgesetzt.

Ein Nachteil der SCR-Verfahren ist das Mitführen eines weiteren Betriebsstoffes im Fahrzeug. Dies wird beim sogenannten **NCR-Verfahren** (nichtselektive katalytische Reduktion) umgangen, in dem Dieselmotoren entweder direkt in das heiße Abgassystem eingespritzt wird, oder eine Nacheinspritzung als Reduktionsmittel in den Zylinder während des Expansionstaktes erfolgt. Diese Nacheinspritzung kann insbesondere durch die hohen Betriebsdrücke der aktuellen Common-Rail-Einspritzsysteme mit geringem Aufwand realisiert werden. Die Leistungsfähigkeit des NCR-Verfahrens bezüglich der Stickoxidkonvertierung liegt mit etwa 50 % allerdings deutlich hinter der von SCR-Verfahren (> 90 %).

### Katalysator mit strukturierter Metallträgerfolie:

Die Fa. Emitec bietet speziell strukturierte Metallträgerkatalysatoren an, mit denen die katalytische Konvertierung gesteigert und gleichzeitig das Katalysatorvolumen reduziert werden kann. In einem herkömmlichen Katalysator stellt sich im Kanal eine laminare Strömung ein. Die höchsten Schadstoffkonzentrationen liegen dabei in der Strömungsmitte, also entfernt von der katalytisch beschichteten Kanalwand, vor. Die Kanalstrukturierung erzeugt nun einen ausgeprägten Massenaustausch zwischen der katalytisch gereinigten Kanalwandströmung und der schadstoffbeladeneren Kernströmung. Somit lässt sich die Konvertierungsleistung um ca. 15 % steigern [28], da der Massenaustausch zu den limitierenden Faktoren der katalytischen Effektivität bei warmen Betriebsbedingungen zählt [29].

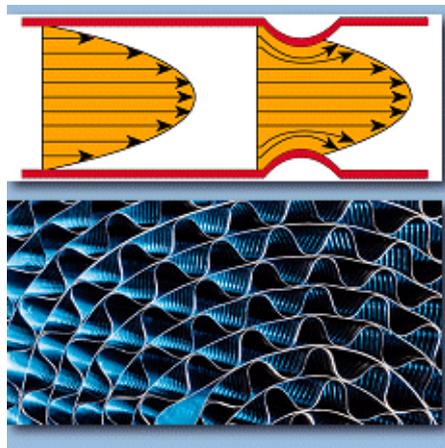


Abbildung 3.5: Strukturierte Trägerfolie [28]

Die in Abbildung 3.6 gezeigte Struktur wird als LS-Design (LS: Longitudinal Struktur) bezeichnet, weil im Katalysator in Längsrichtung eine turbulente Strömung erhalten bleibt, während sich in einem „normalen“ Kanal schnell eine laminare Strömung einstellt.

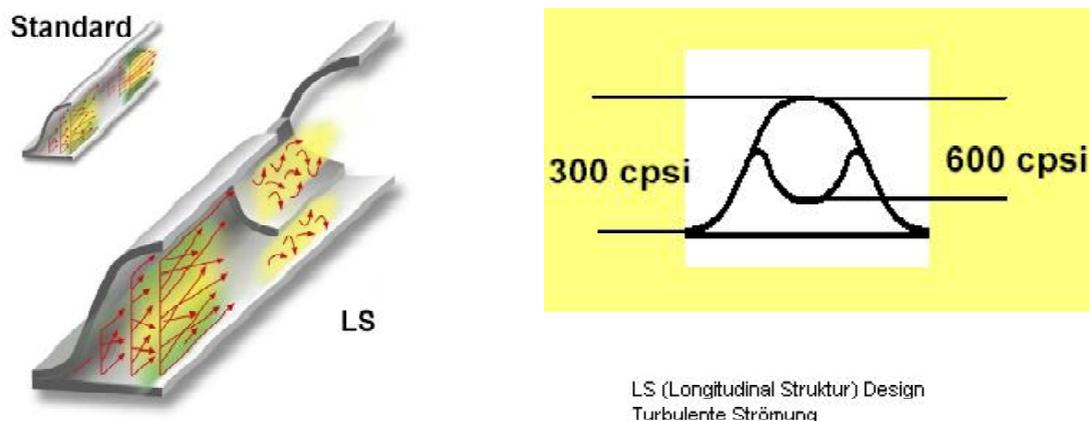


Abbildung 3.6: LS-Struktur [45]

Weiterhin kann eine reduzierte Basiszelldichte von z.B. 300 cpsi eingesetzt werden, die sich durch die Strukturierung mit 600 cpsi abwechselt und somit durch die verbesserte Wärmekapazität zu einer Optimierung des Kaltstartverhaltens führt.

Als weiterer Entwicklungsschritt kann die Kombination der LS-Struktur mit der sogenannten PE-Struktur (Perforierte Folie) genannt werden, da somit durch den radialen Strömungsaustausch die Katalysatorausnutzung erhöht wird. Dies führt einerseits zu einer Verringerung des Druckverlusts über den Katalysator ( -20 % bei Verwendung einer PE-Struktur im Vergleich zum Standardträger), andererseits zu einem verringerten Materialeinsatz und somit zur Senkung des Gewichts und der Kosten [46].

Die PE-Struktur ermöglicht durch die vorhandenen radialen Kanalverbindungen einen Ausgleich der in den verschiedenen Kanälen bestehenden Druckdifferenzen, deren Ursachen in der Katalysatorbeaufschlagung zu finden sind. Die dabei auftretenden radialen Ausgleichsströmungen führen zu einer deutlich verbesserten Homogenisierung im Katalysator.

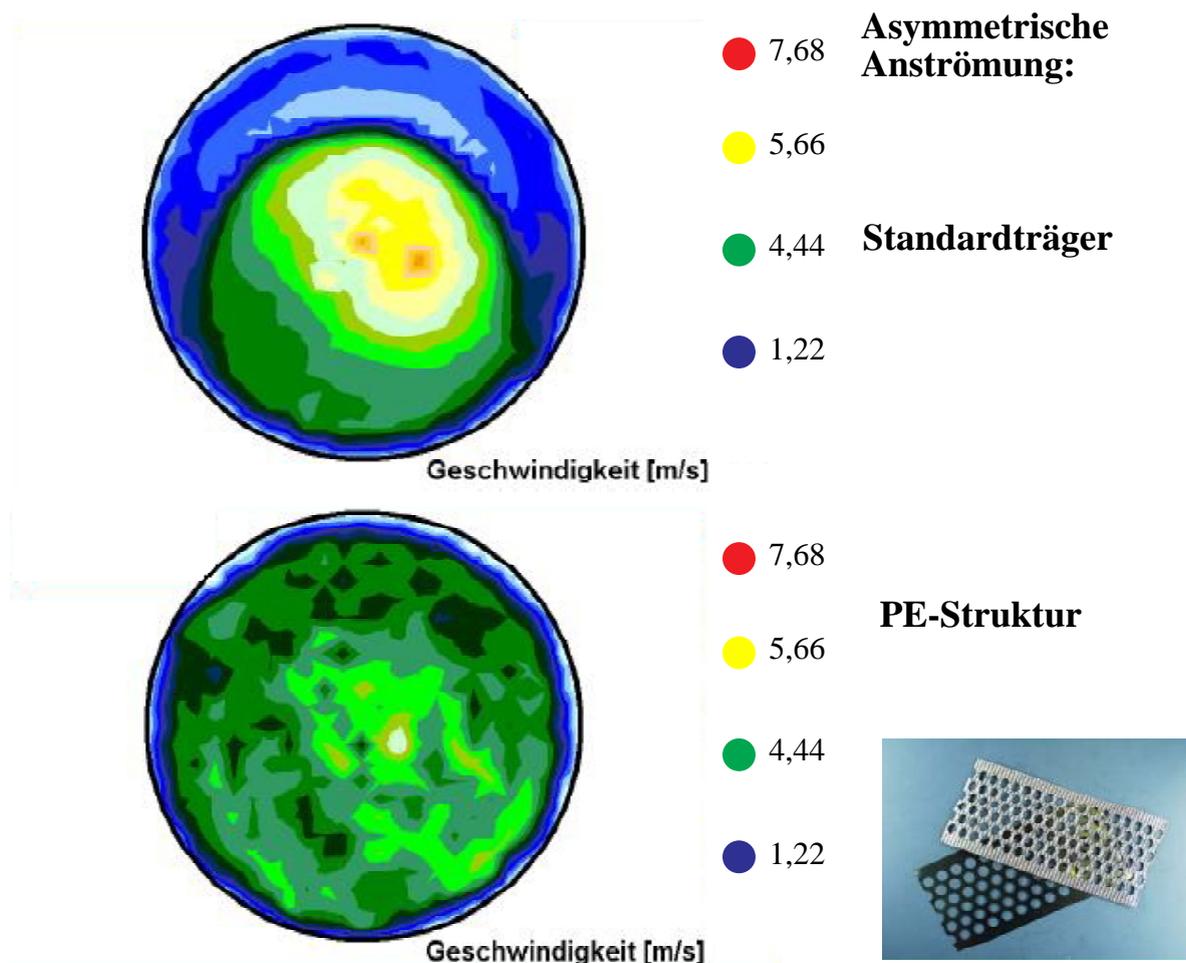


Abbildung 3.7: Strömungsverteilungsmessung, Standard / PE-Struktur [47]

Entsprechend der verwendeten Strukturen ist die Katalysatorbezeichnung z.B. 300/600 LSPE.

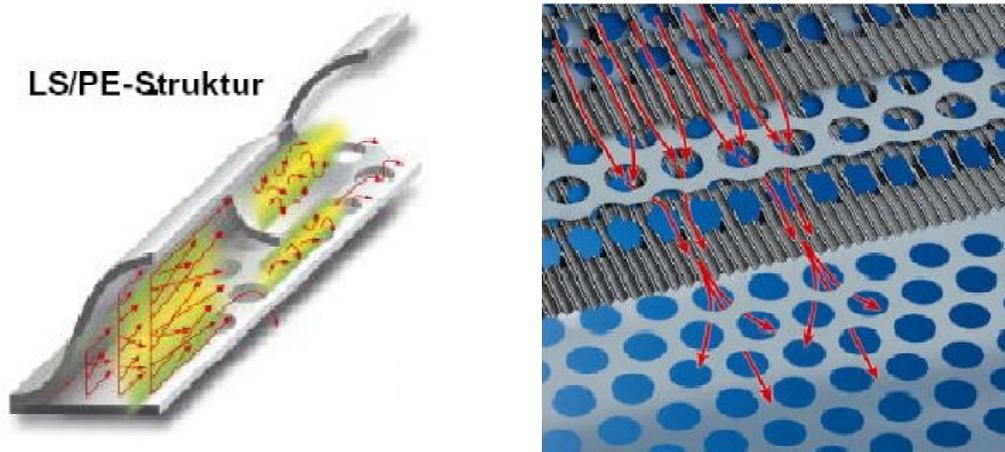


Abbildung 3.8: LS/PE Struktur [45]

Eine genauere Beschreibung der Einflüsse der Trägerstrukturen auf die Erhöhung der Katalysatorperformance erfolgt im Kapitel 3.4 Stoffaustausch im Katalysator.

### **NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren:**

Mit der Einführung der Benzindirekteinspritzung (BDE, GDI) und dem damit verbundenen mageren Betrieb wurde die NO<sub>x</sub>-Reduktion auch beim Ottomotor zu einer neuen Herausforderung. Einen Lösungsweg beschreibt die NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator-technologie, bei der während der Magerphase die Stickoxide eingelagert und in einer darauffolgenden Fettphase zur Katalysatorregeneration ausgeräumt werden.

Als Speicher- material für die Stickoxide wird z.B. Bariumoxid eingesetzt. Die Speicherfähigkeit ist stark von der Temperatur abhängig und erreicht zwischen 300 und 400 °C ihren Maximalwert.

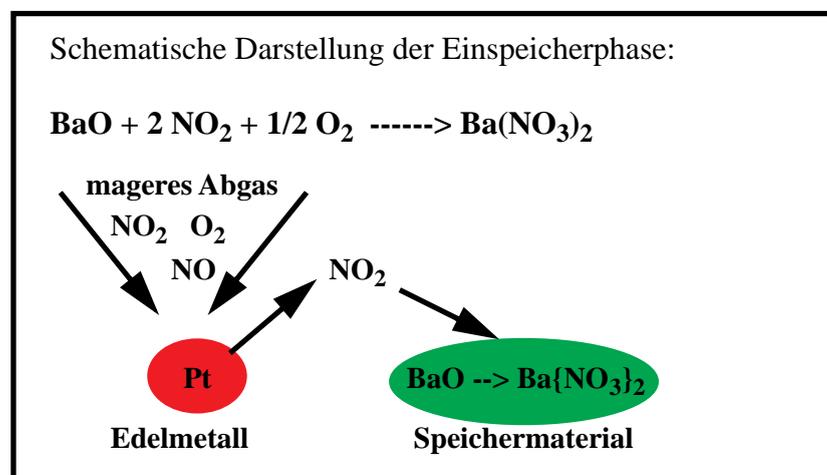


Abbildung 3.9: NO-Einspeicherung

Während der Einspeicherphase wird NO am Platin des Katalysators zu NO<sub>2</sub> oxidiert, das sich dann mit Sauerstoff und Bariumoxid zu Bariumnitrat reagiert (siehe Abbildung 3.9).

In der anschließenden Fettphase findet zunächst eine NO<sub>x</sub>-Freisetzung und danach die Konvertierung in Stickstoff und CO<sub>2</sub> statt. Als Reduktionsmittel dienen H<sub>2</sub>, CO und HC, wobei die Reaktion mit H<sub>2</sub> am schnellsten und mit HC am langsamsten abläuft.

Abbildung 3.10 zeigt die Reduktion des Bariumnitrats zu Bariumoxid am Beispiel von CO. Dabei entstehen CO<sub>2</sub> und NO, das am Rhodium durch Kohlenmonoxid reduziert wird.

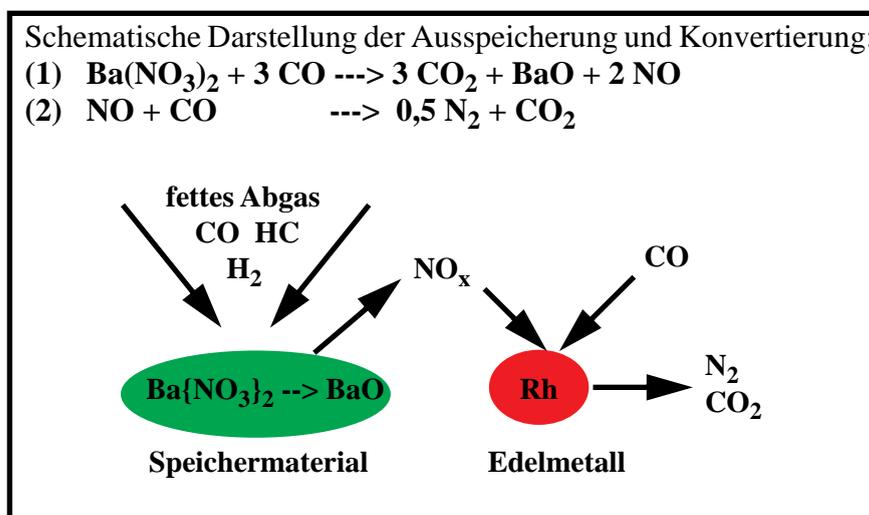


Abbildung 3.10: NO-Ausspeicherung

### 3.2.2 Partikelfilter

Unter Partikelfilter versteht man im allgemeinen regenerierbare Rußfilter, bei denen durch Diffusions- und Adsorptionsvorgänge der Ruß zunächst eingespeichert und später in der Regenerationsphase bei erhöhter Temperatur (> 600°C) abgebrannt wird (**Rußabbrennfilter**)

Es können keramische Monolithe, Fasergestricke, Garn, Sintermetallfilter und Stahlwolle eingesetzt werden. Die Regeneration erfolgt durch deutliche Anhebung der Temperatur z.B. durch einen vorgeschalteten Brennstoff-Brenner, durch elektrische Heizung des Filterelements oder durch Anhebung der Abgastemperatur durch motorische Maßnahmen.

Thermische Ermüdung und Verstopfung durch Asche sind zur Zeit Probleme, die lebensdauerbegrenzend für den Filter sind.

**CRT-Systeme** (Continuously Regenerating Trap) vermeiden durch kontinuierli-

che Regeneration Temperaturspitzen und erhöhen somit die Lebensdauer der Filtereinheit.



Abbildung 3.11: HJS Modulares CRT-System

Das von Johnson Matthey entwickelte System erreichte in Feldversuchen im Nfz-Einsatz auch nach 600.000 km bis zu 90 % Partikelminderung [11].

Dem eigentlichen Filter ist ein Oxidationskatalysator vorgeschaltet, der die Abgaskomponenten HC, CO und NO oxidiert. Dabei entsteht unter anderem NO<sub>2</sub>, das sich im Filter mit dem dort eingelagerten Kohlenstoff C verbindet und ihn, bei deutlich geringerer Temperatur als mit Sauerstoff, kontinuierlich zu CO<sub>2</sub> verbrennt.

Grundlegend für die Funktion des CRT-Systems ist der Einsatz von schwefelarmen Kraftstoff ( $S < 10$  ppm), weil die NO<sub>2</sub>-Bildung durch Schwefel behindert wird. Außerdem führt Sulfatbildung zur irreversiblen Blockierung der Filteroberfläche.

Aktuelle Untersuchungen beschäftigen sich mit der Kombination aus Dieselpartikelfilter (DPF) und SCR-Katalysator. Dabei kann auf dem keramischen Filtermonolithen eine zusätzliche SCR-Beschichtung aufgebracht werden und somit sowohl eine Stickoxidreduktion als auch eine Partikelminderung erzielt werden.

Der erste sich bei Peugeot im PKW-Serieneinsatz befindliche Diesel-Rußfilter besteht aus Siliziumkarbid. Um ein Zusetzen des Filters zu verhindern, verbrennt der **FAP** (Filtre à particules) den Ruß durchschnittlich alle 700 Kilometer.

Die Abgastemperatur wird zur Regeneration durch Nacheinspritzung auf 450 °C erhöht. Der dem Filter vorgeschaltete Oxidationskatalysator trägt durch HC-Oxidation zu einer weiteren Anhebung der Temperatur bei. Zusätzlich wird die Verbrennungstemperatur der Partikel durch Zugabe des Additivs Eolys, eine Verbindung auf Cerinbasis, abgesenkt.

Der im Fahrzeug eingesetzte Additiv-Tank fasst fünf Liter und reicht für 80.000 Kilometer. Im Rahmen der Inspektion werden die Filter ausgetauscht und der Additivtank nachgefüllt. Die eingesammelten Filter werden zentral gereinigt und können dann wiederverwendet werden.

Nachfolgende Abbildung 3.12 zeigt das FAP-System.

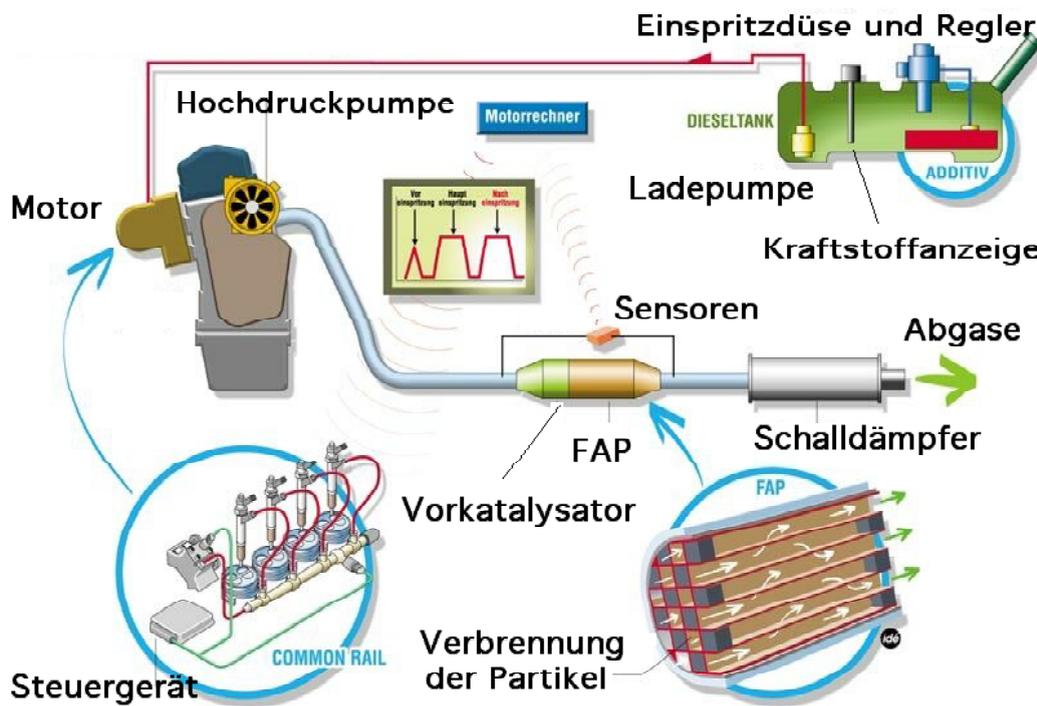


Abbildung 3.12: Peugeot FAP-System [12]

### 3.3 Katalysatoralterung

Unter Katalysatoralterung versteht man die Abnahme der Aktivität und/oder der Selektivität des Katalysators mit der Zeit [27].

Als Arten der Katalysatoralterung unterscheidet man die thermische, die chemische und die mechanische Alterung. Die Verkokung (Kohlenstoffeinlagerung) bewirkt eine zusätzliche Verringerung der Katalysatorleistung.

Die Verringerung der katalytischen Oberfläche wird vornehmlich durch Sintervorgänge (thermisch), Vergiftung (chemisch) und Verkokung hervorgerufen. Die mechanische Schädigung (Thermo-Schock, Trägerbruch) spielt im typischen Fahrzeugeinsatz eine eher untergeordnete Rolle.

In Abbildung 3.13 sind die einzelnen Arten der Katalysatordeaktivierung dargestellt.

- A) Verkokung: Anlagern von Kohlenstoff an die Trägeroberfläche und das Zusetzen der aktiven Komponenten.
- B) Vergiftung: Chemisorption von Verunreinigungen wie z.B. Schwefel, Blei, Phosphor, Zink, Kalzium und Magnesium auf den aktiven Zentren.
- C) Sintern: Wachstum der aktiven Edelmetallpartikel.
- D) Sintern und Verschieben des Washcoats, Einlagerung der Beschichtungskom-

ponenten.

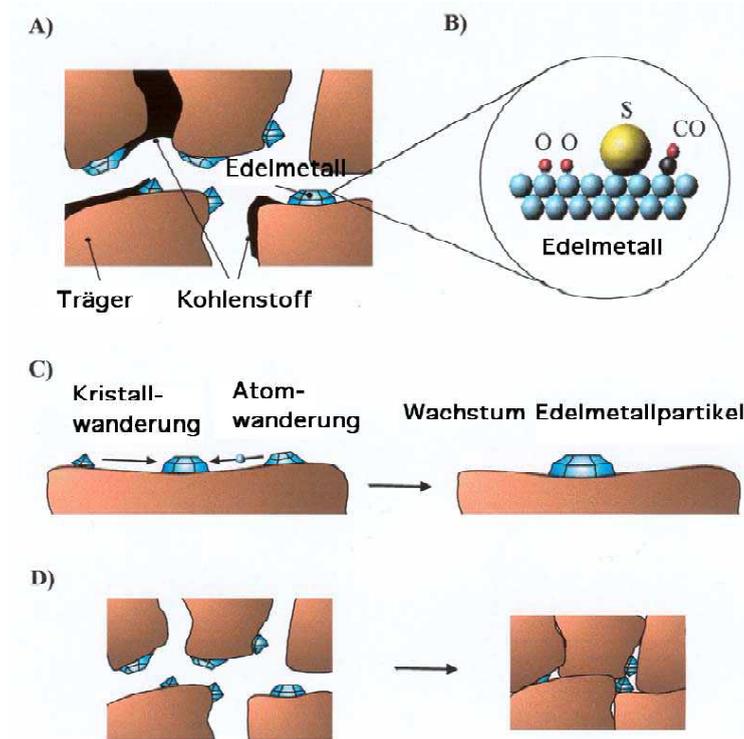


Abbildung 3.13: Deaktivierungsmechanismen am Katalysator [27]

### 3.4 Stoffaustausch im Katalysator

Unter Standardbetriebsbedingungen ist die katalytische Reaktion im hinteren Katalysatorabschnitt limitiert durch den äußeren Stoffaustausch in der Grenzschicht zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche. Eine Beschreibung erfolgt im Allgemeinen mit dem Stoffaustauschkoeffizienten  $\beta$  [m/s], [48].

$$\beta = \frac{D_{12} \cdot Sh}{d_h} \quad \text{Gleichung 3.8}$$

mit:

$$Sh = a \cdot Re^m \cdot Sc^n \quad \text{Gleichung 3.9}$$

Sh = Sherwood-Zahl [-]

$D_{12}$  = Binärer Diffusionskoeffizient [ $m^2/s$ ]

Re = Reynolds-Zahl [-] (Formel siehe S. 29)

Sc = Schmidt-Zahl [-] (Formel siehe S. 29)

$d_h$  = Hydraulischer Kanaldurchmesser [m]

a, m, n = Variablen

Es zeigt sich die direkte Abhängigkeit der Stoffaustauschrate von der Strömungsgeschwindigkeit im Kanal, beschrieben durch die Reynoldszahl, und der charakteristischen Kanalgröße, beschrieben durch den hydraulischen Durchmesser.

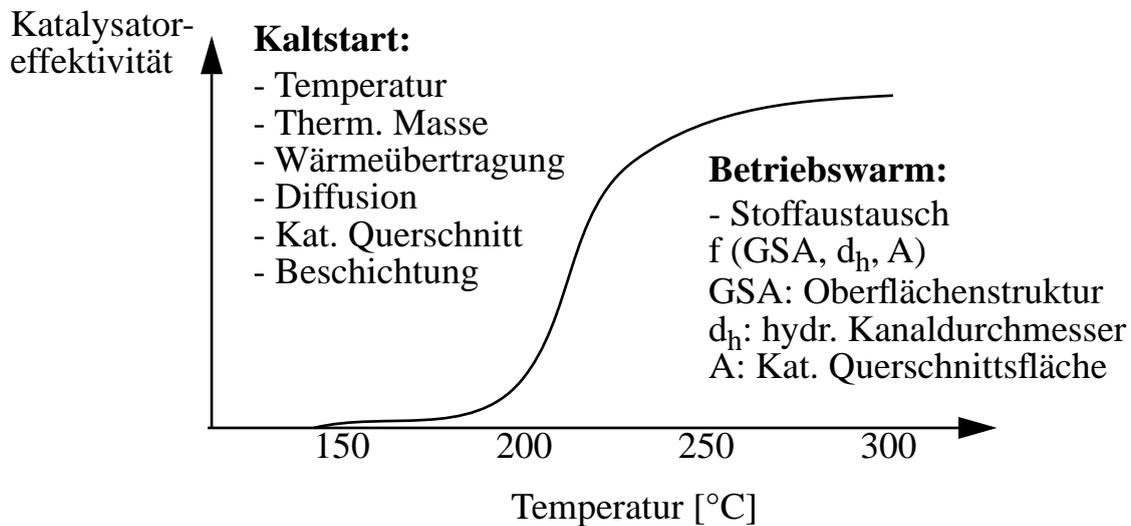


Abbildung 3.14: Einflußgrößen auf die Katalysatoreffektivität [48]

### 3.4.1 Einflüsse von Trägerstrukturen auf die Stoffaustauschrate

Eine Erhöhung der Stoffaustauschrate, wie sie zum Beispiel durch den Einsatz von im Strömungskanal platzierten Strukturen hervorgerufen wird, führt zu einer nachweisbaren Steigerung der Katalysatoreffektivität.

Die Beschreibung dieses Effekts kann über den linearen kinetischen Ansatz für die Stoffübertragung erfolgen [50]:

$$\dot{n}'_i = \beta \cdot (c_i - \tilde{c}_i) \quad \text{Gleichung 3.10}$$

$\dot{n}'_i$  auf die äußere Kornoberfläche bezogener Stoffmengenstrom der Komponente  $i$  [mol/(m<sup>2</sup>s)]

$c_i$  Konzentration der Komponente  $i$  im Kern der Gasphase [mol/m<sup>3</sup>]

$\tilde{c}_i$  Konzentration der Komponente  $i$  an der Katalysatoroberfläche [mol/m<sup>3</sup>]

Für die infolge der chemischen Reaktion umgesetzte Stoffmenge pro Zeiteinheit der Komponente  $i$  bezogen auf die äußere Kornoberfläche gilt:

$$r'_i = -\left(\frac{1}{F_{geo}} \cdot \frac{dn_i}{dt}\right) = \frac{m_K}{F_{geo}} \cdot (k_{m12} + k_{m13}) \cdot c_i \quad \text{Gleichung 3.11}$$

- $r'_i$  auf die äußere Kornoberfläche bezogene Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung der Komponente i [mol/m<sup>2</sup>s]
- $F_{geo}$  äußere geometrische Kornoberfläche [m<sup>2</sup>]
- $m_K$  Masse eines Katalysatorkorns [g]
- $k_{mij}$  massenbezogene Geschwindigkeitskonstante [m<sup>3</sup>/gs]

Nach der Filmtheorie erfolgt der Stofftransport durch molekulare Diffusion senkrecht zur Phasengrenzfläche (Katalysatoroberfläche). Die Stoffmenge, die durch die Grenzschicht diffundiert, wird dabei vereinfachend auch als Reaktionsmenge angesehen. Bei hohen Temperaturen ist die Filmdiffusion geschwindigkeitsbestimmend, während die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der geringen Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nur noch schwach zunimmt [54].

Die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung der Komponente i ist im stationären Zustand gleich der Geschwindigkeit des Transportes der Komponente i aus der Gasphase durch die Grenzschicht an die Oberfläche des Katalysators [52]. Somit ergibt sich:

$$r'_i = n'_i \quad \text{Gleichung 3.12}$$

$$\frac{m_K}{F_{geo}} \cdot (k_{m12} + k_{m13}) \cdot c_i = \beta \cdot (c_i - \tilde{c}_i) \quad \text{Gleichung 3.13}$$

Durch Umformung von Gleichung 3.13 kann das Verhältnis von treibendem Konzentrationsgefälle zur Gasphasenkonzentration folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{(c_i - \tilde{c}_i)}{c_i} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{m_K}{F_{geo}} \cdot (k_{m12} + k_{m13}) \quad \text{Gleichung 3.14}$$

$$\frac{\Delta c_i}{c_i} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{m_K}{F_{geo}} \cdot k'_m \quad \text{Gleichung 3.15}$$

Mit der allgemeinen Gasgleichung und der Definition der pro Flächen- und Zeiteinheit umgesetzten Stoffmenge nach Schlünder kann Gleichung 3.15 zur Berechnung auch in nachstehender Weise umformuliert werden [51]:

$$\frac{\Delta c_i}{c_i} = \frac{1}{\beta \cdot c_i \cdot F_{geo}} \cdot \frac{p_N \cdot \dot{V}_N}{R \cdot T_N} \cdot (x_{i, \text{ein}} - x_{i, \text{aus}}) \quad \text{Gleichung 3.16}$$

- $p_N$  Normdruck, 1013 hPa  
 $\dot{V}_N$  Normvolumenstrom,  $2,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$   
 $R$  Allgemeine Gaskonstante  $8,314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$   
 $T_N$  Normtemperatur 273,15 K  
 $x_i$  Molenbruch der Komponente  $i$

Mit Hilfe der Gleichung 3.15 soll die durch die LS-Strukturen erzielte Steigerung der Katalysatoreffektivität verdeutlicht werden.

Betrachtet man einen nicht-strukturierten Kanal mit laminarer Abgasströmung, dann befindet sich die höchste Schadstoffkonzentration in Wandmitte. In Richtung der Kanalwand und somit der katalytischen Oberfläche nehmen sowohl die Emissionskonzentration als auch die Strömungsgeschwindigkeit ab.

Stellt man Gleichung 3.15 nach  $\beta$  um und faßt man die Katalysator Kenngrößen  $m_K$  und  $F_{\text{geo}}$ , sowie die Geschwindigkeitskonstante  $k'_m$  zu einem Faktor  $F_{\text{Kat}}$  zusammen, so erhält man den Ausdruck:

$$\beta = \frac{c_i}{\Delta c_i} \cdot F_{\text{Kat}} \quad \text{Gleichung 3.17}$$

Ein Annäherung der Schadstoffkonzentration an der Katalysatorwand und der Kanalmitte bewirkt somit eine Erhöhung des Stoffaustauschkoeffizienten  $\beta$ , der als Kenngröße für die Güte des Stofftransports gilt. Durch die LS-Struktur wird die katalytische Wand in die Kanalmitte mit hoher Emissionskonzentration „eingeschoben“. Weiterhin entstehen an den schaufelförmigen Strukturen turbulenzartige Einlaufeffekte, die zu einem erhöhten Schadstofftransport zu den umliegenden Kanalwänden führen.

Das Potential der Effektivitätssteigerung durch erhöhten Stoffaustausch zeigt Abbildung 3.15.

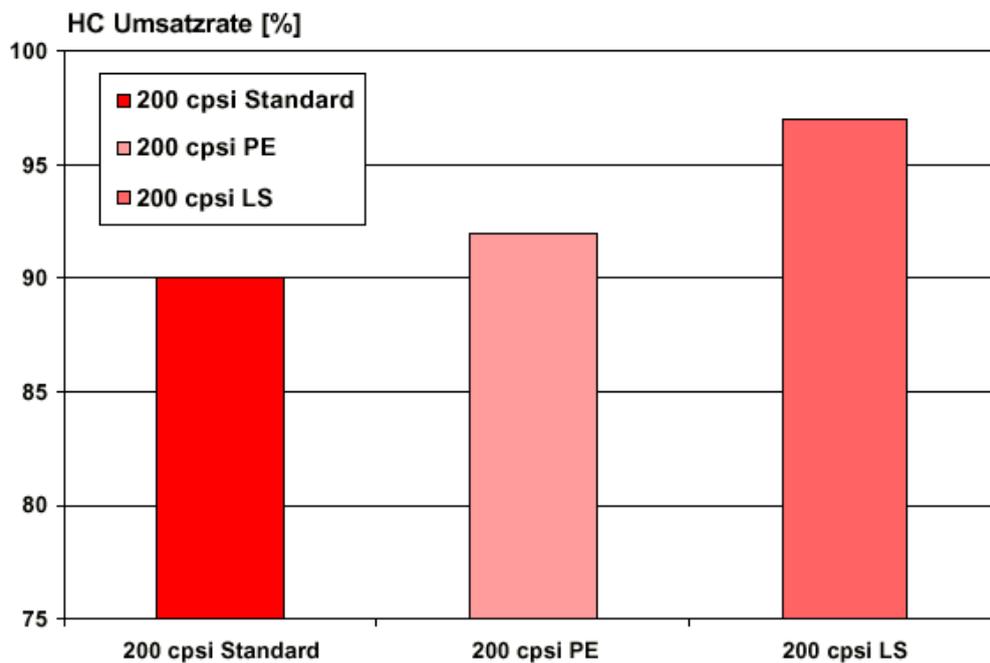


Abbildung 3.15: Vergleich der HC-Umsatzrate: Standardträger, PE-, LS-Kat [47]

Dargestellt ist die HC-Umsatzrate eines „Standard“-Katalysators mit 200 cpsi im Vergleich zu gleichvolumigen PE- bzw. LS-Katalysatoren, jeweils auch mit 200 cpsi. Es handelt sich dabei um Versuche der Fa. Emitec mit Synthesegas an einem Reaktor [47]. Mit dem LS-Katalysator konnte eine ca. 7-prozentige Umsatzsteigerung (absolut) im Vergleich zu einem „Standard“-Träger erzielt werden.

### 3.4.2 Einfluss der Zelldichte auf die Stoffaustauschrate

Neben dem Einsatz von Trägerstrukturen führt auch die Erhöhung der Zelldichte bei ausgebildeter laminarer Strömung zu einer Steigerung des Stoffaustauschkoeffizienten. Betrachtungen der Fa. Emitec beziffern die Steigerung im Bereich des Faktors 2 [49].

Der Einfluss der Zelldichte soll nachfolgend am Beispiel zweier Katalysatoren mit den Zelldichten  $i$  cpsi und  $j$  cpsi über die Definition des Stoffaustauschkoeffizienten  $\beta$  verdeutlicht werden. Für  $\beta$  gilt gemäß Gleichung 3.8:

$$\beta = \frac{D_{12} \cdot Sh}{d_h} \quad \text{Gleichung 3.18}$$

Der binäre Diffusionskoeffizient  $D_{12}$  kann bei niedrigen Drücken (0,1 bis 10 bar) mit einer von Fuller, Scheffler und Giddings angegebenen Gleichung bestimmt werden [52], [53]. Die Berechnung erfolgt über den Druck, die Temperatur und die Stoffgrößen der Reaktionskomponenten (Molekulargewicht und Diffusionsvolumen). Für die folgenden Betrachtungen soll der Diffusionskoeffizient als

Konstante angesehen werden, da zur Vereinfachung sowohl Druck als auch Temperatur im Katalysator konstant gehalten werden.

Für den hydraulischen Kanaldurchmesser  $d_h$  gilt:

$$d_h = 4 \cdot \frac{A}{U} \quad \text{Gleichung 3.19}$$

Dabei ist A die Kanalquerschnittsfläche und U der benetzte Umfang. Zur Vereinfachung wird nachfolgend von einem vollständig „benetzten“ Umfang eines Kanals mit quadratischem Querschnitt und einer Kantenlänge  $x_i$  ausgegangen ( $A = x^2$  und  $U = 4x$ ).

Bei laminarer Strömung berechnet sich die Sherwood-Zahl nach folgender Gleichung [50]:

$$Sh_{lam} = 0,664 \cdot \sqrt[3]{Sc} \cdot \sqrt{Re} \quad \text{Gleichung 3.20}$$

Die Berechnung der Schmidt-Zahl Sc erfolgt über den Quotienten aus kinematischer Viskosität  $\nu$  des Fluids und des Diffusionskoeffizienten  $D_{12}$ .

$$Sc = \frac{\nu}{D_{12}} \quad \text{Gleichung 3.21}$$

Die kinematische Viskosität kann im betrachteten Beispiel der Zelldichtenerhöhung ebenfalls als Konstante angesehen werden. Somit wird auch die Schmidt-Zahl konstant gehalten.

Die Reynolds-Zahl Re berechnet sich aus der Strömungsgeschwindigkeit  $v$ , dem hydraulischen Kanaldurchmesser  $d_h$  und der kinematischen Viskosität  $\nu$ :

$$Re = \frac{v \cdot d_h}{\nu} \quad \text{Gleichung 3.22}$$

Mit der Annahme, daß die beiden zu vergleichenden Katalysatoren mit den Zelldichten i und j den gleichen Strömungswiderstand besitzen, werden die Strömungsgeschwindigkeiten gleich gesetzt ( $v_i = v_j = v$ ).

Setzt man die Reynolds-Zahlen der Katalysatoren ins Verhältnis, ergibt sich:

$$\frac{Re_i}{Re_j} = \frac{d_{hi}}{d_{hj}} \quad \text{Gleichung 3.23}$$

Für  $\beta_i$  zu  $\beta_j$  gilt nach Einsetzen und Kürzen:

$$\frac{\beta_i}{\beta_j} = \frac{\sqrt{Re_i}}{\sqrt{Re_j}} \cdot \frac{d_{hj}}{d_{hi}} \quad \text{Gleichung 3.24}$$

Mit Hilfe der Gleichung 3.23 und Gleichung 3.24 lassen sich jetzt leicht Aussagen über die Erhöhung des Stoffaustauschkoeffizienten treffen, wenn die Zelldichte erhöht wird.

Als konkretes Beispiel soll die Erhöhung der Zelldichte mit quadratischem Kanalquerschnitt und Kantenlänge  $x$  von 200 cpsi auf 800 cpsi beschrieben werden. Die hydraulischen Durchmesser ergeben sich zu:

$$d_{h200} = x_{200} = x \quad \text{Gleichung 3.25}$$

$$d_{h800} = 0,5 \cdot x \quad \text{Gleichung 3.26}$$

Mit Berücksichtigung von Gleichung 3.23 gilt:

$$\frac{\beta_i}{\beta_j} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{0,5 \cdot x}} = \sqrt{\frac{1}{2}} = 0,707 \quad \text{Gleichung 3.27}$$

Eine Vervierfachung der Zelldichte führt im gezeigten Beispiel somit zu einer Erhöhung des Stoffaustauschkoeffizienten um den Faktor 1,41.

### 3.4.3 Einfluss der Strömungsart auf die Stoffaustauschrate

Die Fa. Emitec bezifferte die Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten  $\beta$  um den Faktor 2 durch Erhöhung der Zelldichte bei ausgebildeter laminarer Strömung. In Kapitel 3.4.2 konnte gezeigt werden, daß bereits für eine Steigerung des Stoffaustauschkoeffizienten um den Faktor 1,4 eine Vervierfachung der Zelldichte benötigt wird. Eine beliebige Erhöhung der Zelldichte kommt unter anderem durch den damit verbundenen Gegendruckanstieg des Katalysators nicht in Frage.

Um dennoch die Stoffaustauschrate deutlich zu steigern und damit über die verbesserte Katalysatoreffektivität das Katalysatorvolumen entscheidend zu reduzieren, wurden Untersuchungen mit turbulenten Kanalströmungen durchgeführt [47].

Die Berechnung des Stoffaustauschkoeffizienten  $\beta$  erfolgt für eine laminare Strömung ( $Re < 2320$ , für Rohre mit Kreisquerschnitt) über Gleichung 3.18 und Gleichung 3.20. Für den Fall der turbulenten Strömung gilt für die Sherwood-Zahl folgender Ausdruck:

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 \cdot Sc \cdot Re^{4/5}}{1 + 2,44 \cdot (Sc^{2/3} - 1) \cdot Re^{-1/10}} \quad \text{Gleichung 3.28}$$

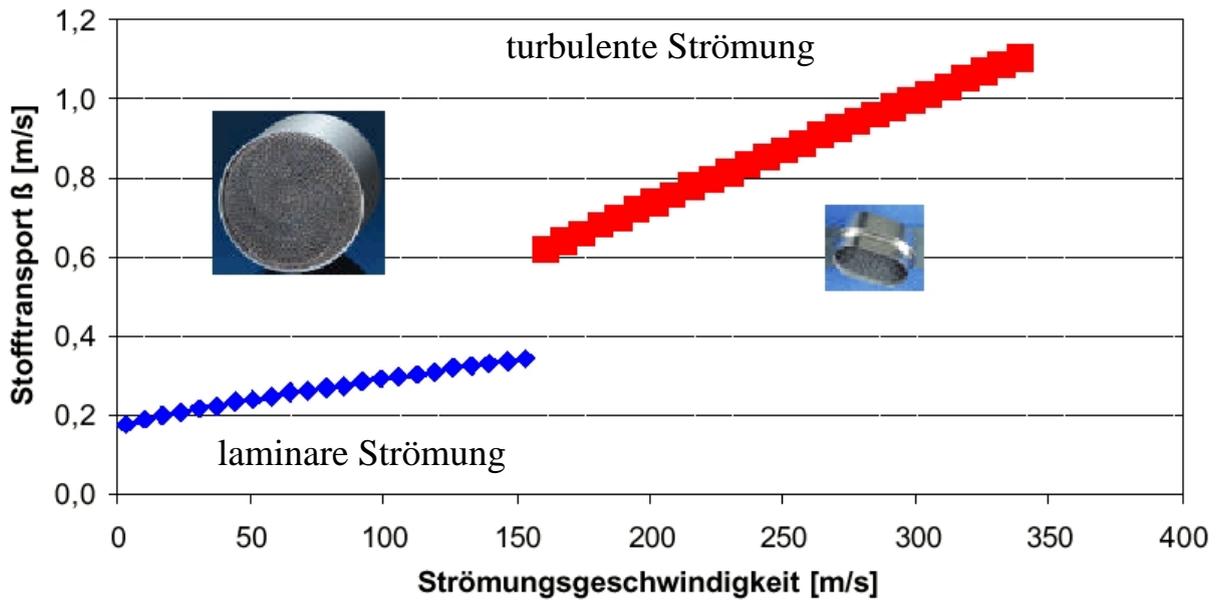


Abbildung 3.16: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Stofftransport [47]

Betrachtet man die im PKW-Einsatz gängigen Katalysatorträger im Durchmesserbereich von ca. 90 mm bis 150 mm, dann ergibt sich bei üblichen Abgasmassenstromwerten eine fast ausschließlich laminare Abgasströmung.

Der Einsatz von Vorturboladerkatalysatoren, die aufgrund der Bauraumbeschränkungen nur einen Durchmesser von 25 mm bis 40 mm erlauben, führt dagegen zu einer turbulenten Strömung. Trotz der sehr kleinen Volumen können durch die Effektivitätssteigerung beachtliche Konvertierungsraten erzielt werden. In nachfolgender Abbildung ist der volumenabhängige Wirkungsgrad von Vorturboladerkatalysatoren (PTC Pre Turbine Catalyst) im Vergleich zu einem motor-nahen Standardkatalysator dargestellt.

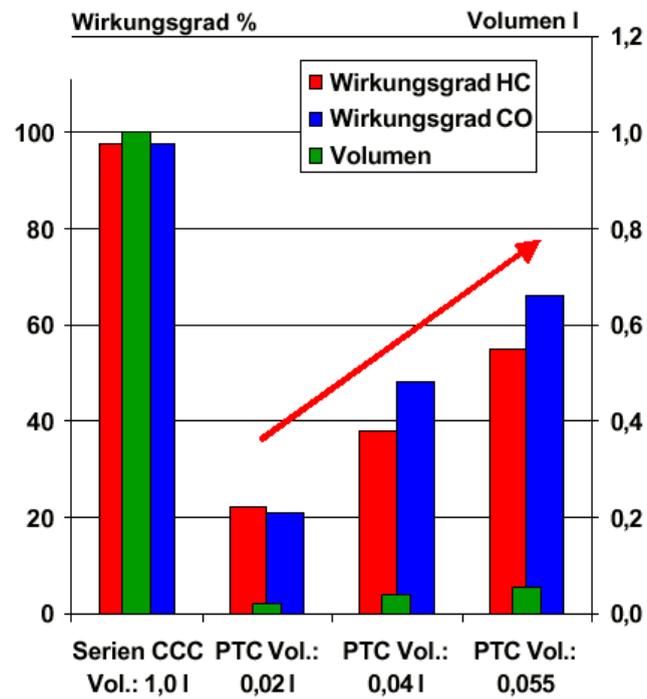


Abbildung 3.17: Volumenabhängiger Wirkungsgrad bei turbulenter Strömung im Vergleich zu einem Serien-Katalysator [47]

## 4. Selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff

Unter selektiver katalytischer Reduktion versteht man die gezielte Minderung einer Schadstoffkomponente im Abgas mit Hilfe eines geeigneten Reduktionsmittels.

Der Sauerstoffüberschuss im dieselmotorischen Abgas verlangt nach der gezielten Minderung der Stickoxide  $\text{NO}_x$ . Diese Stickoxidreduktion kann am SCR-Katalysator durch die Einbringung von Ammoniak verwirklicht werden. Da Ammoniak selbst als Gefahrstoff eingestuft ist, erscheint der mobile Einsatz von Ammoniak als Reduktionsmittel fraglich.

Eine Alternative zum Mitführen eines Ammoniakvorrats besteht in der on-board Generierung von  $\text{NH}_3$  aus einem geeigneten Trägerstoff. Dabei kommen u.a. Ammoniumcarbamat und Harnstoff  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  in Frage.

In Kraftwerken können Stickoxidkonvertierungsraten bis über 99 % durch Einbringung von Harnstoffwasserlösung (HWL) erzielt werden. Der Einsatz im Nutzfahrzeugbereich wurde 2001 beschlossen, eine Adaption in den PKW-Bereich erscheint durchaus möglich. Etwaige Nachteile der flüssigen Harnstofflösung, wie der Gefrierpunkt bei  $-11\text{ °C}$  bei 32,5 prozentiger Lösung und das relativ große Vorratsvolumen stellen aber, zusätzlich zu der ohnehin aufwendigen Dosiertechnik, weitere Ansprüche an die Fahrzeughersteller, wie z.B. das Beheizen des Vorratsbehälters oder das Zumischen eines Additivs.

Der Bedarf an Harnstofflösung im Nutzfahrzeugbereich wird für den europäischen Markt auf ca. 300 Mio. t pro Jahr geschätzt, bei einem Literpreis der unter dem Dieselpreis liegen soll [30].

Wenn die Frage der Förderung, Dosierung und Aufbereitung zuverlässig gelöst werden kann, dann steht mit dem Einsatz von trockenem Harnstoff eine sehr vielversprechende Alternative bereit, mit der eine auf die üblichen Inspektionsintervalle angepasste Harnstoffbevorratung durchaus realisierbar erscheint. Dies könnte sehr hohen Einfluss auf eine spätere Kundenakzeptanz nehmen, da das System somit quasi vom Fahrzeughalter unbemerkt arbeiten kann und keinen zusätzlichen Wartungsbedarf (Nachfüllen des Harnstofftanks) erfordert.

Harnstoff selbst wird in der chemischen Industrie großtechnisch in Pelletform zur Verwendung als Düngemittel, als Auftausalz oder als Eiweißlieferant für tierische Futtermittel hergestellt, gilt als toxikologisch unbedenklich und ist kostengünstig. Die Harnstofflösung lässt sich problemlos herstellen. Auch der Einsatz von trockenem Harnstoff in Pellet- oder Pulverform erfordert für den Einsatz als Reduktionsmittel keine zusätzliche Behandlung oder Aufbereitung.

## 4.1 Chemismus der selektiven katalytischen Reduktion

Die Harnstoffzerersetzung zu Ammoniak gliedert sich in zwei Stufen.

Während der **Thermolyse** entstehen Ammoniak  $NH_3$  und Isocyan Säure  $HNCO$ :



In Anwesenheit von Wasserdampf erfolgt in der **Hydrolyse** die Bildung von Ammoniak und Kohlendioxid aus  $HNCO$ :



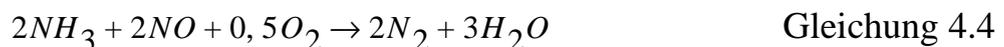
Diese Hydrolysereaktion läuft relativ langsam ab, kann aber durch den Einsatz eines Hydrolysekatalysators beschleunigt werden. Somit wird bei Temperaturen über 200 °C und einer ausreichenden Verweilzeit eine gleichzeitig ablaufende **Thermohydrolyse** möglich [13]:



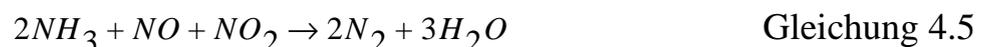
Untersuchungen von Porten et al. haben gezeigt, dass die Hydrolysefunktion bei PKW-typischen Raumgeschwindigkeiten auch vom SCR-Katalysator übernommen wird und somit auf den Hydrolysekatalysator verzichtet werden kann [15]. Dies ist gerade bzgl. der Bauraumeinsparung im PKW-Einsatz von besonderer Bedeutung.

Die beiden prinzipiell möglichen Wege zur Stickoxidreduzierung mit  $NH_3$  sind die **direkte Reduktion** und die **Reduktion nach Oxidation** [16].

Die direkte Reduktion läuft an Titandioxid-getragenen Wolframoxid/Vanadiumoxid-Beschichtungen ab:

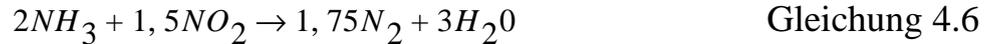


Durch Vorschalten eines Platinkatalysators (Oxidationskatalysator) kann ein Teil des Stickstoffmonoxids zu  $NO_2$  oxidiert werden, das entstehende  $NO/NO_2$ -Gemisch übertrifft die Reaktivität des Sauerstoffs so deutlich, dass die Reduktion am SCR-Katalysator um das 4 bis 10-fache beschleunigt wird [16].



Entscheidend für die Reduktionsaktivität ist dabei der entstehende  $NO_2$ -Anteil, der bis ca. 50 % zu einer Verbesserung führt. Höhere  $NO_2$ -Anteile bewirken dagegen wieder einen Umsatzrückgang. So findet bei einem  $NO_2$ -Anteil von 75 %

bereits ein merklicher Umsatzrückgang, in Verbindung mit einem erhöhten Reduktionsmittelbedarf statt [16], [41]:



## 4.2 SCR-Abgasanlage

Die SCR-Abgasanlage setzt sich für den PKW-Bereich aus einem motornahen Vorkatalysator (V), der Reduktionsmitteleinbringestelle und dem SCR-Katalysator zusammen. Gegebenenfalls wird, um Reduktionsmittelschlupf zu verhindern, ein zusätzlicher Ammoniaksperrkatalysator (Oxidationskatalysator) dem SCR-Katalysator nachgeschaltet. Auf den Harnstoffzersetzungskatalysator kann, wie zuvor beschrieben, beim PKW-Einsatz verzichtet werden.

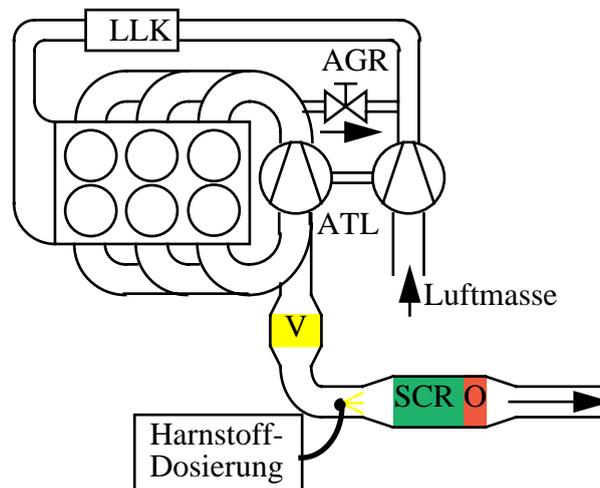


Abbildung 4.1: Prüfstandsanordnung der SCR-Anlage

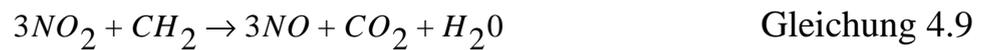
### 4.2.1 Vorkatalysator

Die Aufgaben des Vorkatalysators sind die Oxidation von HC, sowie CO und die Erzeugung des reaktiven NO/NO<sub>2</sub>-Gemischs. Es handelt sich somit um einen Oxidationskatalysator, der entsprechend dem Einsatzzweck mit bis zu 130 g/ft<sup>3</sup> Platin beschichtet ist. Diese hohe Beladung garantiert einerseits die Erzeugung ausreichender NO<sub>2</sub>-Anteile bei relativ geringem Katalysatorvolumen und andererseits die fast vollständige Umsetzung der Abgaskomponenten HC und CO schon bei 200°C.

Die möglichst motornahe Positionierung garantiert ein schnelles Aufheizen des Katalysators und somit ein frühes Erreichen der Anspringtemperatur. Dies ist von großer Bedeutung für die Gesamtperformance des Systems, da gerade bei tiefen Temperaturen die NO<sub>2</sub>-Bildung durch die Anwesenheit von HC und CO zusätz-

lich verringert wird. Ebenso wird bereits vorliegendes (motorisches)  $\text{NO}_2$  durch CO zu NO reduziert. Dieser Effekt ist bei höheren Temperaturen kaum noch feststellbar [17].

Die Reduktion von  $\text{NO}_2$  zu NO durch die Anwesenheit von CO und HC verläuft nach folgendem Schema:



Durch die  $\text{NO}_2$ -Bildung am Vorkatalysator kann die Niedertemperaturaktivität und damit die Stickoxidkonvertierungsrate der SCR-Anlage deutlich gesteigert werden, weil aufgrund der um den Faktor 1,75 niedrigeren Bindungsenergie des Stickstoffdioxids im Vergleich zu NO weniger Energie zur Konvertierung bereitgestellt werden muss [18].



Der generierte  $\text{NO}_2$ -Anteil beträgt dabei idealerweise 50 % [17]. So zeigten Laboruntersuchungen von Weisweiler et al., dass zwischen 150 und 300 °C eine Erhöhung bis 50 %  $\text{NO}_2$ -Anteil zu deutlichen Umsatzsteigerungen führen, während sich höhere Anteile negativ auf die Konvertierung auswirken. Über 300 °C wurde ein Umsatzrückgang von 1,0 bei 50 %  $\text{NO}_2$  auf etwa 0,8 bei 100 %  $\text{NO}_2$  registriert. Zusätzlich führen zu hohe  $\text{NO}_2$ -Anteile zu einem Reduktionsmittelmehrverbrauch (siehe auch Gleichung 4.6 und Gleichung 4.7).

#### 4.2.2 Harnstoffzersetzungskatalysator

Die Aufgabe des Harnstoffkatalysators besteht in der Thermolyse und der Hydrolyse des Harnstoffs zu  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  gemäss der Gleichung 4.1 und der Gleichung 4.2.

Um eine bessere Gleichverteilung des entstehenden Ammoniaks über den Querschnitt zu gewährleisten kann der H-Katalysator mit einer Mischerstruktur versehen werden.

Die im PKW-Einsatz im Vergleich zu Nutzfahrzeuganwendungenvorherrschenden relativ niedrigen Raumgeschwindigkeiten erlauben den Verzicht auf den Harnstoffkatalysator, dessen Aufgaben entsprechend vom SCR-Katalysator übernommen werden.

### 4.2.3 SCR-Katalysator

Am SCR-Katalysator findet die Stickoxidreduktion entsprechend der Gleichung 4.3 bis Gleichung 4.6 statt.

Die Beschichtung besteht üblicherweise aus  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ . Die besten Konvertierungsraten im Stationäreinsatz werden mit dieser Beschichtung in einem Temperaturbereich von 300 bis 400 °C erzielt [35]. Dabei folgt die Reduktionsreaktion zwischen dem chemisorbierten  $\text{NH}_3$  und dem zu reduzierenden NO einem Elay-Rideal-Mechanismus [42], [43]. Zunächst wird dabei das Reduktionsmittel am Vanadium adsorbiert und erst durch das Auftreffen von NO entsteht ein aktivierter Komplex. Die Reoxidation der reduzierten V=O-Spezies nach der Abspaltung von  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt durch den Restsauerstoff des Abgases oder (schneller) durch  $\text{NO}_2$ .

Am Paul Scherrer Institut wurde ein starker Einfluss des Vanadiumgehalts auf die thermische Stabilität des SCR-Katalysators nachgewiesen. So zeigte eine Versuchsreihe mit 3 Gew.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  einen sehr deutlichen Rückgang der De $\text{NO}_x$ -Rate während der thermischen Katalysatoralterung (bis 650 °C). Dagegen konnte mit einem 1 bis 2 Gew.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  - Anteil eine Zunahme der  $\text{NO}_x$ -Konvertierung realisiert werden [35].

Wie neue Untersuchungen belegen, kann die Tieftemperaturaktivität der SCR-Katalysatoren durch eine auf Übergangsmetallionen basierende vanadiumfreie Beschichtung weiter gesteigert werden [19]. Auch die durch Phasenumwandlung des  $\text{TiO}_2$  oberhalb von 700 °C hervorgerufene Oberflächenverkleinerung und damit irreversible Schädigung des Katalysators wurde durch die neue Beschichtung umgangen.

### 4.2.4 Ammoniaksperrkatalysator

Bei dem Ammoniaksperrkatalysator handelt es sich um einen Oxidationskatalysator, der ein Austreten von überschüssigem Reduktionsmittel aus der Abgasanlage verhindern soll. Dieser sogenannte Reduktionsmittelschlupf ( $\text{NH}_3$ ) kann bei Überdosierung und bei plötzlich auftretenden Temperatur- / Lastsprüngen bei voller SCR-Katalysatorbeladung auftreten. Untersuchungen dazu zeigten, dass eine Verringerung des  $\text{WO}_3$ -Gehalts im SCR-Katalysator zu einem ansteigenden Reduktionsmittelschlupf bereits bei niedrigen Konvertierungsraten führen kann, wobei keine Auswirkungen auf die maximale NO-Konvertierung nachgewiesen werden konnten [36].

Als Aktivkomponente kommt wie beim Vorkatalysator Platin zum Einsatz, das auch im Tieftemperaturbereich hohe  $\text{NH}_3$ -Umsätze garantiert. Es können allerdings Nebenprodukte wie NO,  $\text{NO}_2$  und Lachgas  $\text{N}_2\text{O}$  entstehen.

Erwünschte Reaktionswege der  $\text{NH}_3$ -Umsetzung am Sperrkatalysator:



Mögliche Lachgasbildung am Sperrkatalysator:



#### 4.2.5 Reduktionsmitteleinbringung

Die Reduktionsmitteleinbringung erfolgt unmittelbar vor dem SCR-Katalysator (bzw. vor dem H-Katalysator). Das im Rahmen dieser Untersuchungen eingesetzte System aus Komponenten der Harnstoffdosiereinrichtung der Robert Bosch GmbH besteht aus einer Förderpumpe für die Harnstofflösung (38 %), einem mechanischen Druckhalteventil und einem elektromagnetischen Einspritzventil, das in einer Mischkammer mit Druckluftversorgung montiert ist. Eine mit radialen Bohrungen versehene Düse am Ende des Dosierröhrchens garantiert in Verbindung mit dem vor den Katalysator montierten Diffusor eine gute Verteilung des Reduktionsmittels über den Querschnitt [20].

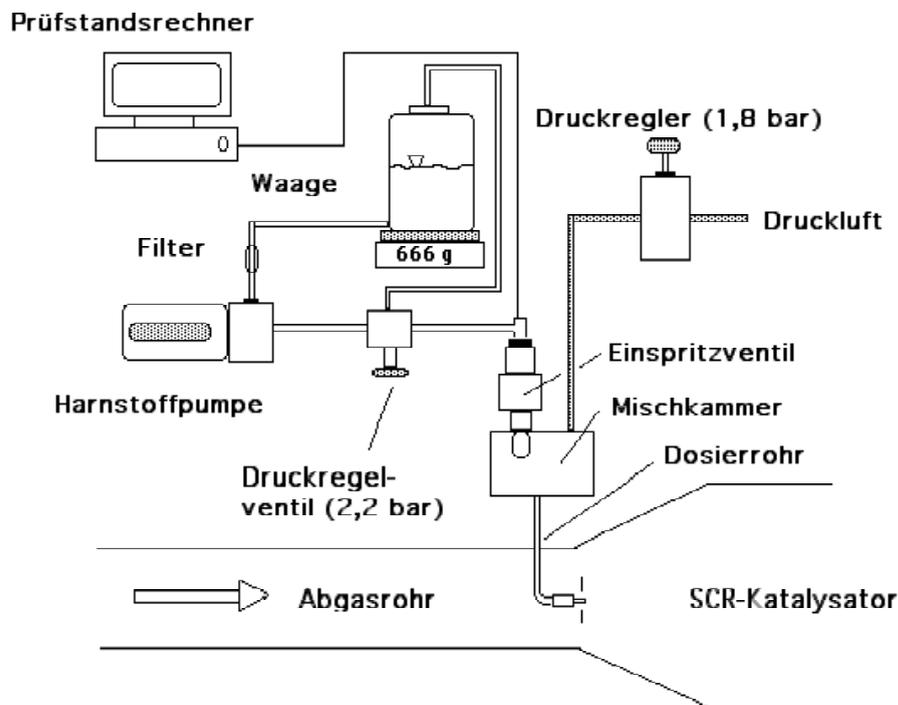


Abbildung 4.2: Aufbau der Reduktionsmitteleinbringung

## 5. Prüfstands Aufbau / Versuchsfahrzeug

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl an einem dynamischen Motorenprüfstand HSE 270 der Fa. Schenck, als auch auf einem Fahrzeugprüfstand Untersuchungen durchgeführt. Dabei kam auf dem Motorenprüfstand zunächst ein bereits installierter 2,2 l Common-Rail-Dieselmotor der Fa. Daimler-Chrysler zum Einsatz. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde ein 2,5 l TDI mit Verteilereinspritzpumpe der Audi AG in Betrieb genommen, wie er auch in dem mit einer Flüssig-Harnstoff-SCR-Anlage ausgestatteten Versuchsfahrzeug, einem Audi A8, Verwendung findet.

Während am Motorenprüfstand spezielle SCR-Katalysatorträgerstrukturen auf ihre Reduktionsaktivität untersucht wurden, standen am Versuchsfahrzeug Alterungsuntersuchungen im realen Praxisbetrieb im Vordergrund, die durch regelmäßige Prüfläufe (MVEG\_Tests) auf dem Rollenprüfstand dokumentiert wurden. Weiterhin wurde das mit einer Messdatenerfassung ausgestattete Versuchsfahrzeug im täglichen Einsatz bewegt und Aufzeichnungen von Stadt-, Landstraßen- und Autobahnfahrten ausgewertet.

### 5.1 Dynamischer Motorenprüfstand

Nachstehende Abbildung zeigt den prinzipiellen Aufbau des Motorenprüfstands mit der verwendeten Abgasanalytik. Nicht dargestellt sind die Temperaturmessstellen (Kühlwassertemperatur, T vor / nach Ladeluftkühler LLK, T vor / nach Turbine, T vor / nach SCR) und die Druckmessstellen (Abgasgegendruck).

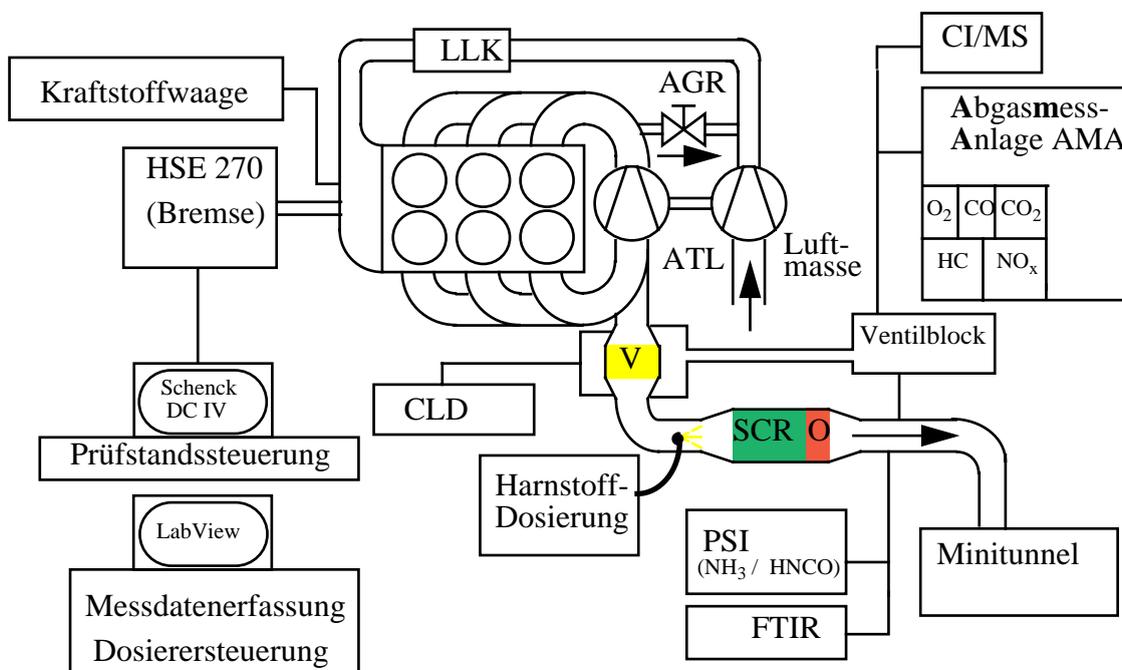


Abbildung 5.1: Dynamischer Motorenprüfstand HSE 270

Als Belastungseinheit dient eine HSE 270 (**H**ydro**S**tatische **E**inheit) der Fa. Schenck, die eine Nachbildung instationärer Fahrzustände ermöglicht. Das heißt, neben dem reinen Bremsbetrieb kann der Motor auch geschleppt werden. Somit können Fahrversuche von der Straße und dem Fahrzeug-/ Rollenprüfstand auf den Motorprüfstand verlagert werden. Durch Erstellen eines geeigneten Fahrzeugmodells mit den fahrzeugspezifischen Parametern wie Leistung, Drehmoment, Masse, Kupplung, Getriebe, Antriebsstrang, Differential, dyn. Reifenradius und Fahrwiderstände wird das Fahrzeug am Prüfstand realistisch nachgebildet.

Die Steuerungssoftware DynamotControl IV (DC IV) ermöglicht neben der Programmierung von beliebigen Fahrzuständen und Laständerungen auch die Nachbildung aller zur Fahrzeugzertifizierung vorgeschriebenen Testzyklen wie z.B. MVEG- und FTP 75 - Zyklus.

### 5.1.1 Versuchsträger

Nachfolgend sind die wichtigsten technischen Daten der beiden eingesetzten Versuchsmotoren aufgeführt.

Motorhersteller	Daimler-Chrysler	Audi
Motorbauart	4-Zyl. - Reihenmotor	6-Zyl. - V-Motor
Motortyp / Fzg.-Modell	OM611 E-Klasse	V6 TDI RSH A8
Schadstoffklasse	Euro III	Euro III
Hub [mm]	88,34	86,4
Bohrung [mm]	88	78,3
Hubraum [cm <sup>3</sup> ]	2149	2496
Verdichtungsverhältnis	20	18,5
max. Leistung [kW] bei Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]	105 4200	132 4600
max. Drehmoment [Nm] bei Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]	315 1800 - 2600	370 1500 - 2500
Besonderheiten	Common-Rail-System gekühlte AGR VTG-Lader	VP44 AGR VTG-Lader

Tabelle 5.1: Kenndaten der Versuchsträger

Durch den Einsatz der beiden Motoren konnten sowohl das zunehmend Verbreitung findende Common-Rail-Einspritzsystem als auch die schon länger eingesetzte Verteilereinspritzpumpe im Hinblick auf die Abgasnachbehandlung untersucht werden.

Der V6 TDI ist in baugleicher Ausführung auch im später beschriebenen Versuchsfahrzeug Audi A8 verbaut. Modifiziert wurden die Abgasanlagen, die insbesondere mit einem grösseren Vorkatalysatorvolumen (ca.  $1,5 \text{ dm}^3$  statt  $0,5 \text{ dm}^3$  in der Serie) ausgestattet wurden. Am Prüfstandsmotor konnte dieses Volumen als „Package“ direkt hinter dem Abgasturbolader realisiert werden. Aus Platzgründen müssen im Fahrzeug die zusätzlichen Vorkatalysatoren in das Richtung Unterboden zeigende Abgasrohr integriert werden.

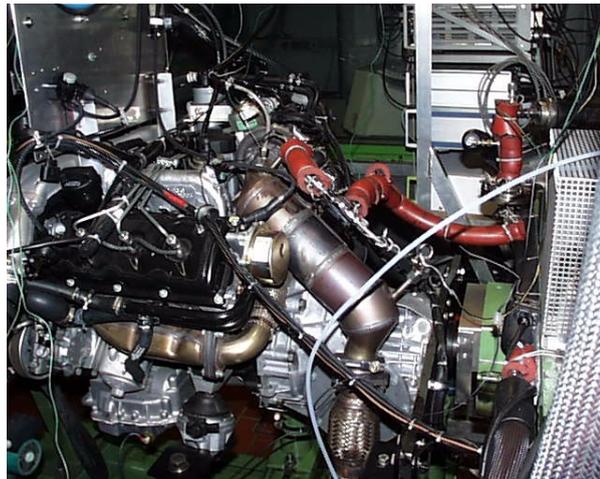


Abbildung 5.2: Prüfstandsmotor Audi V6 TDI

## 5.2 Fahrzeugprüfstand

Bei dem Fahrzeugprüfstand handelt es sich um einen mit einer Wirbelstrombremse belasteten Rollenprüfstand für Fahrzeuge mit einer angetriebenen Achse. Die Anpassung der Schwungmasse an das jeweilige Versuchsfahrzeug erfolgt über den Austausch der Schwungmassenscheiben. Durch Ausrollversuche mit dem Testfahrzeug auf ebener Strecke werden Referenzwerte ermittelt.

Der Prüfstand verfügt über einen Prüfstandsrechner, der das jeweilige Fahrprogramm an das Fahrerleitgerät (Monitor) weitergibt. Die Abgase können durch eine CVS-Anlage gesammelt und nach dem Fahrzyklus von einer angeschlossenen Abgasmessanlage (AMA) analysiert werden. Zur Auswertung der Analysewerte steht ein Rechenprogramm zur Verfügung.

Weiterhin besteht die Möglichkeit der Partikelmessung.

Da im Rahmen dieser Untersuchungen der Schwerpunkt auf die Stickoxidreduktion und deren Verlauf während des Tests gelegt wird, kann auf die Benutzung der CVS-Anlage weitestgehend verzichtet werden. Mit Hilfe zweier heißmessenden CLDs werden online Aufzeichnungen der Stickoxidemissionen vor bzw. nach dem SCR-Katalysator erstellt. Zusätzlich kann eventuell auftretender Reduktionsmittelschlupf von einem Mehrkomponenten-Messgerät Sesam 2 und / oder einem PSI-Gerät zur nass-chemischen Ammoniakmessung detektiert werden.

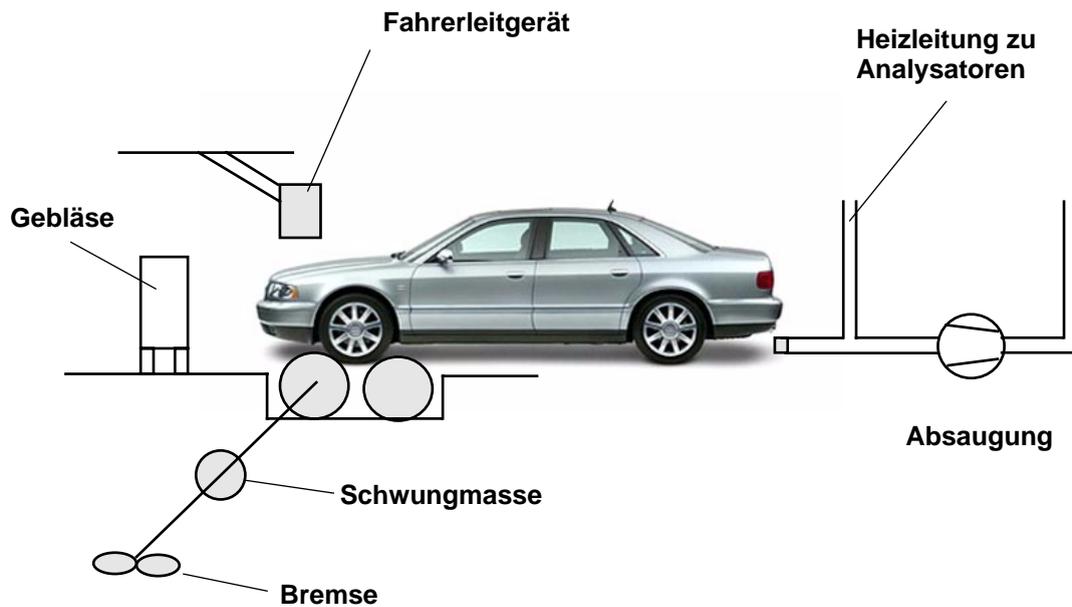


Abbildung 5.3: Prinzipskizze des Rollenprüfstands

Die Fahrversuche auf dem Rollenprüfstand bilden die Grundlage für die Alterungs- bzw. Dauererprobung mit dem Testfahrzeug. In regelmäßigen Abständen (10.000 km) wird das Fahrzeug im Hinblick auf die momentane Stickoxidkonvertierungsfähigkeit der verbauten SCR-Anlage untersucht. Die Basis für die Bewertung bilden dabei jeweils MVEG\_B-Kalttests.

Auch die Funktionskontrolle der eingesetzten  $\text{NO}_x$ -Sensoren ist nur durch die am Prüfstand zur Verfügung stehende Abgasanalytik durchführbar.

### 5.3 Versuchsfahrzeug

Als Versuchsfahrzeug steht ein Audi A8 2,5 l V6 TDI zur Verfügung, der zuvor als Vorserienfahrzeug bei der Fa. Audi im Einsatz war. Das Fahrzeug wurde mit einem Flüssig-Harnstoff-SCR-System ausgestattet, wie es auch am Motorenprüfstand zum Einsatz kommt. Der Fahrzeugaufbau wurde unter der Leitung von Herrn Dr.-Ing. Porten (ehemaliger wiss. Mitarbeiter am Lehrstuhl VKM, Universität Kaiserslautern) durchgeführt.

Neben der SCR-Anlage wurde ein System zur Messdatenerfassung und online-Darstellung der Messwerte mit Hilfe von Labview realisiert.

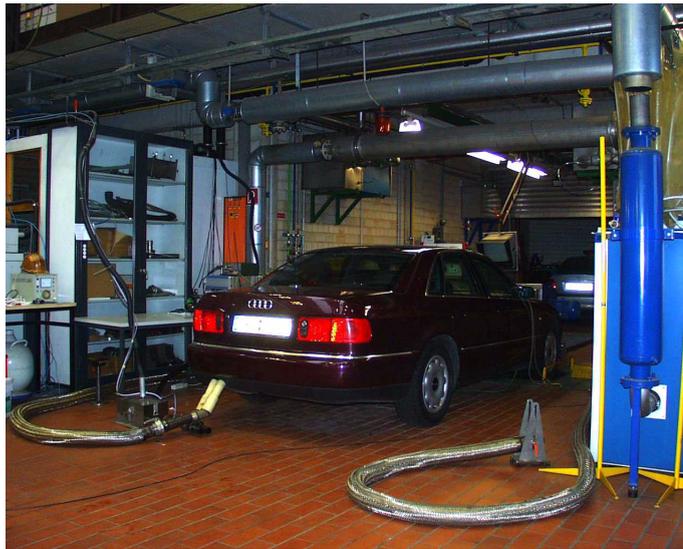


Abbildung 5.4: Versuchsfahrzeug Audi A8 2,5 TDI mit Harnstoff-SCR-Anlage

Um einen ausreichenden  $\text{NO}_2$ -Anteil zu generieren wurde in das Anschlussrohr des Serienvorkatalysators (nach Turbine) ein aus zwei Teilen bestehender Zusatzvorkatalysator eingeschweißt, dadurch wurde das Gesamtvorkatalysatorvolumen von  $0,5 \text{ dm}^3$  auf  $1,64 \text{ dm}^3$  erhöht.

Der serienmäßige Unterbodenkatalysator wurde durch einen  $2,45 \text{ dm}^3$  SCR-Katalysator mit Diffusor und Dosierrohr zur druckluftunterstützten Harnstoffeinbringung ersetzt.

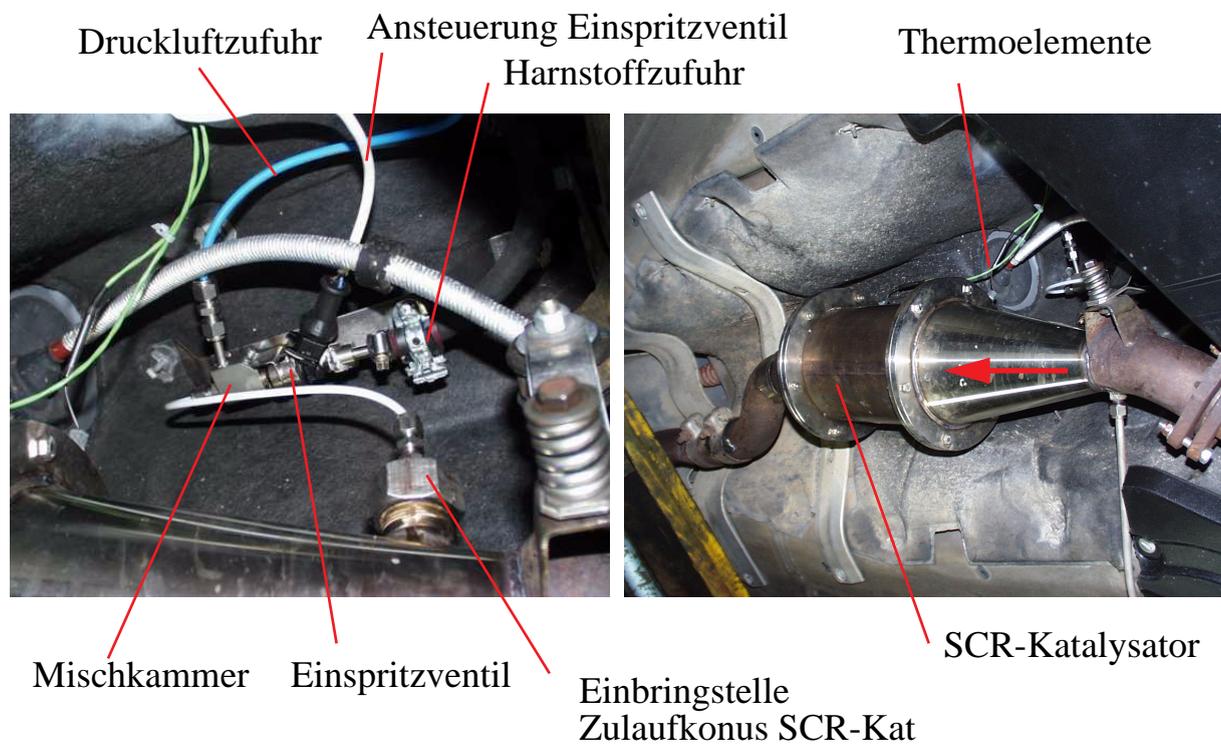


Abbildung 5.5: Harnstoffeinbringstelle und SCR-Katalysator

Der SCR-Katalysator wurde mit Flanschen ausgestattet und verschraubt, auf diese Weise können leicht unterschiedliche Katalysatoren am Fahrzeug vermessen werden. Außerdem können zu Vergleichszwecken Katalysatoren vom Prüfstand eingesetzt werden.

Das Harnstoff-Einspritzventil und die Mischkammer (Drucklufteinbringung) stammen von der Fa. Bosch. Über eine 6-Loch-Düse (radiale Bohrungsanordnung) wird das Reduktionsmittel im Diffusor eingebracht.

Der Vorratsbehälter (ca. 10 l) mit der Harnstoff-Wasser-Lösung (38 %), der neben der Füllstandsanzeige mit einer Füllstandsüberwachung ausgestattet ist, befindet sich zusammen mit der Förderpumpe und dem Druckregelventil (2,2 bar) im Kofferraum. Dort wurde auch der Kompressor für die Druckluft installiert, die für eine gute Zerstäubung und die Dosierung von sehr kleinen Reduktionsmittelmengen benötigt wird (ca. 0,1 bis 20 g/min). Die Baugröße des in dieser Form nicht serientauglichen Kompressors wird durch den 12 Volt Elektromotor bestimmt, der über das Bordnetz betrieben wird.



Abbildung 5.6: Harnstoffvorratsbehälter und Kompressor im Kofferraum

Um ein Zusetzen der Düse durch Rußablagerungen zu vermeiden, ist der Kompressor direkt mit der Zündung verbunden, d.h. sobald die Zündung eingeschaltet wird, strömt Förderluft (ca. 1,9 bar) durch die Düse. Die Harnstoffeindüsung wird im normalen Praxisbetrieb temperaturabhängig zugeschaltet und kann zusätzlich manuell am Messdatenerfassungs- bzw. Steuerrechner betätigt werden.

Durch die von der Reduktionsmitteleinbringung unabhängige Luftzuführung kann über einen zusätzlichen Schlauchanschluss und eine beiliegende Spritze eine kleine Wassermenge zum Spülen der Düse gefördert werden. Dies verhindert das Auskristallisieren von Harnstofftröpfchen, die sich eventuell beim Abstellen des Fahrzeugs noch in der Düse befinden.

Zur Erfassung der Stickoxidemissionen und zur Bestimmung der Konvertierungsrate wurden zunächst zwei analoge, später dann CAN-angebundene,  $\text{NO}_x$ -Sensoren der Fa. NGK eingesetzt (CAN = Controller Area Network, serielles Bussystem zum Daten- und Informationsaustausch im Kfz). Somit können die  $\text{NO}_x$ -Rohemissionen, die Werte nach dem SCR-Katalysator und der aktuelle Stickoxid-Umsatz direkt während der Fahrt ermittelt und angezeigt werden. Der erste Sensor im Rohabgas hat gleichzeitig die Aufgabe über das vorgewählte Feedverhältnis die Reduktionsmittelmenge zu steuern. Eine bedarfsgerechte Harnstoffdosierung wird auf diesem Weg realisiert.

Für die Versuche auf dem Fahrzeugprüfstand ist vor dem SCR-Katalysator eine weitere Messstelle vorgesehen, an die ein heißmessender Stickoxidanalysator (CLD) angeschlossen wird. Dieser CLD ermöglicht neben der Überprüfung des ersten Sensors auch die Ermittlung des durch die Vorkatalysatoren generierten  $\text{NO}_2$ -Anteils. Die Stickoxidkonvertierungsrate wird am Prüfstand über einen zweiten heißmessenden CLD bestimmt.

Gesteuert wird die Eindüsung, neben dem  $\text{NO}_x$ -Sensor, durch ein vor dem SCR-Katalysator installiertes Thermoelement. Beim Erreichen einer Grenztemperatur (z.B.  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) erteilt das Thermoelement über den Rechner die Freigabe zur online-Dosierung. Weitere Temperaturmessstellen befinden sich am Vorkatalysator und nach dem SCR-Katalysator.

Als zusätzliche online-Messgröße wird das Luftmassensignal erfasst, das zur Umsatzbestimmung benötigt wird. Über den CAN-Bus stehen weiterhin die Fahrgeschwindigkeit und die Fahrpedalstellung zur Verfügung.

## 5.4 Abgasmesstechnik

An beiden Prüfständen steht eine umfangreiche Abgasmesstechnik zur Verfügung. Neben Standard-Abgasmessanlagen (AMA), kommen verschiedene Sonder-Messgeräte zum Einsatz, die vom Funktionsprinzip kurz erläutert werden.

### 5.4.1 Standard-Abgasmessanlage

Die Komponenten einer Standard-Abgasmessanlage sind:

**Flammenionisationsdetektor FID** zur HC-Messung:

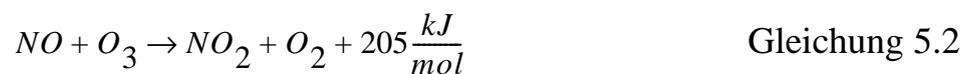
Das Messprinzip beruht auf der Entstehung von Ionen aus Kohlenwasserstoff-Molekülen in einer Wasserstoffflamme. Die Zahl der HC-Moleküle kann dabei

aus der Leitfähigkeit bestimmt werden.

Eine Wasserstoffflamme brennt dazu zwischen zwei Elektroden, an die eine Gleichspannung angelegt ist. Werden der Brennerflamme (Brenngas ist ein Gemisch aus 60 % He und 40 % H<sub>2</sub>, Brennluft) zusätzliche HC-Moleküle durch das Probengas zugeführt, dann steigt der Ionenstrom zwischen den Elektroden proportional zur Zahl der Kohlenstoffatome [21].

### **Chemolumineszenz-Detektor CLD zur NO- und NO<sub>2</sub>-Messung:**

Eine messtechnische Erfassung ist nur für NO möglich, dazu wird das in der Probe enthaltene NO durch Oxidation in der Gasphase mit im Analysator erzeugtem, molekularem Ozon zu NO<sub>2</sub> umgesetzt.



Charakteristisch für diese Reaktion ist, dass etwa 10 % der NO<sub>2</sub>-Moleküle in einen elektronisch angeregten, instabilen Zustand gelangen, auf den eine sofortige Umkehr zum stabilen, nicht angeregten Zustand erfolgt. Diese Umkehr zum energieärmeren Zustand ist begleitet von einer optisch messbaren Strahlung (Photonen), der Chemolumineszenz.



$\bar{h}\nu$ : Strahlungsenergie

$\bar{h}$ : Plancksches Wirkungsquantum

$\nu$ : Strahlungsfrequenz

Die Chemolumineszenz wird von einem Fotosensor in eine elektrische Größe umgewandelt und ist ein direktes Maß für die NO-Konzentration. Da durch dieses Messverfahren nur NO-Anteile bestimmt werden können, ist es erforderlich, die im Abgas enthaltenen NO<sub>2</sub>-Moleküle vor ihrem Eintritt in die Reaktionskammer zu NO zu reduzieren. Diese Reduktion erfolgt in einem thermischen Konverter bei einer Temperatur von 925 K mit Hilfe von Molybdän als Katalysator.

Um ein Auskondensieren von Wasser aus dem Abgas und den damit möglichen NO<sub>x</sub>-Verlust zu verhindern, werden bevorzugt heißmessende CLDs eingesetzt, die das Abgas direkt aus der auf ca. 180 °C beheizten Abgasleitung entnehmen. Damit ist es möglich NO<sub>2</sub>-Anteile bis ca. 50 % genau zu bestimmen. Höhere Anteile können mit CI/MS- und FTIR-Geräten zuverlässiger ermittelt werden [20].

**Nicht-Dispersiver-Infrarot-Analysator NDIRA** zur CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Messung:

Ein NDIRA nutzt den Effekt, dass mehratomige, nicht elementare Gase ein bestimmtes Strahlungsspektrum aus dem Infrarotbereich zwischen 2,5 und 12 µm Wellenlänge absorbieren können.

Bei dem beschriebenen NDIR-Analysator wird aus zwei getrennten Strahlungsquellen infrarotes Licht ausgesendet, das durch zwei getrennte Zellen läuft. Eine Zelle ist als Referenzzelle mit einem nichtabsorbierenden Gas gefüllt, die zweite wird stetig vom zu untersuchenden Probengas durchströmt, das einen Teil der Strahlung absorbiert. Somit tritt ein Infrarotstrahl mit reduzierter Intensität aus der Probenzelle. Dieser Intensitätsunterschied wird von einem Detektor registriert, der durch eine Membran in zwei mit der zu messenden Komponente befüllten Kammern unterteilt ist. Dabei bewirkt der Intensitätsunterschied eine Erwärmung einer Kammer und somit eine Auslenkung der Membran, die als Platte eines Kondensators geschaltet ist. Die Durchbiegung führt zu einer messbaren Kapazitätsänderung.

**Paramagnetischer Sauerstoffanalysator:**

Unter Ausnutzung des spezifischen paramagnetischen Verhaltens von Sauerstoff wird die Messkomponente in ein Magnetfeld gezogen, das sich jeweils an den Enden eines hantelförmigen Messkörpers befindet. Es kommt zu einer Auslenkung des an Spannbändern hängenden Messkörpers. Mittels eines Spiegels wird die Auslenkung über Fotozellen in Differenzanordnung registriert und einer elektrischen Schaltung übermittelt. Diese steuert einen, den Messkörper zurückstellenden, Kompensationsstrom, der das Maß für die Sauerstoffkonzentration darstellt [21].

**5.4.2 Chemisch ionisierendes Massenspektrometer CI/MS**

Ein Massenspektrometer ist ein Mehrkomponenten-Messgerät, das die zu messenden Gaskomponenten aufgrund ihrer unterschiedlichen Molekulargewichte selektiert.

Die Besonderheit des chemisch ionisierenden Massenspektrometers liegt in der Ionisation eines Primär- bzw. Source-Gases mittels eines Elektronenstrahls (heißes Filament). Je nach Messaufgabe kann aus drei verschiedenen Source-Gasen (Hg, Kr, Xe) ausgewählt werden, die unterschiedlich hohe Ionisierungsenergien besitzen (Hg<sup>+</sup> 10,45 eV, Xe<sup>+</sup> 12,2 eV, Kr<sup>+</sup> 13,99 eV). Diese Ionisierungsenergie wird benötigt, um das jeweils am schwächsten gebundene Elektron aus dem Molekül der zu messenden Komponente zu lösen. Die benötigte Energie wird als Ionisierungspotential bezeichnet und in Elektronenvolt eV angegeben.

Durch Verwendung eines geeigneten Source-Gases besteht die Möglichkeit zwischen massengleichen Molekülen verschiedener Spezies zu unterscheiden.

Um ein Molekül einer zu messenden Gaskomponente zu ionisieren muss entspre-

chend das Source-Gas gewählt werden, das die nötige Ionisierungsenergie liefert, z.B kann ein  $\text{Hg}^+$  Ionenstrahl zum Ionisieren von  $\text{H}_2\text{S}$  (10,4 eV) benutzt werden, nicht aber für  $\text{SO}_2$  (12,4 eV) [22], [23].

Im Massenbereich von 3 bis 500 amu (**atom mass unit**) können Moleküle in Gasen und Aerosolen gemessen werden. Messen bedeutet dabei, das die gasförmigen Moleküle in positive Ionen konvertiert und dann in einem Massefilter (Quadrupolsystem) separiert werden. Anschliessend wird die Signalstärke in einem „Ionsignal / Zeit“ Detektor (Channeltron) erfasst.

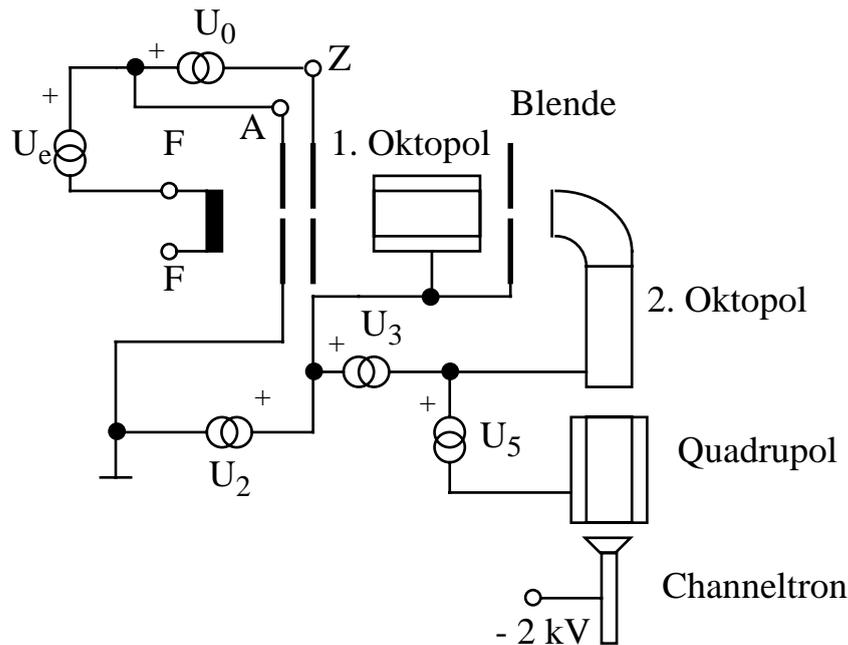


Abbildung 5.7: Ionentransport im Analysator

Die Ionisation des Messgases findet im zweiten Oktopol statt, dazu wird der Primärionenstrom durch eine angelegte Spannung (in Abbildung 5.7:  $U_3$ ) über den ersten Oktopol geleitet. Über den Massefilter gelangen dann immer nur Teilchen einer Masse auf den Detektor.

### 5.4.3 FTIR-Spektrometer SESAM 2

Das Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer ist in der Lage, bis zu 25 Abgasbestandteile im Sekundentakt zu ermitteln. Dabei arbeitet das SESAM 2 (**S**ystem for **E**mission **S**ampling and **M**easurement) der Fa. Siemens nach dem Prinzip der Absorptionsspektroskopie.

Die optische Bank des Spektrometers besteht aus einem Michelson-Interferometer und einem Siliziumcarbid-Halbleiterlaser, dem Spektrometer-System 800 der Fa. Nicolet. Über eine Optik wird ein paralleler Strahlengang erzeugt und in das Interferometer geleitet. Ein Teil der Strahlen wird in die Messgaszelle umgelenkt, in der die zu messenden gasförmigen Abgasatome bzw. Moleküle jeweils Licht

einer spezifischen Wellenlänge absorbieren. Das eingestrahle Licht wird proportional zur Teilchenkonzentration in der Abgasprobe geschwächt und von einem MCT-Detektor (Mercury, Cadmium, Thallium) erfasst und als Interferogramm aufgenommen. Dieses wird von der entsprechenden Software mit Hilfe der Fourier-Transformation in ein Absorptionsspektrum umgewandelt. Durch Vergleiche mit einem Referenzspektrum werden die einzelnen Abgaskomponenten quantitativ bestimmt.

Eingesetzt wird das SESAM2 im Rahmen der Untersuchungen zur Ermittlung von Reduktionmittelschlupf  $\text{NH}_3$  und zur Detektion von eventuell auftretendem  $\text{N}_2\text{O}$ , das bei Überdosierung am Sperrkatalysator gebildet werden kann.

#### 5.4.4 Nass-chemisches Ammoniakmessgerät PSI

Bei dem PSI-Gerät handelt es sich um ein in Lizenz des Paul Scherrer Institut PSI, Villingen/Schweiz gebautes Messgerät zur nass-chemischen Messung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNCO}$  (Isocyanensäure).

Nass-chemische Messung bedeutet, dass dem Messgas über eine spezielle Entnahmesonde eine Absorptionslösung zudosiert wird, in der sich das im (Ab-)Gas enthaltene Ammoniak und Isocyanensäure lösen.

Die Ammoniakkonzentration kann nach dem Alkalisieren durch Natriumhydroxid  $\text{NaOH}$  direkt mit einer ammoniaksensitiven Elektrode gemessen werden. Um die Summe aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNCO}$  zu messen, muss die Absorptionslösung auf sauer umgestellt werden. Dazu wird Salzsäure  $\text{HCl}$  zudosiert. Im anschließenden Hydrolysatoren wird die Isocyanensäure bei einer Temperatur von 55 bis 60 °C zu Ammoniumionen und  $\text{CO}_2$  hydrolysiert.



Bevor die Lösung der Messelektrode zugeführt wird, muss sie durch Zugabe von  $\text{NaOH}$  alkalisiert werden, weil nur freies Ammoniak  $\text{NH}_3$  und keine Ammoniumionen gemessen werden können. Die Messelektrode befindet sich in einer Ammoniumchloridlösung. Es handelt sich dabei um eine klassische pH-Einstabmesskette, bei der die Absorptionslösung durch eine gasdurchlässige Teflonmembran von der Ammoniumchloridlösung getrennt ist. Das gelöste Ammoniak diffundiert solange durch die Membran, bis der Ammoniakpartialdruck der beiden Lösungen gleich groß ist. Dabei löst sich das durch die Membran diffundierte  $\text{NH}_3$  in dem Ammoniumchloridelektrolyten und bildet ein Gleichgewicht mit Wasser und Ammonium- und Hydroxidionen:



Das Potential der Ammoniakelktrode ändert sich proportional zum Logarithmus

der Hydroxidionen und somit auch zur  $\text{NH}_3$ -Konzentration. Durch eine Anpassung der Eichkurve können bis  $10^{-6}$  molare Konzentrationen gemessen werden. Wichtig ist, dass die Temperatur der Messelektrode in einem Temperaturbereich von  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  konstant gehalten wird, da bereits Temperaturschwankungen von  $1^\circ\text{C}$  zu Messfehlern von 6 bis 8 % führen können. Dazu befindet sich die Elektrode in einem thermostatisierten Wasserbad [24].

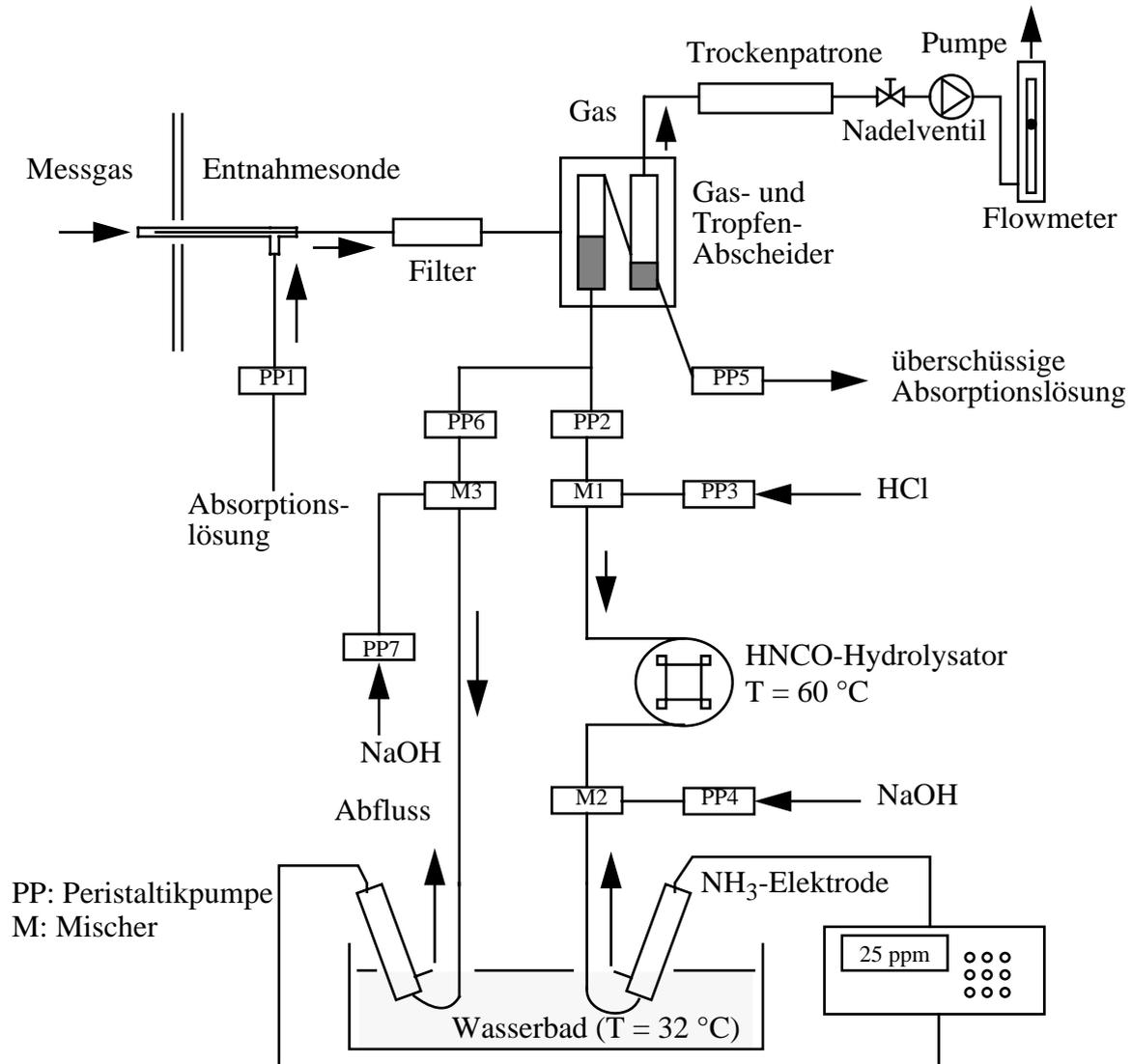


Abbildung 5.8: Funktionsschema des  $\text{NH}_3/\text{HNCO}$ -Messgerätes

Für den mobilen Einsatz wurde das Messgerät so umkonstruiert, dass die Elektroden in einen geschlossenen, wasserbefüllten Behälter (1) (siehe Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10) gesetzt wurden und die Vorratsflaschen (2) für die Absorptionslösung, die Natronlauge und die Salzsäure sowie der Behälter für die überschüssige Lösung im eigentlichen Messgehäuse untergebracht werden konnten. Dadurch konnte das Messgerät um über 50 % verkleinert werden und ist für Ver-

suchsfahrten im Fahrzeug einsetzbar. Um die gegebenenfalls auftretenden hohen Temperaturen im Fahrzeug auszugleichen, wurde der Wasserbehälter mit den Messelektroden (3) mit Peltierelementen bestückt, die sowohl eine Beheizung als auch eine Kühlung des Bades ermöglichen. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Regler der Fa. Eurotherm (4) und einen Temperaturfühler (5) im Wasserbad. Ein schnelles Erwärmen bzw. Kühlen wird durch eine zusätzlich installierte Umwälzpumpe (6) realisiert.

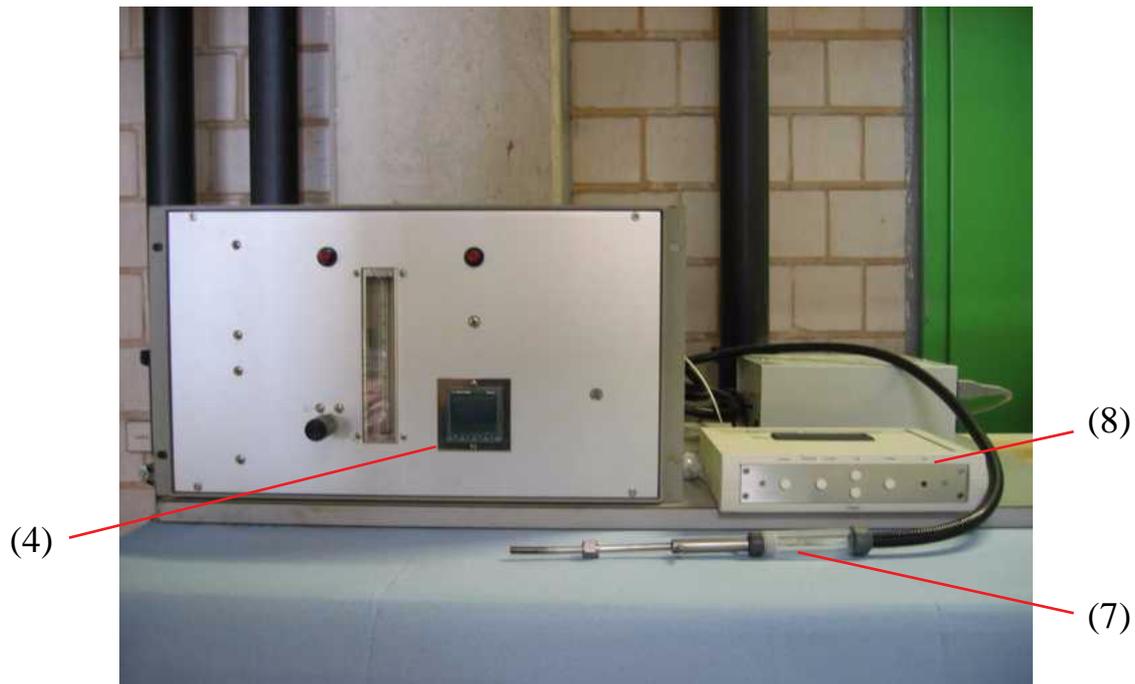


Abbildung 5.9: PSI-Gerät, Frontansicht

Die Abgas-Entnahmesonde (7) und das Auswertegerät (8) sind ebenfalls in Abbildung 5.9 dargestellt. Die Peristaltikpumpen (9) zum Dosieren und Fördern der Adsorptionslösung bzw. der Natronlauge und der Salzsäure sind als Einheit verbaut. Der Hydrolysator (10) zur Hydrolyse der Isocyanensäure ist über dem Temperaturregler montiert.

Trotz der kompakten Bauweise wurde darauf geachtet, dass die regelmäßig nachzufüllenden Vorratsbehälter gut erreichbar und frei zugänglich sind. Das Wasserbad der Elektroden muss durch die geschlossene Bauweise nur relativ selten kontrolliert werden.

Auch die an den Tropfenabscheider (11) angeschlossene Trockenpatrone (12) kann ohne zusätzliche Umbaumaßnahmen erneuert bzw. frisch gefüllt werden.



Abbildung 5.10: PSI-Gerät, Innenansicht

## 6. Untersuchung der SCR-Anlage am Prüfstand und im Fahrzeug

Da es sich bei der Harnstoff-SCR-Anlage um ein bereits bekanntes und in früheren Untersuchungen erprobtes System handelt, wird hier zunächst die Leistungsfähigkeit der Anlage bezüglich der Stickoxidkonvertierungsraten dokumentiert. Vorausgesetzt wird die Abstimmung der Abgasanlage durch ein vergrößertes Vorkatalysatorvolumen und eine auf den MVEG\_B-Test angepasste Reduktionsmittel-Dosiervorschrift. Wie im Abschlussbericht zum Verbundprojekt „GD-Kat II“ gezeigt [25], kann durch Ausnutzung der  $\text{NH}_3$ -Einspeicherfähigkeit des SCR-Katalysators der  $\text{NO}_x$ -Umsatz im MVEG-Test gesteigert werden. Dazu wird eine zuvor ermittelte und für den SCR-Katalysator charakteristische Menge an flüssigem Reduktionsmittel (in den gezeigten Untersuchungen meist 4 g) in relativ kurzer Zeit dem Abgassystem zudosiert. Durch diese momentane Überdosierung wird die temperaturabhängige Einspeichermenge schnell erreicht und es steht trotz des niedrigen Temperaturniveaus bereits im ECE-Testteil Reduktionsmittel zur Verfügung. Würde der Speicher nicht gefüllt, (also bei bedarfsgerechter Dosierung) dann müssten Umsatzrückgänge zumindest im ersten Testabschnitt in Kauf genommen werden (siehe Kapitel 6.5).

Diese Dosiervorschrift wurde im Hinblick auf hohe  $\text{NO}_x$ -Konvertierungsraten im Testbetrieb entwickelt und ist für den Praxiseinsatz nur bedingt tauglich, weil plötzlich auftretende Lastsprünge und die damit verbundene rasche Temperaturerhöhung am SCR-Katalysator durch die Abnahme der Einspeicherfähigkeit eventuell zu Reduktionsmittelschlupf führen kann.

### 6.1 $\text{NO}_x$ -Konvertierung und Partikelemission am Fahrzeug

Nachfolgende Tabelle zeigt Ergebnisse von auf dem Fahrzeugprüfstand durchgeführten MVEG\_B-Kalttests mit bzw. ohne Reduktionsmitteldosierung. Dargestellt sind die spezifischen  $\text{NO}_x$ -Emissionen, berechnet als  $[\text{g NO}_2/\text{km}]$ . ( $\text{NO}_x$ -Rohabgas bezieht sich im Fahrzeug auf die Messstelle nach den Vorkatalysatoren)

	ohne Eindüsung [g/km] Test 1	ohne Eindüsung [g/km] Test 2	mit Eindüsung [g/km] Test 1	mit Eindüsung [g/km] Test 2
ECE	0,689	0,659	0,424	0,409
EUDC	0,378	0,364	0,080	0,093
Gesamt	0,493	0,472	0,207	0,209

Tabelle 6.1: Versuchsergebnisse Rollenprüfstand

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass durch Harnstoff-SCR die Stickoxidemissionen deutlich gesenkt werden können. Die SCR-Anlage ermöglicht die Senkung des  $\text{NO}_x$ -Ausstosses von Euro 3 auf Euro 4 Niveau.

Dargestellt sind in nachfolgender Tabelle neben den Grenzwerten die erzielten Konvertierungsraten in den einzelnen Testabschnitten. Hiermit wird die Temperaturabhängigkeit der Konvertierung verdeutlicht. Während in den EUDC-Phasen  $\text{NO}_x$ -Umsätze bis 79 % erzielt wurden, erreicht das System in der kalten ECE-Phase nur 38 %.

Diesel-Motor	Grenzwerte in g/km		Konvertierungsraten	$\text{NO}_x$ -Umsatz [%] Test 1	$\text{NO}_x$ Umsatz [%] Test 2
	$\text{NO}_x$		ECE	38	38
<b>EU 3</b>	0,5		EUDC	79	74
<b>EU 4</b>	0,25		Gesamt	58	56

Tabelle 6.2: Grenzwerte und Konvertierungsraten

Zur grafischen Verdeutlichung wurden die kumulierten  $\text{NO}_x$ -Emissionen [g  $\text{NO}_2$ ] vor bzw. nach SCR-Katalysator den Stickoxid-Grenzwerten Euro 3 und Euro 4 gegenübergestellt. Die dargestellten Emissionen stammen von einem Abgasrollentest, der Fahrzeugkilometerstand betrug 95.000 km.

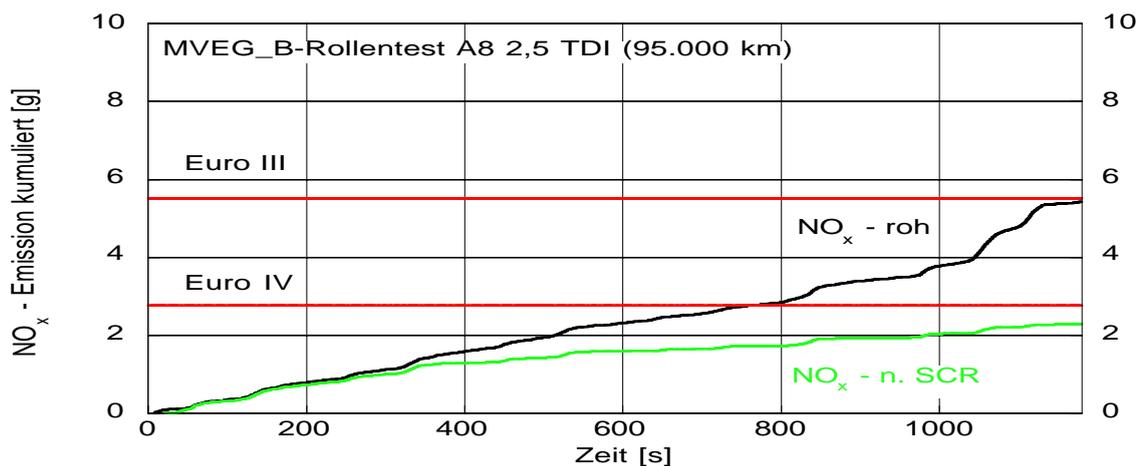


Abbildung 6.1: Kumulierte  $\text{NO}_x$ -Emissionen im MVEG\_B-Test

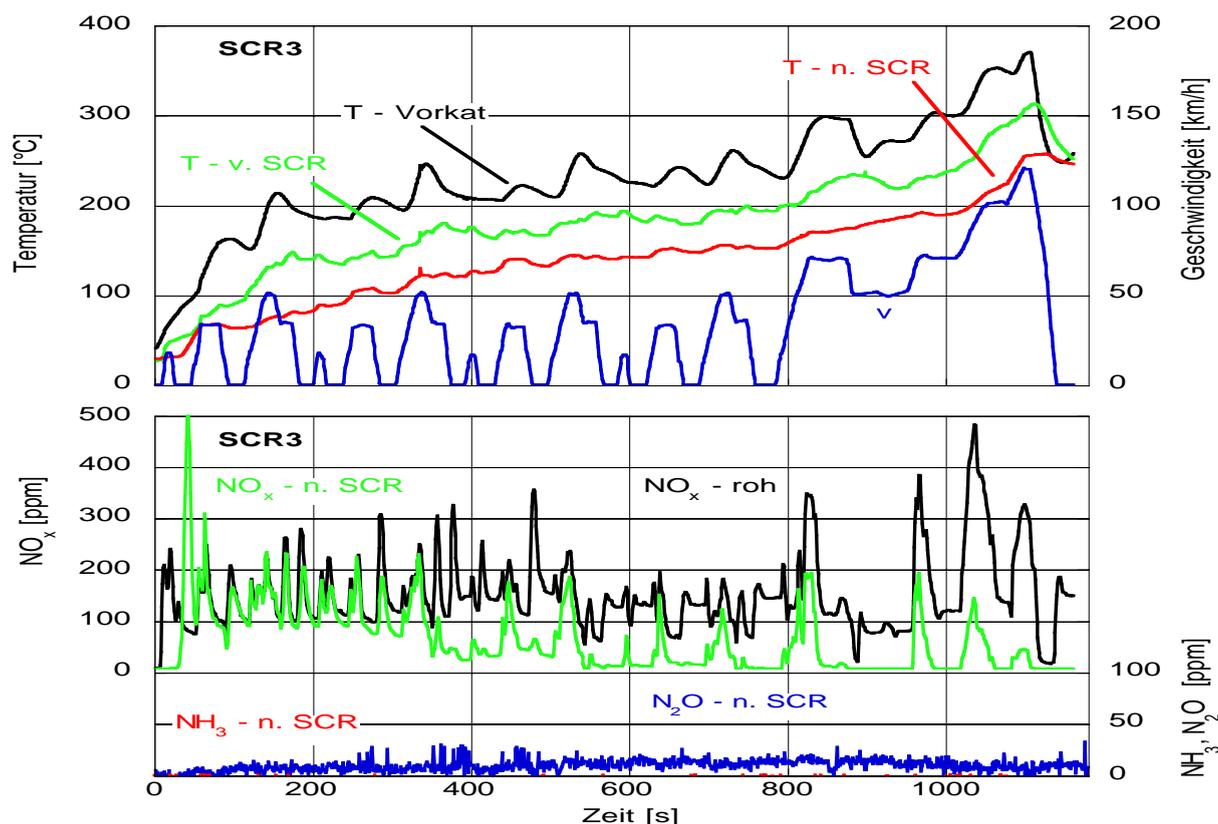


Abbildung 6.2: MVEG\_B-Fahrzeugtest

Während dieser Messreihe wurde zusätzlich eine gravimetrische Partikelmessung durchgeführt, um eine mögliche Partikelerhöhung aufgrund der Harnstoffdosierung zu überprüfen. Rohemissionswerte ohne die SCR-Anlage lagen zum Zeitpunkt der Messung nicht vor, die Angaben sollen lediglich zum Vergleich mit den gesetzlich vorgeschriebenen Partikelgrenzwerten (0,05 g/km) dienen.

	Partikelmasse [g/km] Test 1	Partikelmasse [g/km] Test 2
ECE	0,046	0,049
EUDC	0,043	0,029
Gesamt	0,044	0,036

Tabelle 6.3: Partikelmasse im MVEG\_B-Test

Eine Partikelerhöhung über den Grenzwert ist nicht festzustellen, frühere Untersuchungen zeigten einen tendenziell partikelvermindernden Einfluss der SCR-Anlage [20].

## 6.2 Alterungsuntersuchungen der SCR-Anlage im Praxisbetrieb

Schwerpunkt dieser Arbeit sind Alterungsuntersuchungen am Katalysatorsystem des Versuchsfahrzeugs. Der Einsatz im täglichen Praxisbetrieb und seine Auswirkungen auf die Performance der SCR-Anlage und der verbauten Katalysatoren wurden anhand von MVEG\_B-Tests, die alle 10.000 bis 15.000 km durchgeführt wurden, untersucht.

### 6.2.1 Alterungsuntersuchungen mit Katalysatorsystem 1

Zu Beginn der Versuchsreihe wurde sowohl der Serienvorkatalysator als auch die beiden zusätzlich verbauten Vorkatalysatoren (90 g/ft<sup>3</sup> Pt, 400 cpsi, Keramik, je 0,57 dm<sup>3</sup>) erneuert. Der Serienvorkatalysator wurde dabei durch einen von der Fa. Umicore bereitgestellten Oxidationskatalysator (130 g/ft<sup>3</sup> Pt, 400 cpsi, Keramik, 0,5 dm<sup>3</sup>) ersetzt.

Nachfolgend ist das Ergebnis des MVEG\_B-Tests zu Beginn der Testlaufzeit, 0 km dargestellt.

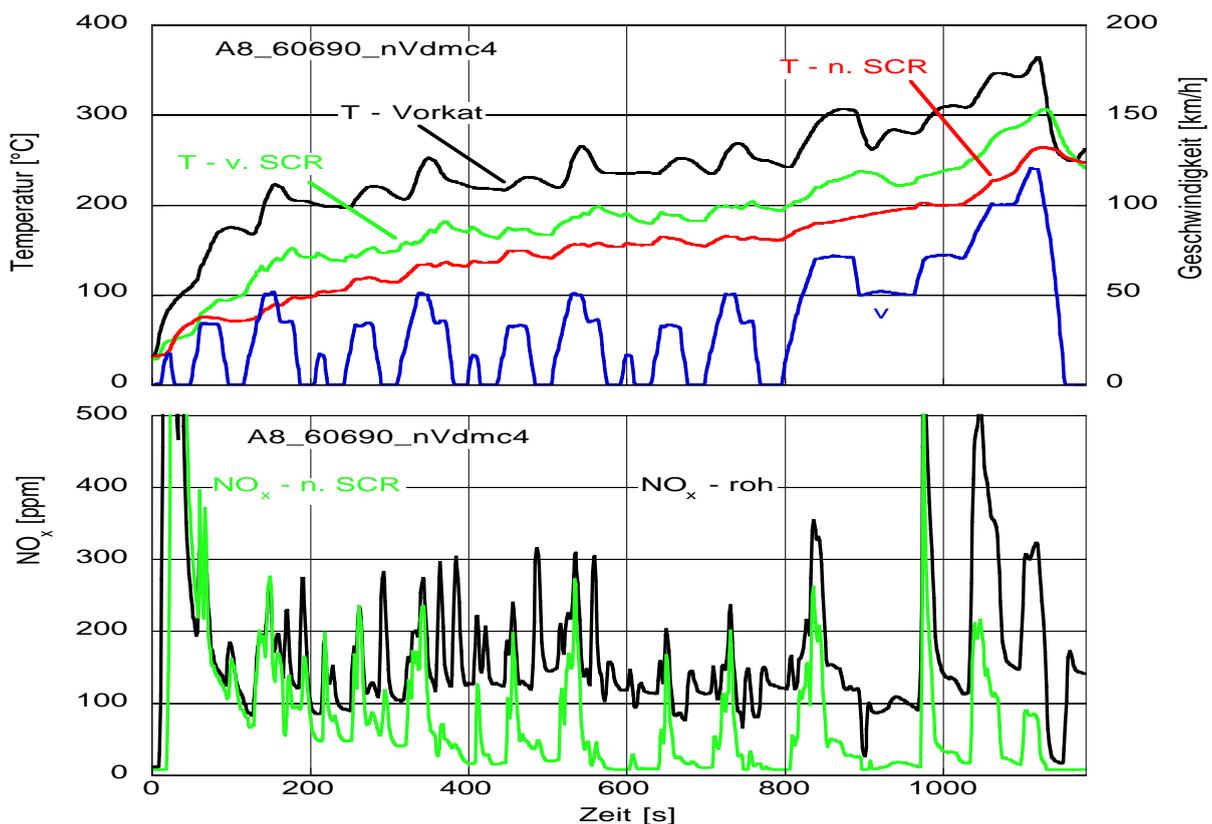


Abbildung 6.3: Beginn der Alterungsuntersuchung System 1: 0 km

Es ist zu erkennen, dass ab ca. 300 s Testlaufzeit eine zunehmende NO<sub>x</sub>-Konvertierung realisiert wird. Die Beschleunigungsphasen führen auch nach dem SCR-Katalysator zu deutlichen NO<sub>x</sub>-Ausschlägen (Peaks), allerdings sind diese zeitlich

begrenzter als im Rohabgas (nach den Vorkatalysatoren). In den Leerlauf- und Konstantphasen werden sehr gute Stickoxidumsätze erzielt.

<b>System-VR 1</b> (Vorkat / SCR-Kat) <b>0 km</b>	NO <sub>x</sub> -Umsatz [%] Test 1	NO <sub>x</sub> -Umsatz [%] Test 2
ECE	40	39
EUDC	67	68
Gesamt	52	52

Tabelle 6.4: NO<sub>x</sub>-Umsätze, System 1: 0 km

Wie Tabelle 6.4 zeigt, werden bereits in der relativ kalten ECE-Phase des Tests NO<sub>x</sub>-Umsatzraten von ca. 40 % erreicht. Dies verdeutlicht die Tieftemperaturaktivität des Systems im Temperaturbereich von 150 bis 200 °C (Messstelle vor SCR-Katalysator). Im außerstädtischen Testteil liegt das Konvertierungsniveau bei 68 %, basierend auf dem gestiegenen Temperaturniveau, das zudem die bedarfsgerechte online-Dosierung ermöglicht. Das relativ geringe NO<sub>2</sub>-Niveau (siehe Abbildung 6.5) und die gegenüber dem ECE-Teil höheren Raumgeschwindigkeiten im EUDC-Teil können für die verhältnismäßig geringe NO<sub>x</sub>-Reduzierung verantwortlich gemacht werden. In der dargestellten Versuchsreihe wurde somit eine Stickoxidreduzierung von insgesamt 52 % realisiert. (Die Bezeichnung Test 1 und 2 wurde zur Testidentifizierung eingeführt).

Die NO<sub>x</sub>-Messung nach 10.000 km Testdauer im Praxiseinsatz zeigt einen deutlichen Konvertierungsrückgang an (Abbildung 6.4).

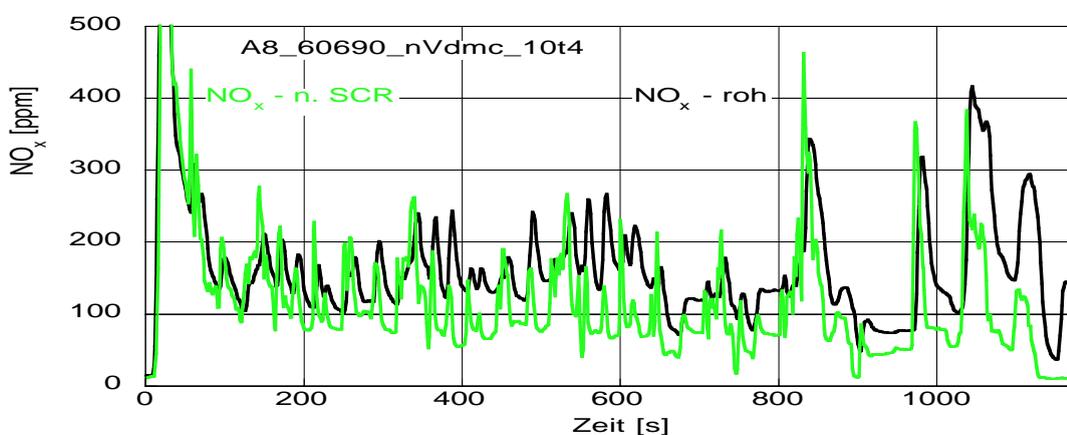


Abbildung 6.4: Alterungsuntersuchung System 1: 10.000 km

Sowohl im innerstädtischen Testabschnitt als auch im außerstädtischen kann nur eine relativ geringe Stickoxidumsetzung verzeichnet werden

Die erzielten Stickoxidumsätze nach 10.000 km sind in nachfolgender Tabelle aufgelistet.

<b>System-VR 1 10.000 km</b>	NO <sub>x</sub> -Umsatz [%] Test 1	NO <sub>x</sub> -Umsatz [%] Test 2
ECE	15	15
EUDC	40	39
Gesamt	27	25

Tabelle 6.5: NO<sub>x</sub>-Umsätze, System 1: 10.000 km

Der Gesamtkonvertierungsgrad sank während der verhältnismäßig kurzen Testdauer von 52 % auf 25 %. Das System ist somit nicht mehr in der Lage, die angestrebten Umsätze zur Einhaltung der Euro 4-Norm zu erreichen.

Direkt vor Ablauf des Praxistests trat ein Defekt am Versuchsfahrzeug auf, der den Austausch des Wandlers des automatischen Getriebes erforderte. Der Vergleich der NO<sub>x</sub>-Rohemissionen (0 km und 10.000 km) in der Abbildung 6.5 zeigt aber, dass der Austausch des Wandlers keine nennenswerten Änderungen des Schadstoffniveaus bewirkte und somit keine Beeinträchtigung der Testergebnisse erfolgte. Deshalb wurden, um die Ursache für die deutliche Verschlechterung zu finden, die NO<sub>2</sub>-Anteile nach den Vorkatalysatoren verglichen.

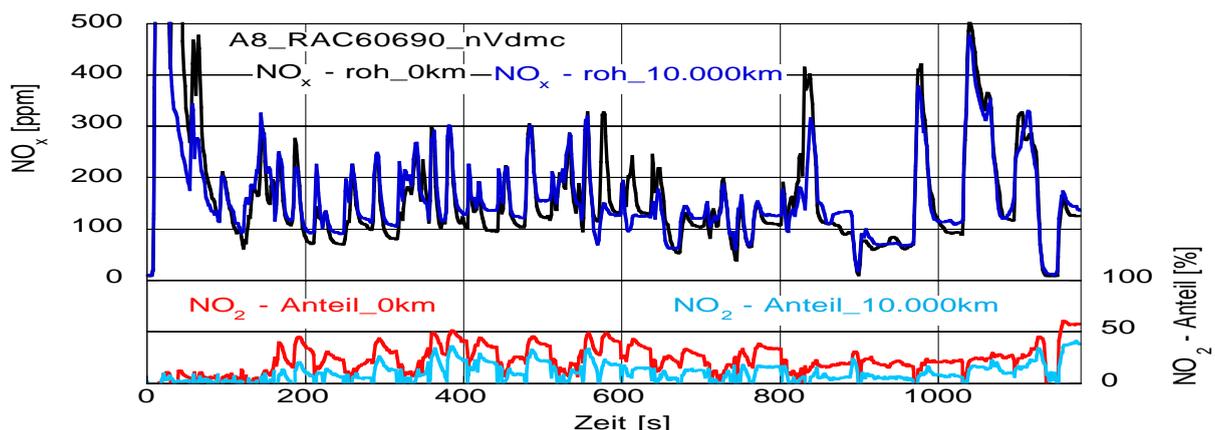


Abbildung 6.5: Vergleich NO<sub>x</sub>-Niveau und NO<sub>2</sub>-Anteil nach Vorkatalysator, System 1: 0 km / 10.000 km

(Die Messstelle NO<sub>x</sub>-roh befindet sich im Fzg. nach dem Vorkatalysator, siehe Abschnitt 6.1)

Der Vergleich der NO<sub>2</sub>-Anteile zeigt einen deutlichen Rückgang über den gesamten Testbereich. Gerade in dem im MVEG-Test vorherrschenden niedrigen Temperaturbereich ist ein ausreichend hoher (ca. 50 %) NO<sub>2</sub>-Anteil für eine zufriedenstellende Stickoxidminderung von großer Bedeutung.

Die Abnahme der durch die Vorkatalysatoren bereitgestellten NO<sub>2</sub>-Menge kann somit als Ursache für den Umsatzrückgang identifiziert werden.

Die generelle Funktionsfähigkeit der SCR-Anlage wurde in einem Stationärpunkt (80 km/h, 2000 min<sup>-1</sup>, 4. Gangstufe, leicht erhöhte Bremslast) überprüft. Dazu wurde die Harnstoffeindüsung so lange erhöht, bis ein NH<sub>3</sub>-Schlupf nachgewiesen werden konnte. Die folgende Abbildung 6.6 zeigt, dass das Katalysatorsystem auch nach der Alterung bei den erhöhten Temperaturen in der Lage ist, hohe NO<sub>x</sub>-Konvertierungsraten (max. > 80 % bei ca. 22 % NO<sub>2</sub>-Anteil) zu erreichen.

Damit ist besonders die Tieftemperaturaktivität des Katalysatorsystems in dieser Konfiguration als nicht dauerstandfest anzusehen.

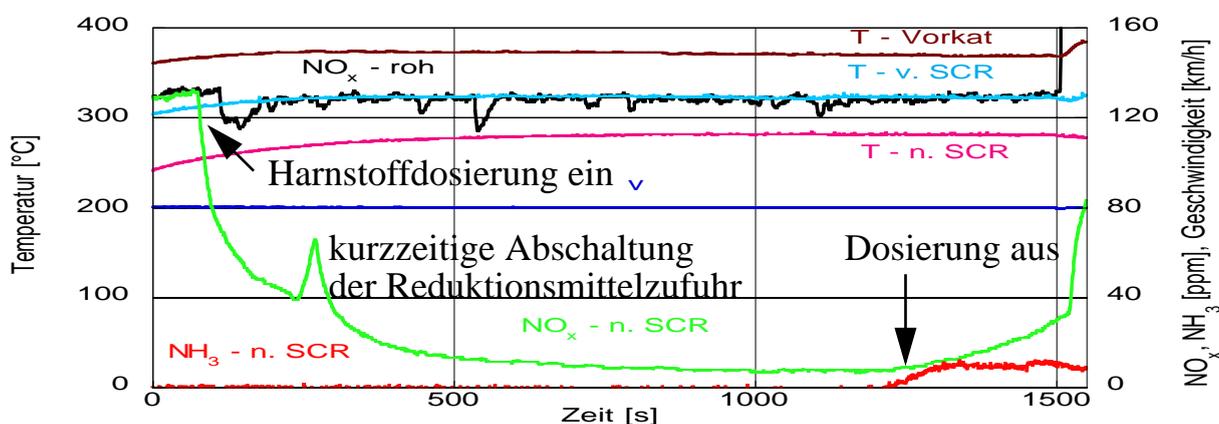


Abbildung 6.6: NO<sub>x</sub>-Umsatz bei erhöhter Temperatur (stationär), System 1: 10.000 km

Das Fahrzeug wurde ohne Änderungen am Katalysatorsystem weitere 15.000 km gefahren. Danach erfolgte die Abschlussuntersuchung auf dem Fahrzeugprüfstand.

System-VR 1 25.000 km	NO <sub>x</sub> -Umsatz	NO <sub>x</sub> -Umsatz
	[%] Test 1	[%] Test 2
ECE	15	15
EUDC	35	38
Gesamt	24	27

Tabelle 6.6: NO<sub>x</sub>-Umsätze, System 1: 25.000 km

Wie Tabelle 6.6 zeigt, sind trotz eines weiter gesunkenen  $\text{NO}_2$ -Anteils (Abbil-

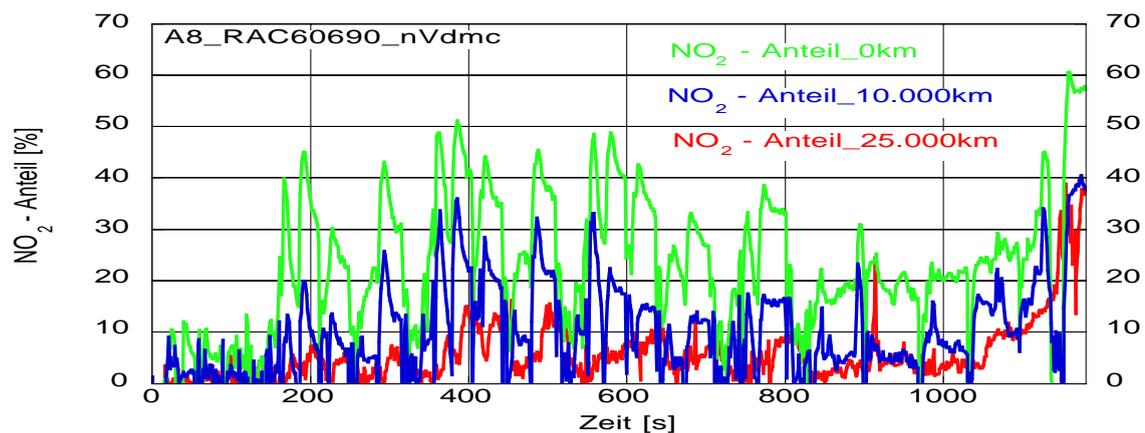


Abbildung 6.7:  $\text{NO}_2$ -Anteile nach den Alterungsstufen, System 1

dung 6.7) annähernd die selben Umsatzraten wie nach dem ersten Testabschnitt (10.000 km) erzielt worden. Das System arbeitet somit auf dem geringeren Niveau relativ konstant, der  $\text{NO}_2$ -Einfluss auf die Stickoxidkonvertierung tritt in den Hintergrund.

### 6.2.2 Alterungsuntersuchungen mit Katalysatorsystem 2

Der starke Rückgang der Stickoxid-Konvertierungsraten, hervorgerufen durch den sinkenden  $\text{NO}_2$ -Anteil in der ersten Versuchsreihe, erforderte die Erneuerung der zusätzlichen Vorkatalysatoren. Die Zusatzvorkatalysatoren wurden gegenüber der ersten Versuchsreihe mit höherer Platinbeladung ( $120 \text{ g/ft}^3$ ) versehen. Der im Seriengehäuse verbaute erste Vorkatalysator, sowie der SCR-Katalysator wurden nicht ausgetauscht.

Nachfolgend dargestellt ist der erste Test mit dem neuen Katalysatorsystem. Die Stickoxidumsätze konnten deutlich gesteigert werden. Besonders im EUDC-Teil wurden  $\text{NO}_x$ -Konvertierungen erreicht, die deutlich über der ersten Testreihe liegen (bis 88 %). Zu erkennen ist allerdings ein Reduktionsmitteldurchbruch gegen Ende des Tests. Daraufhin wurde ein weiterer Test mit verringerter Harnstoffdosierung durchgeführt. Obwohl kein  $\text{NH}_3$ -Schlupf mehr gemessen werden konnte, wurden die hohen Umsätze wieder erreicht (siehe Tabelle 6.7). Eine Anpassung der Reduktionsmittelmenge an das jeweilige Katalysatorsystem und dessen Zustand ist somit, gerade wenn maximale Konvertierungsraten gefordert werden, unumgänglich.

Durch den Einsatz eines  $\text{NH}_3$ -Sperrkatalysators könnte die Gefahr des Reduktionsmitteldurchbruchs zusätzlich verringert werden. Dieser Sperrkatalysator könnte entweder als separate „Katalysatorscheibe“ hinter dem SCR-Katalysator montiert werden, oder direkt durch eine Oxidationsbeschichtung im hinteren Teil

des SCR-Katalysators integriert werden.

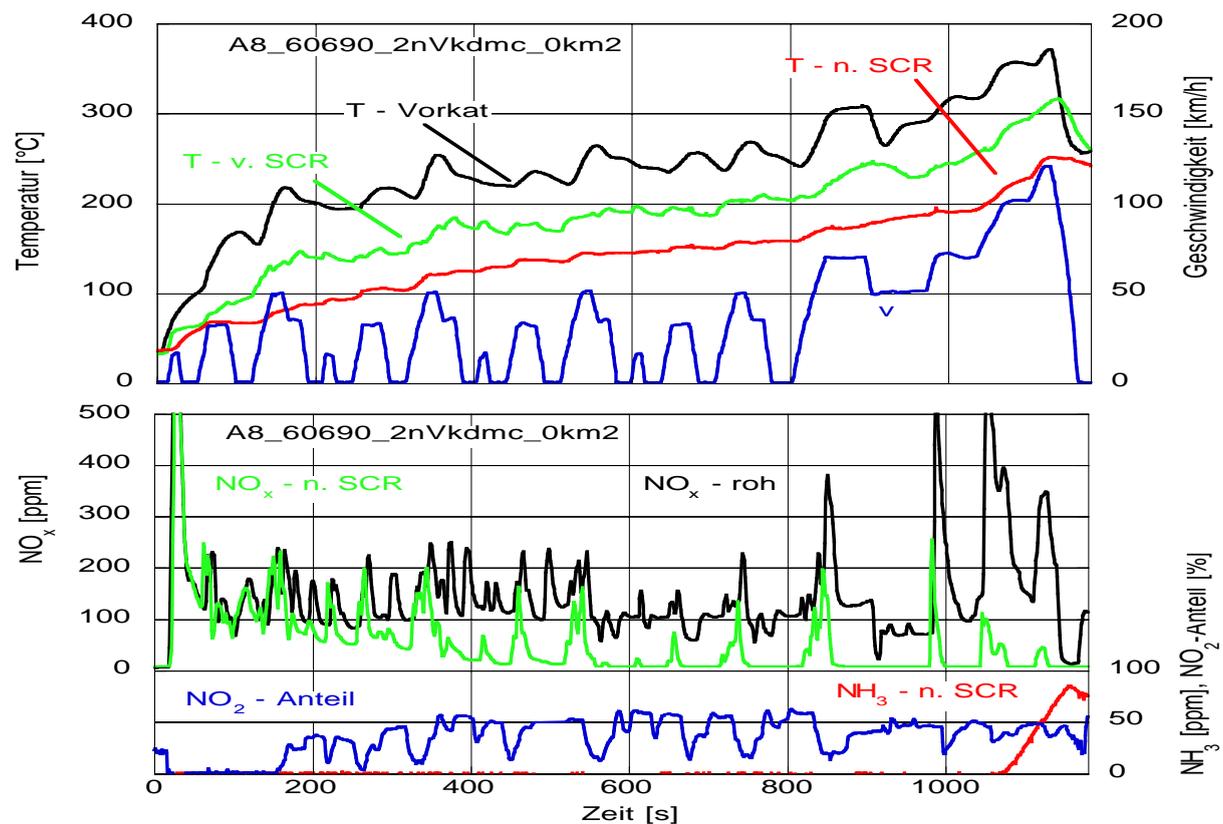


Abbildung 6.8: Alterungsuntersuchung System 2: 0 km

Dargestellt wurde in Abbildung 6.8 auch der  $\text{NO}_2$ -Anteil, der schon früh hohe Werte erreicht und über weite Testteile bei (idealen) 50 % liegt. Dies kann auch als Ursache für die deutliche Umsatzverbesserung (EUDC und Gesamt) gegenüber der Untersuchung des Systems 1 im Neuzustand (EUDC 67 %, Gesamtumsatz 52 %) gesehen werden. Die jetzt erzielte Konvertierungsrate von 63 % ist ausreichend, um den zukünftigen Grenzwert Euro 4 bezüglich der Stickoxidemissionen deutlich zu unterbieten. Durch das SCR-System wurde ein  $\text{NO}_x$ -Ausstoss von 0,18 g  $\text{NO}_2/\text{km}$  realisiert.

System-VR 2 0 km	NO <sub>x</sub> -Umsatz	NO <sub>x</sub> -Umsatz
	[%] Test 1	[%] Test 2
ECE	43	40
EUDC	84	88
Gesamt	63	63

Tabelle 6.7: NO<sub>x</sub>-Umsätze, System 2: 0 km

Nach einer Laufzeit von 15.000 km wurde das Fahrzeug erneut im MVEG-Test vermessen. Wie in Abbildung 6.9 im Vergleich zu Abbildung 6.8 zu erkennen ist, wurde nach den Vorkatalysatoren ein gegenüber dem Neuzustand erhöhter  $\text{NO}_2$ -Anteil registriert. Da die Vorkatalysatoren im Neuzustand nicht konditioniert (eingefahren) wurden, ist diese Aktivitätssteigerung erklärbar. Obwohl die hohen Stickoxid-Umsätze nicht mehr erreicht wurden, konnte der  $\text{NO}_x$ -Ausstoss dennoch auf das Euro 4-Niveau gesenkt werden.

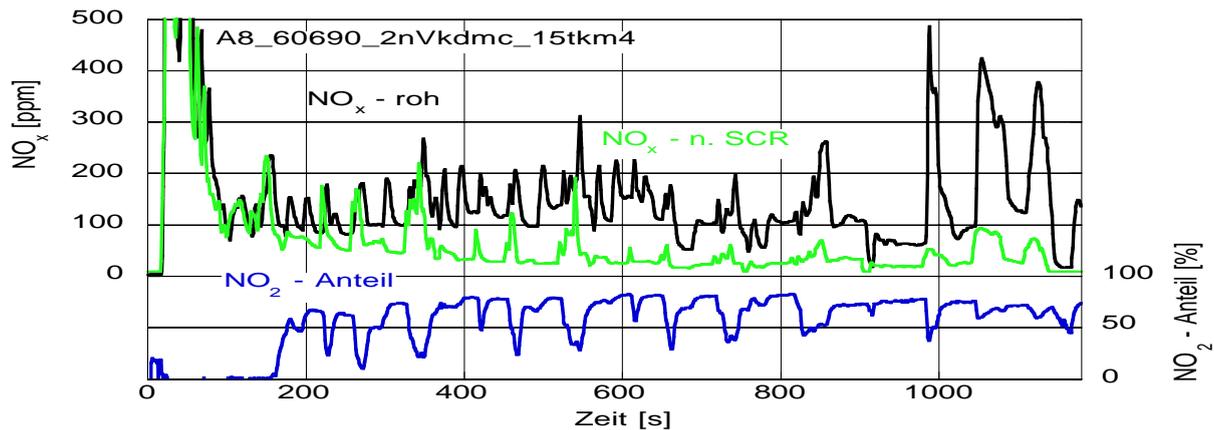


Abbildung 6.9: Alterungsuntersuchung System 2: 15.000 km

System-VR 2 15.000 km	NO <sub>x</sub> -Umsatz	NO <sub>x</sub> -Umsatz
	[%] Test 1	[%] Test 2
ECE	36	38
EUDC	76	75
Gesamt	52	54

Tabelle 6.8: NO<sub>x</sub>-Umsätze, System 2: 15.000 km

Die Stabilität des Katalysatorsystems 2 wurde auch in der dritten Versuchsreihe nach 25.000 km Laufzeit bestätigt. Gerade der gemessene  $\text{NO}_2$ -Anteil ist vergleichbar mit der vorangegangenen Untersuchung nach 15.000 km. Aber auch in diesem Fall liegt das  $\text{NO}_2$ -Niveau teilweise deutlich über dem Ideal von 50 %. Dies erklärt den  $\text{NO}_x$ -Konvertierungsrückgang gegenüber dem Neuzustand, kann aber zumindest teilweise durch eine erhöhte Harnstoffeinbringung ausgeglichen werden.

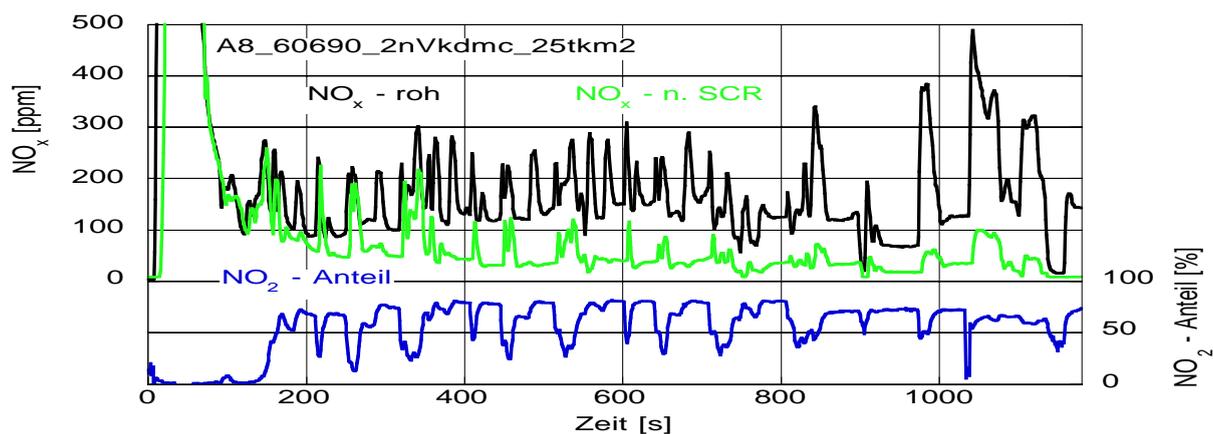


Abbildung 6.10: Alterungsuntersuchung System 2: 25.000 km

System-VR 2 25.000 km	NO <sub>x</sub> -Umsatz	NO <sub>x</sub> -Umsatz
	[%] Test 1	[%] Test 2
ECE	35	38
EUDC	80	82
Gesamt	51	54

Tabelle 6.9: NO<sub>x</sub>-Umsätze, System 2: 25.000 km

Anzumerken ist, dass bei dieser Versuchsreihe ein erhöhtes Stickoxid-Rohemissionsniveau (Messstelle nach den Vorkatalysatoren) registriert wurde. Dies könnte auf die zu diesem Zeitpunkt sehr niedrigen Außentemperaturen und geringe Luftfeuchte zurückzuführen sein (nicht ideal klimatisierbare Versuchshalle), eventuell ist auch eine Alterung des Testfahrzeugs (Tachostand > 185.000 km) die Ursache.

Die abschliessenden Tests mit dem Katalysatorsystem 2 wurden nach 45.000 km durchgeführt. Vor der Testreihe wurden die analogen NO<sub>x</sub>-Sensoren gegen Sensoren mit Can-Bus-Anbindung ausgetauscht und die Messdatenerfassung entsprechend angepasst.

Die hohen Außentemperaturen zum Testzeitpunkt, in Verbindung mit der hohen Luftfeuchte (78 %) waren vermutlich die Ursache für die rückläufigen Rohemissionen.

Gegenüber den vorangegangenen Tests konnten die Stickoxidkonvertierungsraten wieder auf das Anfangsniveau der Testreihe gesteigert werden. Maximal wurde eine Gesamtumsatzrate von 63 % erreicht. Als Begründung für die Verbesserung

des Systems kann der leicht rückläufige  $\text{NO}_2$ -Anteil aufgeführt werden, der jetzt über weite Bereiche des MVEG-Tests bei idealen 50 % liegt.

Folgende  $\text{NO}_x$ -Konvertierungsraten konnten erzielt werden.

System-VR 2 45.000 km	$\text{NO}_x$ -Umsatz [%] Test 1	$\text{NO}_x$ -Umsatz [%] Test 2	$\text{NO}_x$ -Umsatz [%] Test 3	$\text{NO}_x$ -Umsatz [%] Test 4
ECE	46	46	40	42
EUDC	87	78	74	77
Gesamt	63	59	55	58

Tabelle 6.10:  $\text{NO}_x$ -Umsätze, System 2: 45.000 km:

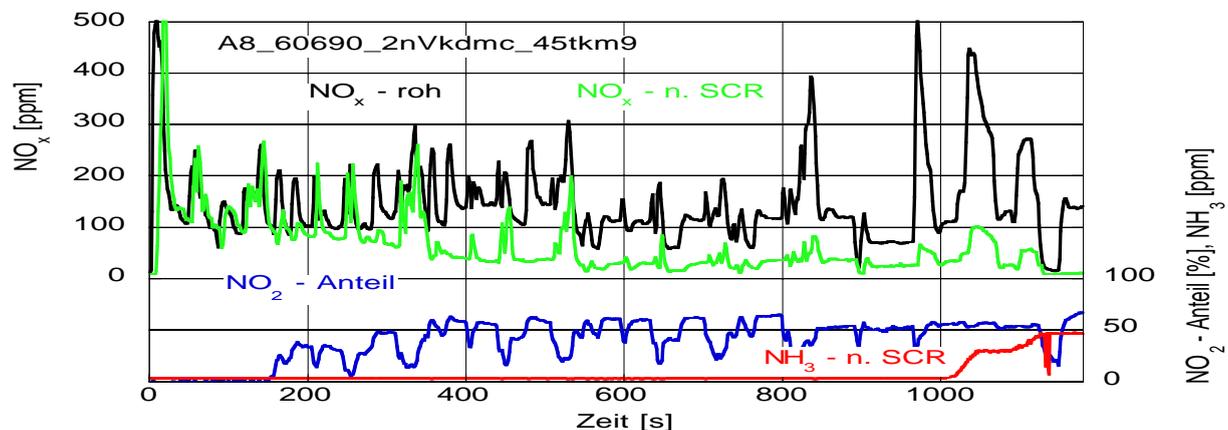


Abbildung 6.11: Alterungsuntersuchung System 2: 45.000 km (Test SCR 4)

Beim ersten Test wurde keine  $\text{NH}_3$ -Messung durchgeführt, die hohe Umsatzrate lässt aber auf  $\text{NH}_3$ -Schlupf schließen, somit wurde für Test 2 die Reduktionsmitteldosierung leicht reduziert, entsprechend war der Umsatz im EUDC-Teil geringer.

Für die Tests 3 und 4 wurde die Dosierung wieder auf das Niveau von Test 1 angehoben, allerdings konnten die hohen Umsätze nicht mehr erreicht werden. (Die Luftfeuchte lag dabei bei 72 %.) In Test 4 wurde mit dem PSI-Ammoniakmessgerät (Messbereichsgrenze 50 ppm) Reduktionsmittelschlupf detektiert.

### 6.2.3 FTP 75-Test mit Katalysatorsystem 2

Zum Abschluss der Versuchsreihe mit Katalysatorsystem 2 wurde ein Test entsprechend der US-Norm FTP 75, City-Zyklus durchgeführt. Die deutlich stärkeren Beschleunigungsphasen gegenüber dem MVEG-Test und die damit verbundenen dynamischeren Schadstoffkonzentrationsänderungen und steileren

Temperaturgradienten stellen höhere Anforderungen an das System zur Abgasnachbehandlung. Andererseits erlaubt das frühe Erreichen eines höheren Katalysatortemperaturniveaus eine weitgehende online-Reduktionsmitteldosierung (Dabei richtet sich die Harnstoffdosierung nach dem aktuellen Bedarf, ermittelt über den  $\text{NO}_x$ -Sensor im Rohabgas). Somit wurde zu Testbeginn nur eine kurze Zeit überstöchiometrisch dosiert, um frühzeitig  $\text{NH}_3$  zur Verfügung zu stellen. Die starke Beschleunigungsphase gleich zu Testbeginn führt zum raschen Aufheizen des SCR-Katalysators, bereits nach ca. 200 s Testdauer wurden  $200\text{ °C}$  vor dem SCR-Katalysator gemessen. Dieses Niveau wird, abgesehen von der 10 min langen Stillstandsphase, über den gesamten Test gehalten.

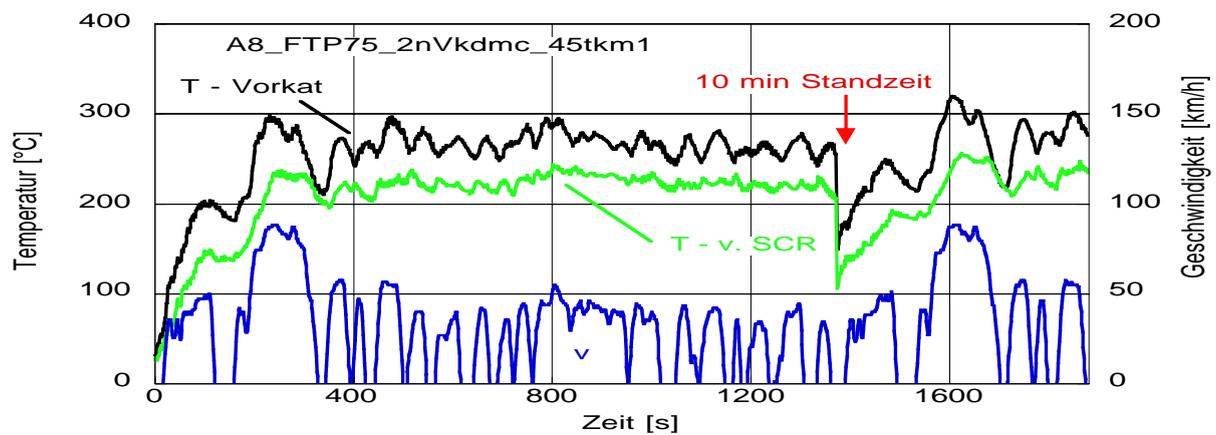


Abbildung 6.12: FTP 75-Test, Temperatur- und Geschwindigkeitsverlauf, System 2

Entsprechend dem für das SCR-System günstigen Temperaturniveau sanken die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen nach dem SCR-Katalysator, wie in Abbildung 6.13 dargestellt, bereits zu einem frühen Testzeitpunkt deutlich ab.

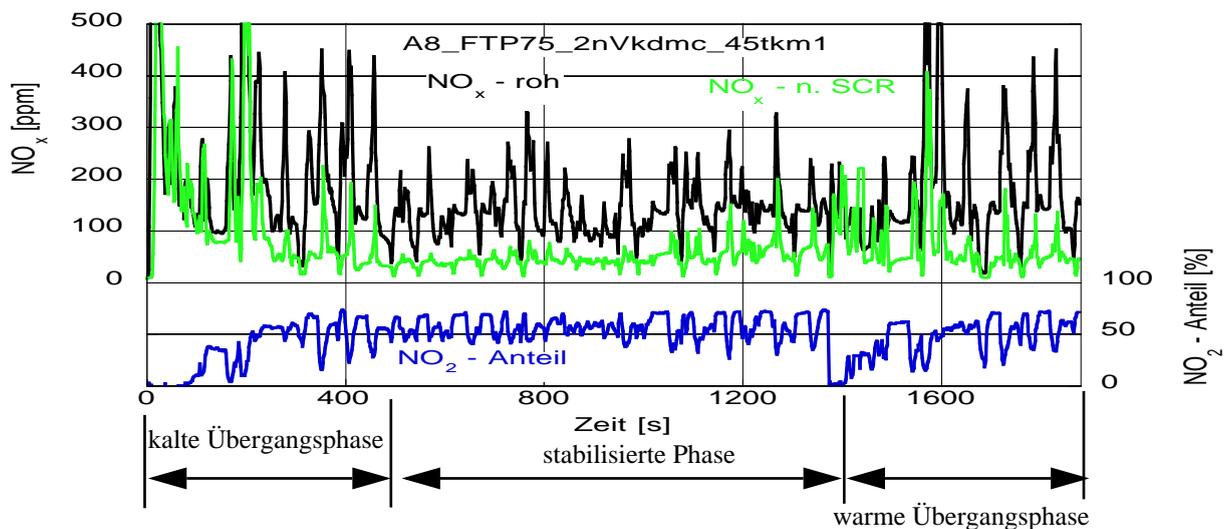


Abbildung 6.13: FTP 75-Test, Stickoxidkonzentrationsverlauf, System 2

Die Konvertierungsraten in den einzelnen Testabschnitten waren:

**Kalte Übergangsphase**, 0 bis 505 s: 40 % (**Bewertungsfaktor, BF** = 0,43)

**Stabilisierte Phase**, 506 bis 1372 s: 67 % (anschliessend 10 min Standzeit),  
(BF = 1)

**Warme Übergangsphase**, 1373 bis 1877 s: 61 % (BF = 0,57)

Mit den Wichtungsfaktoren ergibt sich ein Gesamt-Testumsatz von 59 %.

#### 6.2.4 Fazit zu den Alterungsuntersuchungen am Katalysatorsystem

Die Gesamtperformance der Abgasanlage, bestehend aus den Vorkatalysatoren und dem SCR-Katalysator, ist stark abhängig vom Zustand der Einzelkomponenten. Ein genaues Abstimmen des Volumens und der Beschichtung (Platinbeladung) der Vorkatalysatoren ist entscheidend für die Generierung des benötigten NO<sub>2</sub>-Anteils. Eine Alterung der Vorkatalysatoren gerade bzgl. der Tieftemperaturaktivität führt somit schnell zu einer unverhältnismäßig starken Funktionseinschränkung des Gesamtsystems. Dies zeigte sich bei Katalysatorsystem 1. Während im erhöhten Temperaturbereich eine gute Funktion der SCR-Anlage auch mit gealterten Vorkatalysatoren nachgewiesen werden konnte (Abbildung 6.6), war das System im Tieftemperaturbereich bereits nach relativ kurzer Testdauer von 10.000 km nicht mehr in der Lage, zufriedenstellende NO<sub>x</sub>-Konvertierungsraten zu ermöglichen. Mit Katalysatorsystem 2 konnten dagegen über die gesamte Testlaufzeit, gemessen am Neuzustand, sehr gute Stickoxidumsätze verwirklicht werden.

Wesentlich für eine hohe Stickoxidkonvertierung ist die Standfestigkeit der Katalysatoren, auch um ein ständiges Anpassen der Dosierstrategie an den jeweiligen Zustand zu vermeiden. Dies ist gerade dann von Bedeutung, wenn keine Steuerung der Reduktionsmittelzufuhr über NO<sub>x</sub>-Sensoren, sondern eine Kennfeld-basierte Regelung verwirklicht wird.

Am eingesetzten SCR-Katalysator konnte über die gesamte Testdauer von über 70.000 km keine erkennbare Alterung festgestellt werden.

Die grundsätzliche Funktion der NO<sub>x</sub>-Sensoren kann als sehr gut bezeichnet werden, allerdings gibt es deutliche Schwächen bei der Dauerhaltbarkeit (siehe Kapitel 6.3.1). Um einen vorzeitigen Ausfall der Sensoren zu vermeiden, muss sowohl die Aufheizphase der Sensoren als auch die Abgastemperatur berücksichtigt werden. Gerade durch die Flüssigdosierung besteht die Gefahr, dass der „nach-SCR-Sensor“ durch unverdampfte Flüssigkeit einen „Wasserschlag“ bekommt, d.h eine Beschädigung der Sensorkeramik auftritt. Zur Vermeidung darf der Sensor erst zugeschaltet werden, wenn das Abgassystem warm genug ist, um ein vollständiges Verdampfen der zugeführten Harnstofflösung zu gewährleisten.

## 6.3 Die SCR-Anlage im Praxiseinsatz

Die SCR-Anlage war in dem Versuchsfahrzeug über 3 Jahren und 150.000 km im Praxiseinsatz. Sowohl tägliche Besorgungsfahrten überwiegend im Stadtverkehr, als auch längere Dienstfahrten mit hohem Autobahnanteil wurden von verschiedenen Fahrern durchgeführt. Das System erwies sich grundsätzlich als standfest. Zu den regelmäßigen Wartungsarbeiten gehörte in erster Linie die Überprüfung der Reduktionsmitteldüse, die über einen Schlauchanschluss am Kompressor im Kofferraum mit Wasser gespült werden konnte. Der Kondensatabscheider des Kompressors musste regelmäßig kontrolliert und geleert werden.

Weiterhin musste der Füllstand des Reduktionsmittelbehälters kontrolliert und gegebenenfalls Harnstoffwasserlösung (HWL) nachgefüllt werden. Der ermittelte Reduktionsmittel-Verbrauch lag im Praxisbetrieb bei ca. 1,39 bis 1,41 g/km (hoher Autobahnanteil).

### 6.3.1 NO<sub>x</sub>-Sensoren im Praxiseinsatz

Eine Überprüfung der NO<sub>x</sub>-Sensoren erfolgte jeweils in Verbindung mit den Abgasuntersuchungen auf dem Rollenprüfstand. Nachfolgende Abbildung zeigt die Funktion des NO<sub>x</sub>-Sensors nach dem SCR-Katalysator im Vergleich zu einem heissmessenden CLD (Ecophysics) während eines MVEG\_B-Tests.

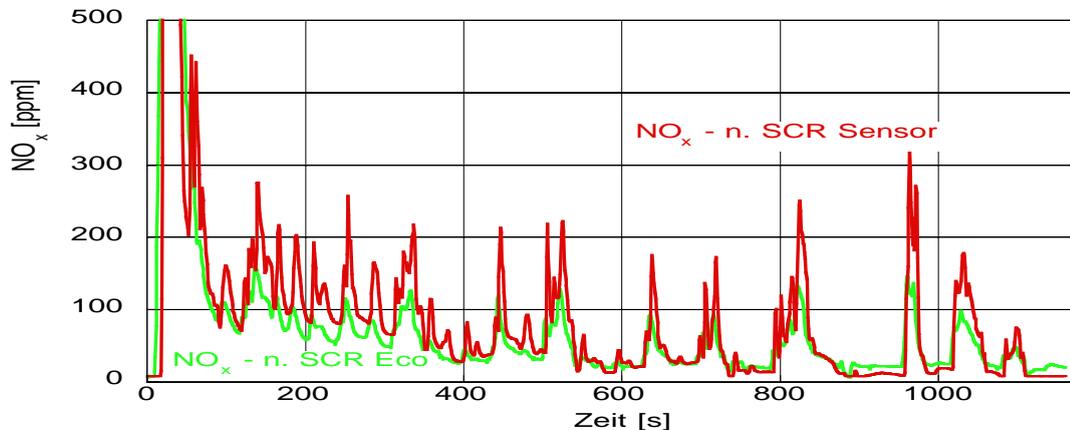


Abbildung 6.14: Neuzustand: Vergleich Sensor / CLD Ecophysics n.SCR

Es zeigt sich, dass der Sensor sowohl im Niveau als auch im Ansprechverhalten sehr gute Übereinstimmungen mit dem Standardmessgerät liefert. Dies gilt ebenso für den im Rohabgas messenden Sensor, der für die Steuerung der Reduktionsmittelmenge verantwortlich ist. Gerade dessen Funktion bestimmt maßgeblich die Leistungsfähigkeit der SCR-Anlage im Praxistest bezüglich der erreichbaren Konvertierungsraten und der Vermeidung von Reduktionsmittelschlupf.

Der zweite Sensor (nach SCR-Katalysator) dient im Versuchsfahrzeug lediglich der online-Darstellung der NO<sub>x</sub>-Umsatzraten. Bereits nach 20.000 km Fahrzeug-

einsatz wurde eine Verschlechterung der Funktion dieses Sensors registriert.

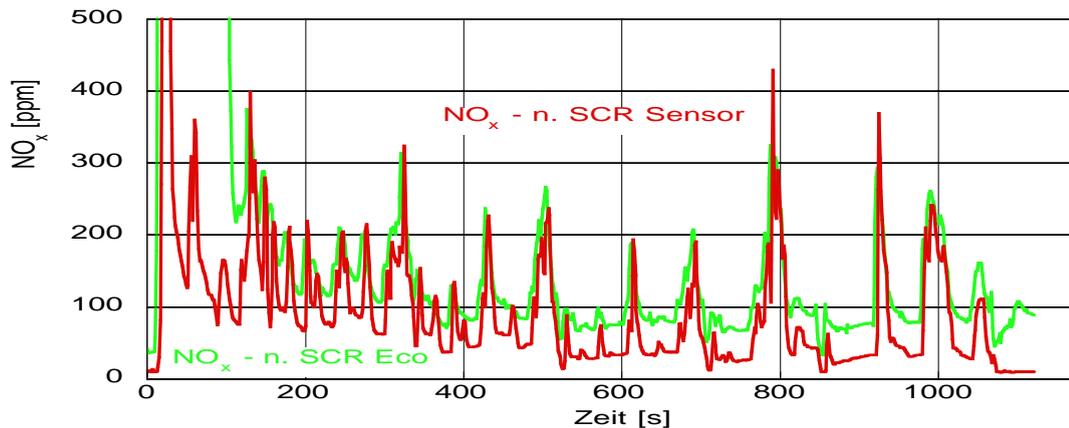


Abbildung 6.15: Vergleich Sensor n.SCR / CLD Ecophysics: 20.000 km

Da es sich vor allem um eine Niveaushiftung handelte, konnte die Funktion des Sensors und damit die Darstellung der  $\text{NO}_x$ -Umsätze im Praxisbetrieb durch die Einführung eines Korrekturfaktors im Messdatenerfassungsprogramm wieder hergestellt werden (siehe Abbildung 6.16). Es ist eine sehr gute Übereinstimmung der Messwerte vor (schwarze Kurve) bzw. nach (grüne Kurve) dem SCR-Katalysator zu erkennen. Lediglich bei abgeschalteter Eindüsung und hohen Abgastemperaturen (Autobahnfahrt) waren größere Sensorabweichungen zu erkennen.

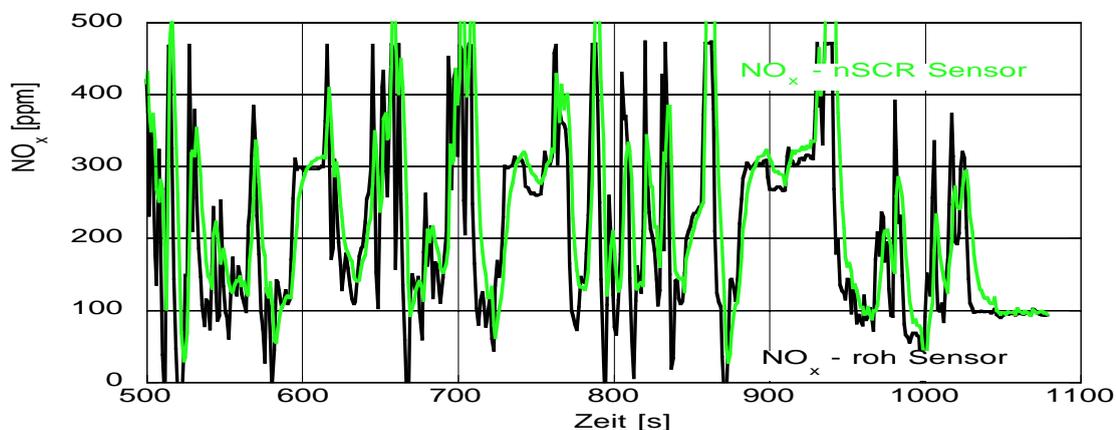


Abbildung 6.16: Vergleich der  $\text{NO}_x$ -Sensoren vor / nach SCR, ohne Eindüsung, Stadtfahrt

Im Laufe der Untersuchungen verschlechterte sich die Funktion des Sensors nach SCR weiter, bis schließlich keine brauchbaren Messergebnisse mehr angezeigt wurden.

Der für die Steuerung der Reduktionsmittelmenge maßgebliche erste Sensor zeigte sich weitaus standfester, erst gegen Ende der Untersuchungsreihe wurde der

Sensor ebenfalls durch einen Korrekturfaktor an den CLD angepasst.

Vor der Abschlussuntersuchung des Katalysatorsystems 2 (Kapitel 6.2.2) wurden die analogen Sensoren gegen  $\text{NO}_x$ -Sensoren mit CAN-Anbindung getauscht. Durch die Anbindung an den CAN-Bus des Fahrzeugs stehen für weitere Tests auch im Straßenbetrieb die Fahrgeschwindigkeit, die Motordrehzahl und die Fahrpedalstellung [%] zu Verfügung.

Die Funktion der CAN-Sensoren wird durch nachfolgende Darstellung eines FTP75-Rollentests verdeutlicht. Die Dynamik und das ermittelte  $\text{NO}_x$ -Konzentrationsniveau stimmen sehr gut mit dem Standardmessgerät überein. Zu sehen ist auch ein kurzes Aussetzen des Sensorsignals, verursacht durch eine betriebsbedingte (Nach-) Heizphase des Sensors, in der kein Messsignal ausgegeben wird.

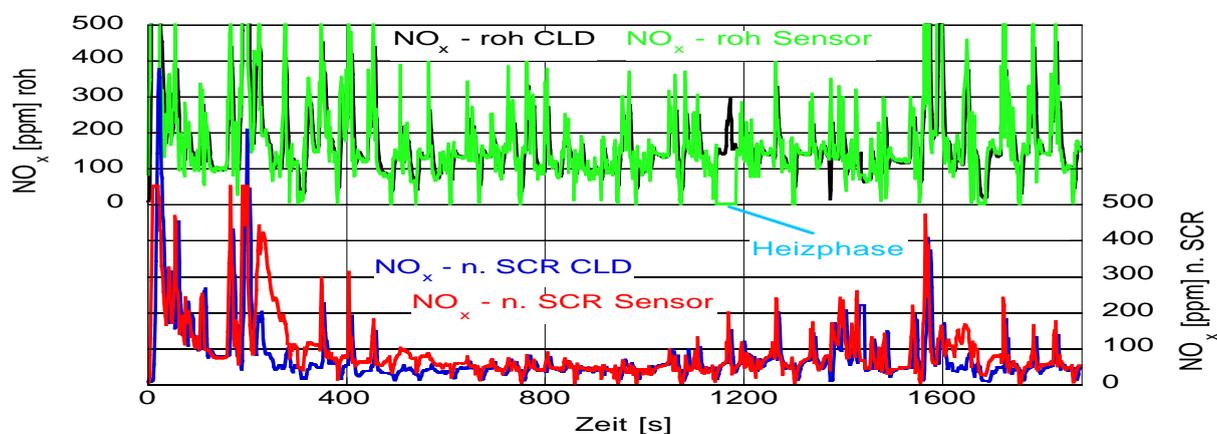


Abbildung 6.17: Vergleich der Can- $\text{NO}_x$ -Sensoren, FTP 75-Test

In weiteren Tests zeigten sich teilweise deutliche Abweichungen der nach-SCR-Werte des Sensors vom heißmessenden CLD. Dies könnte auf eine relativ starke Querempfindlichkeit des Sensors auf Ammoniak zurückzuführen sein.

Eventuell spielt dabei auch die in das Abgassystem eingebrachte Feuchte (Harnstofflösung) eine Rolle, da die Abweichungen nicht direkt mit messbarem Reduktionsmittelschlupf gekoppelt sind. Stellenweise lagen dabei die Messwerte über den Rohemissionen und waren somit unbrauchbar.

### 6.3.2 $\text{NO}_x$ -Konvertierung im Praxiseinsatz

Nachfolgendes Beispiel zeigt einen Kaltstart mit anschließender Überlandfahrt bis in den Stadtverkehr. (Eine Erfassung des Geschwindigkeitssignals stand nicht zur Verfügung.)

Die Reduktionsmittel-Eindüsung wurde erst beim Erreichen einer Grenztempera-

tur ( $T\text{-v.SCR} > 130\text{ °C}$ ) gestartet, dann wurde nach folgendem Schema dosiert:

$$130\text{ °C} < T\text{-v.SCR} < 220\text{ °C}, \alpha = 1$$

$$220\text{ °C} < T\text{-v.SCR} < 400\text{ °C}, \alpha = 0,7$$

$$T\text{-v.SCR} > 400\text{ °C}, \alpha = 0,5$$

Diese Dosierstrategie soll Überdosierungen und somit Reduktionsmitteldurchbruch in allen Temperatur- und Raumgeschwindigkeitsbereichen vermeiden und orientiert sich an Erkenntnissen aus den Prüfstandsuntersuchungen. Allerdings werden gerade in der relativ kalten Anfangsphase durch den Verzicht auf eine Reduktionsmittelvorlagerung, analog zum MVEG-Test, höhere Umsätze verhindert.

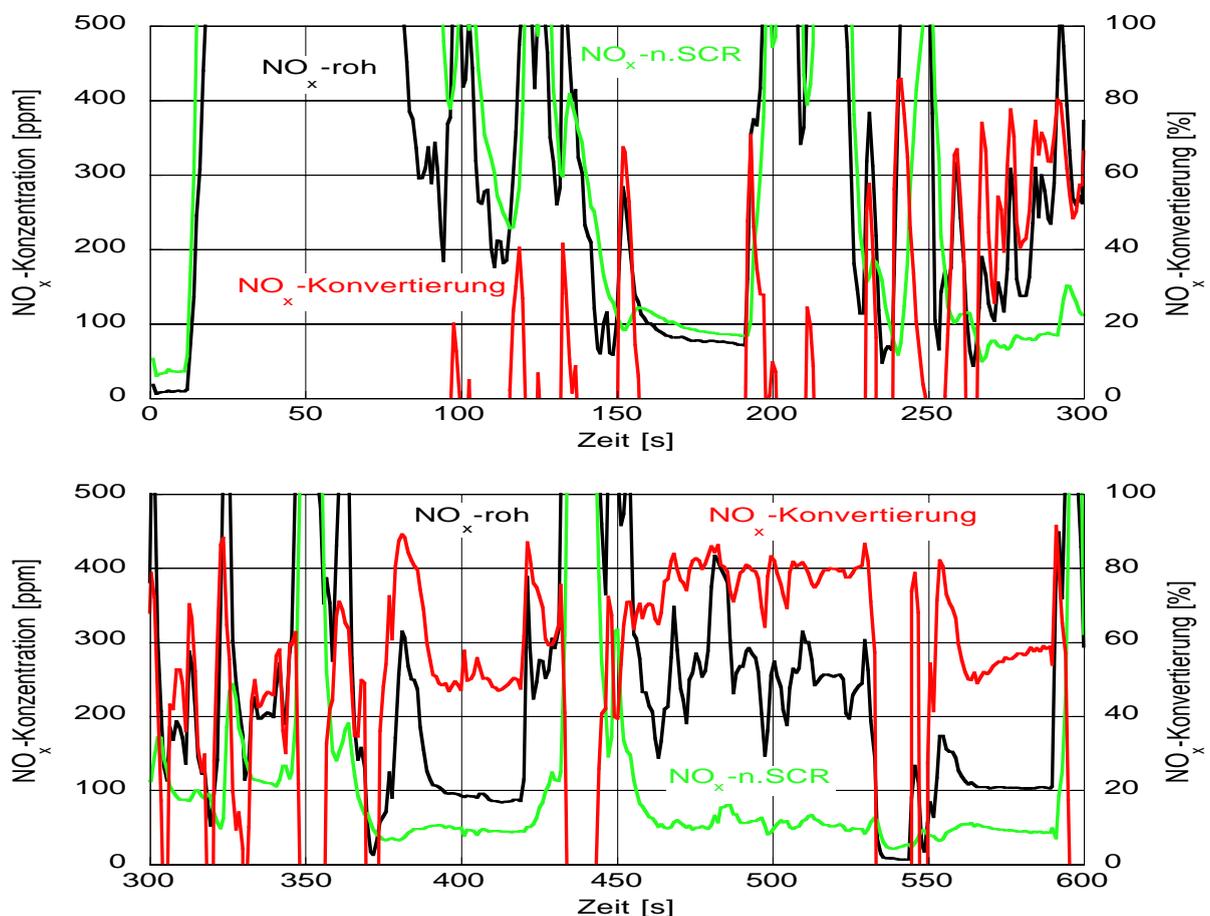


Abbildung 6.18: NO<sub>x</sub>-Konvertierung nach Kaltstart, Straßentest

Abbildung 6.18 zeigt die ersten 600 s eines Praxistests mit Kaltstart. Ab ca. 250 s ist eine steigende Stickoxidumsetzung zu erkennen, die relativ schnell Werte bis über 70 % erreicht. Die Fahrt ist als Überlandfahrt mit Ortsdurchfahrten einzustufen, ab ca. 400 s sind fast durchgängig hohe NO<sub>x</sub>-Konvertierungen zu erkennen. Das Temperaturniveau liegt dabei bei ca. 220 bis 270 °C vor SCR-Katalysator (siehe Abbildung 6.21)

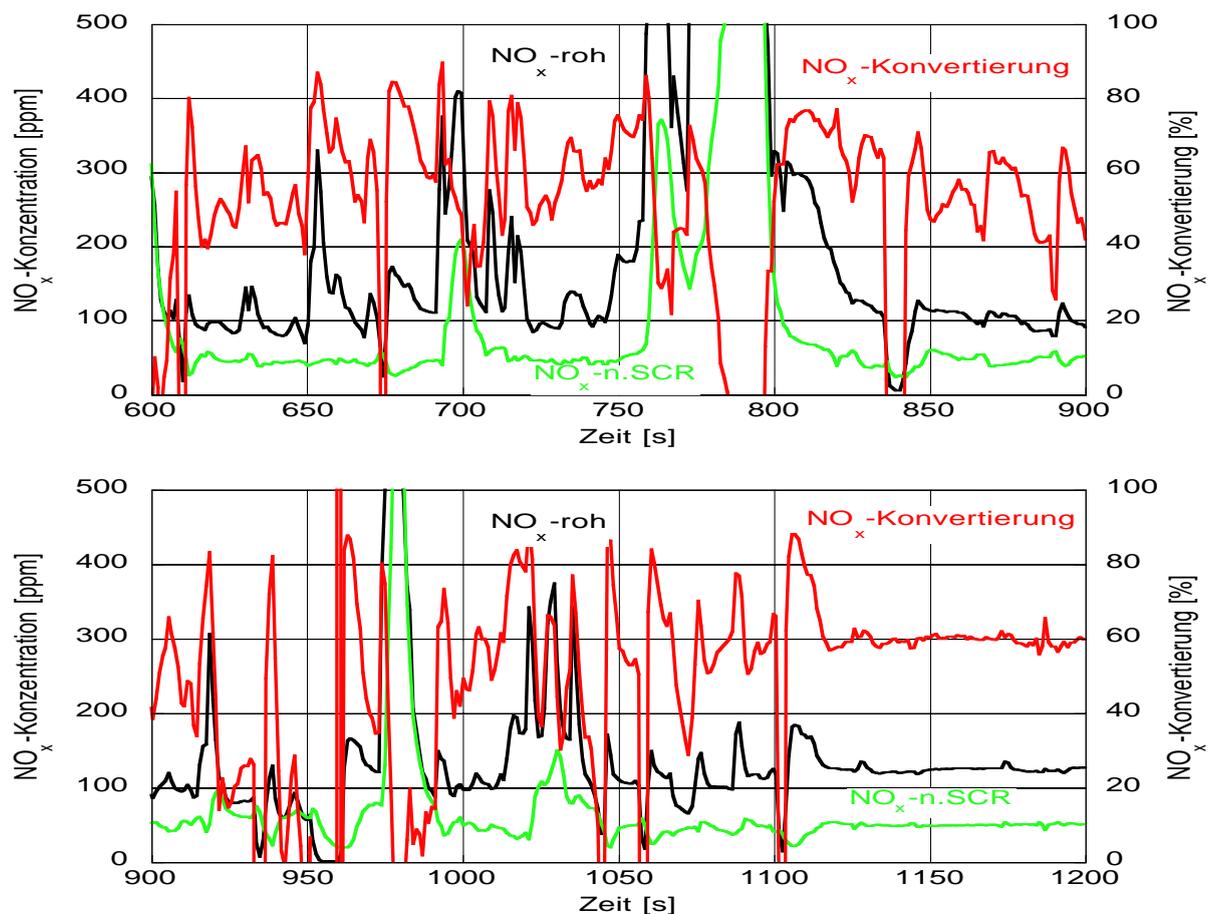


Abbildung 6.19: NO<sub>x</sub>-Konvertierung 600 - 1200 s Testdauer, Straßentest

Abbildung 6.19 zeigt bereits durchgängig hohe NO<sub>x</sub>-Konvertierungsraten. Bei ca. 900 s war die Einfahrt von der Landstraße in die Stadt. Erkennbar ist eine lange Konstantphase ab ca. 1120 s bei der durchgehend 60 % NO<sub>x</sub>-Umsatz erzielt wird. Es handelt sich dabei um eine lange Rotlichtphase mit laufendem Motor.

In Abbildung 6.20 ist der restliche Verlauf der Versuchsfahrt dargestellt. Es werden im Stadtverkehr teilweise NO<sub>x</sub>-Umsätze bis 80 % erzielt.

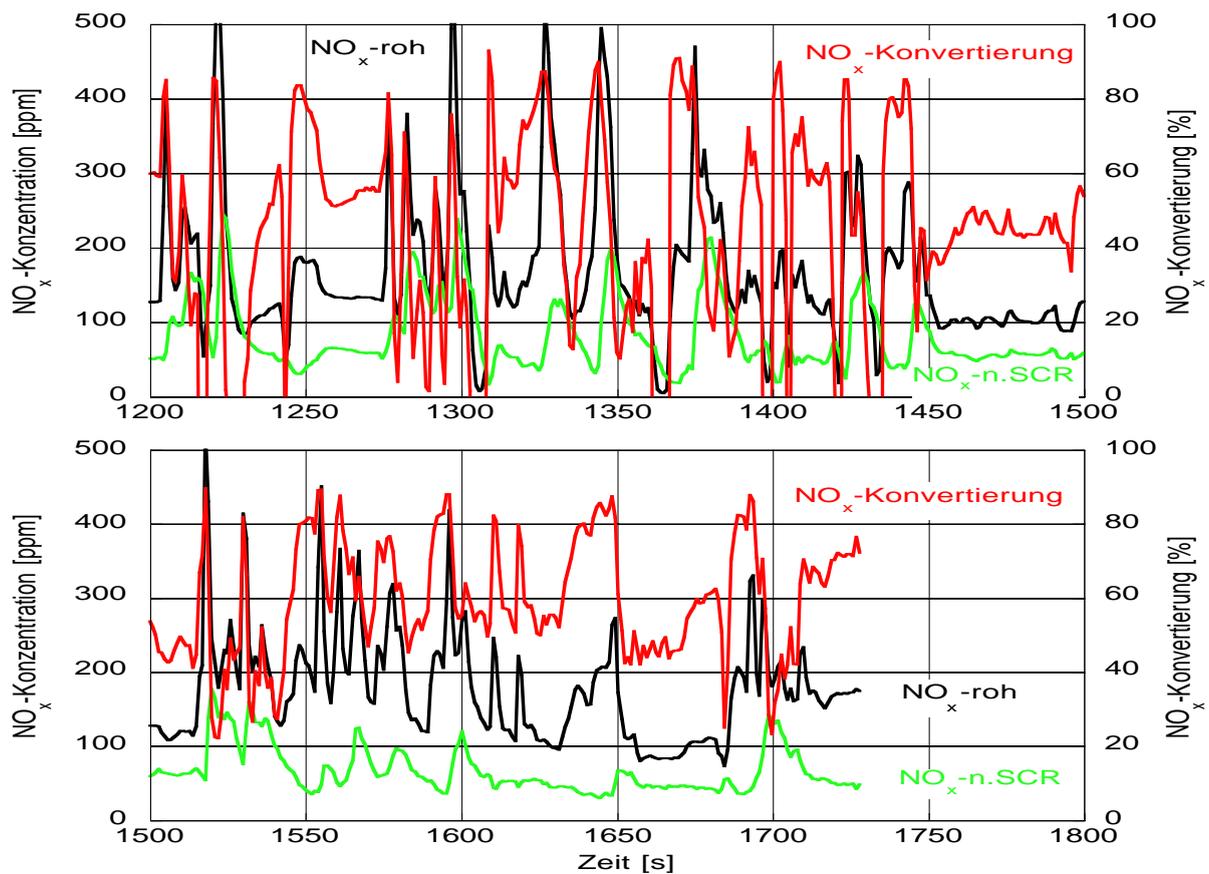


Abbildung 6.20:  $\text{NO}_x$ -Konvertierung 1200 s bis Testende, Straßentest

Nachfolgende Abbildung zeigt den Temperaturverlauf über die gesamte Versuchsdauer. Es zeigt sich, dass nach einer relativ kurzen Aufheizphase Temperaturen im Bereich von 200 bis 300 °C sowohl in der Überlandphase, als auch im Stadtbetrieb dominieren.

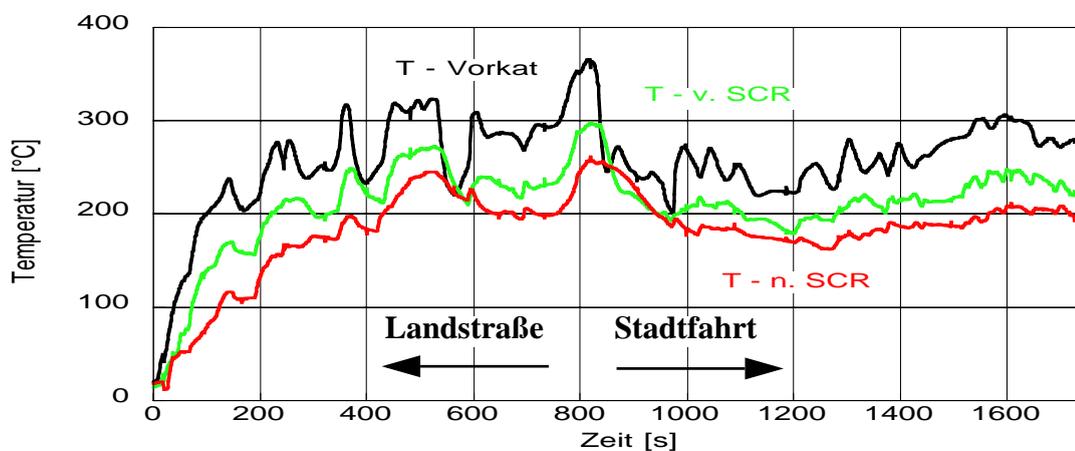


Abbildung 6.21: Temperaturverlauf während der Testfahrt

Somit liegt das Temperaturniveau im vom EUDC-Teil des MVEG-Tests bekannten Bereich, in dem auf eine Reduktionsmittelvorlagerung verzichtet und online dosiert werden kann. Durch eine „kontrollierte“ Vorlagerung in der kalten Startphase könnte allerdings bereits zu einem früheren Zeitpunkt eine höhere Stickoxidkonvertierung erzielt werden.

Der im gezeigten Fahrversuch errechnete Gesamt-NO<sub>x</sub>-Umsatz beträgt 35,7 % und liegt damit doch deutlich unter den aus den MVEG\_B-Tests bekannten Umsätzen. Die Ursachen hierfür sind im wesentlichen in der auf Vermeidung von Reduktionsmittelschlupf ausgelegten Dosierstrategie zu suchen. Dabei wird gerade im Tieftemperaturbereich auf die Reduktionsmittelvorlagerung verzichtet, um auch bei plötzlich auftretenden Last- und somit Temperatursprüngen keine NH<sub>3</sub>-Freisetzung zu ermöglichen. Auch im mittleren Temperaturbereich von 220 bis 400 °C wird mit einem Feedverhältnis von  $\alpha = 0,7$  sehr zurückhaltend dosiert.

Durch den Einsatz eines mobilen NH<sub>3</sub>-Messgerätes können Aussagen über die tatsächlich auftretende Ammoniakmenge nach dem SCR-Katalysator ermöglicht werden. Somit lässt sich die Dosierstrategie weiter optimieren und gleichzeitig die Schlupfgefahr verringern. Auch der Einsatz eines zusätzlichen Oxidationskatalysators (Sperrkatalysator) würde, zumindest in bestimmten Betriebsphasen, eine höhere Belastung des SCR-Katalysators ermöglichen.

### 6.3.3 Reduktionsmittelschlupfgefahr im Praxiseinsatz

Um eine genauere Aussage über die Gefahr des NH<sub>3</sub>-Durchbruchs während des Fahrbetriebs zu erhalten, wurde das beschriebene PSI-Messgerät im Versuchsfahrzeug installiert. Die Abgasentnahmesonde wurde noch vor den Endschalldämpfern an der Abgasanlage angeschlossen, das komplette Messgerät konnte auf der Rücksitzbank untergebracht werden. Über einen zusätzlich im Kofferraum installierten 220 V Anschluss wurde der Ammoniak-Analysator mit Spannung versorgt. Die Messleitung wurde für die Versuchsfahrt aus der geöffneten hinteren Seitenscheibe zum Unterboden geführt. Somit konnte die Messleitung relativ kurz gehalten werden und es musste nur ein geringer Höhenunterschied mit der Absorptionslösung überwunden werden.

Für diese Untersuchungsreihe waren bereits neue, an den CAN-Bus angebundene NO<sub>x</sub>-Sensoren verbaut. Durch den Zugriff auf den CAN-Bus standen somit weitere Messgrößen wie Fahrzeuggeschwindigkeit, Drehzahl und Gaspedalstellung zur Verfügung.

In einer ersten Versuchsfahrt wurde bewusst ein Reduktionsmitteldurchbruch durch Überdosierung herbeigeführt, um die generelle Funktionsfähigkeit des Messgerätes während des Fahrbetriebs mit Erschütterungen an den Messsonden zu überprüfen.

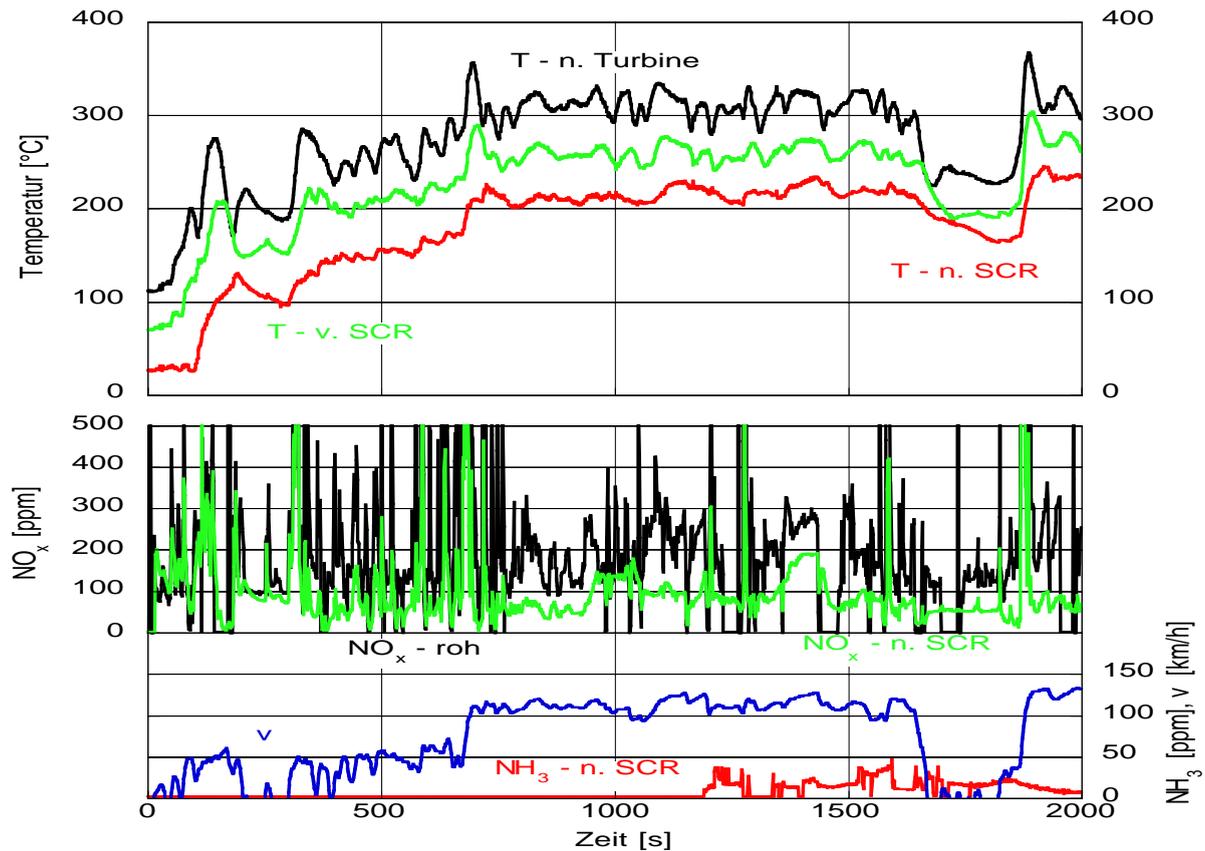


Abbildung 6.22: Reduktionsmittelschlupf, Dosierung ansteigend auf  $\alpha=1,5$

In Abbildung 6.22 ist der provozierte Reduktionsmitteldurchbruch bei erhöhter Harnstoffdosierung und leicht erhöhtem Temperaturniveau während einer Autobahnfahrt mit ca. 125 km/h dargestellt. Zunächst überwiegt die Einspeicherfähigkeit des Katalysators, dann stellen sich akzeptable  $\text{NO}_x$ -Konvertierungsraten ein. Erst nach längerer Reduktionsmittelzufuhr mit steigender Reduktionsmittelmenge lässt sich ein  $\text{NH}_3$ -Schlupf erzeugen. Auch das Ansprechverhalten bzw. die Dynamik des prinzipbedingt trägen Messgeräts ist für Grundlagenuntersuchungen dieser Art ausreichend.

Vereinzelt finden sich „Aussetzer“ der  $\text{NO}_x$ -roh-Werte, die auf ein Nachheizen des Sensors zurückzuführen sind. In diesen Phasen werden vom Sensor keine Messergebnisse ausgegeben.

Um die Notwendigkeit einer an das Temperaturniveau des Katalysators angepassten Dosierstrategie zu überprüfen bzw. zu demonstrieren wurde in einer weiteren Versuchsfahrt die Reduktionsmittelmenge bei konstant  $\alpha = 1$  gehalten.

Zunächst wurde die Fahrt durch die Stadt mit aufgezeichnet (Abbildung 6.23). Es zeigte sich zu Testbeginn eine gute Übereinstimmung der Sensoren, dann stellte sich schnell eine gute Stickoxidkonvertierungsrate ein. Ab 300 s liegen die Umsatzraten in diesem Test bei über 50 %.

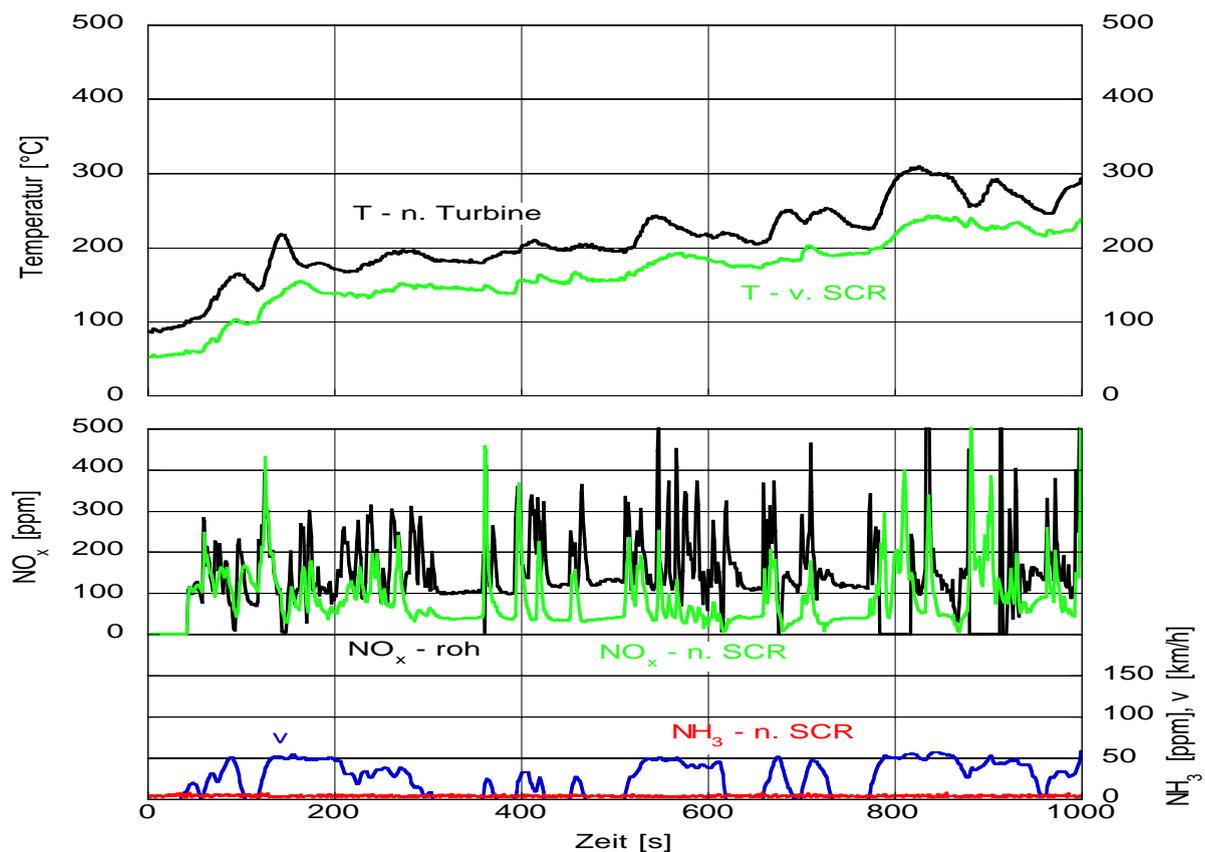


Abbildung 6.23: Stadtverkehr, Dosierung konstant  $\alpha=1,0$

Wie in Abbildung 6.23 zu erkennen ist, kann im Stadtverkehr bei der verwendeten Dosierstrategie auch nach 1000 s Testdauer kein Ammoniakschlupf detektiert werden. Der Katalysator arbeitet noch im Temperaturbereich der Einspeicherung.

Im darauffolgenden Autobahnabschnitt (Abbildung 6.24) kann über längere Zeit ebenfalls eine online-Dosierung mit  $\alpha = 1$  vorgenommen werden, bis sich ein leichter Reduktionsmitteldurchbruch einstellt. Dieser NH<sub>3</sub>-Schlupf erfolgt aber nicht schlagartig, sondern allmählich ansteigend und somit kontrollierbar. Dies ist wesentlich für eine vereinfachte Dosierstrategie, da bisher mit unkontrollierbaren NH<sub>3</sub>-Durchbrüchen gerechnet wurde.

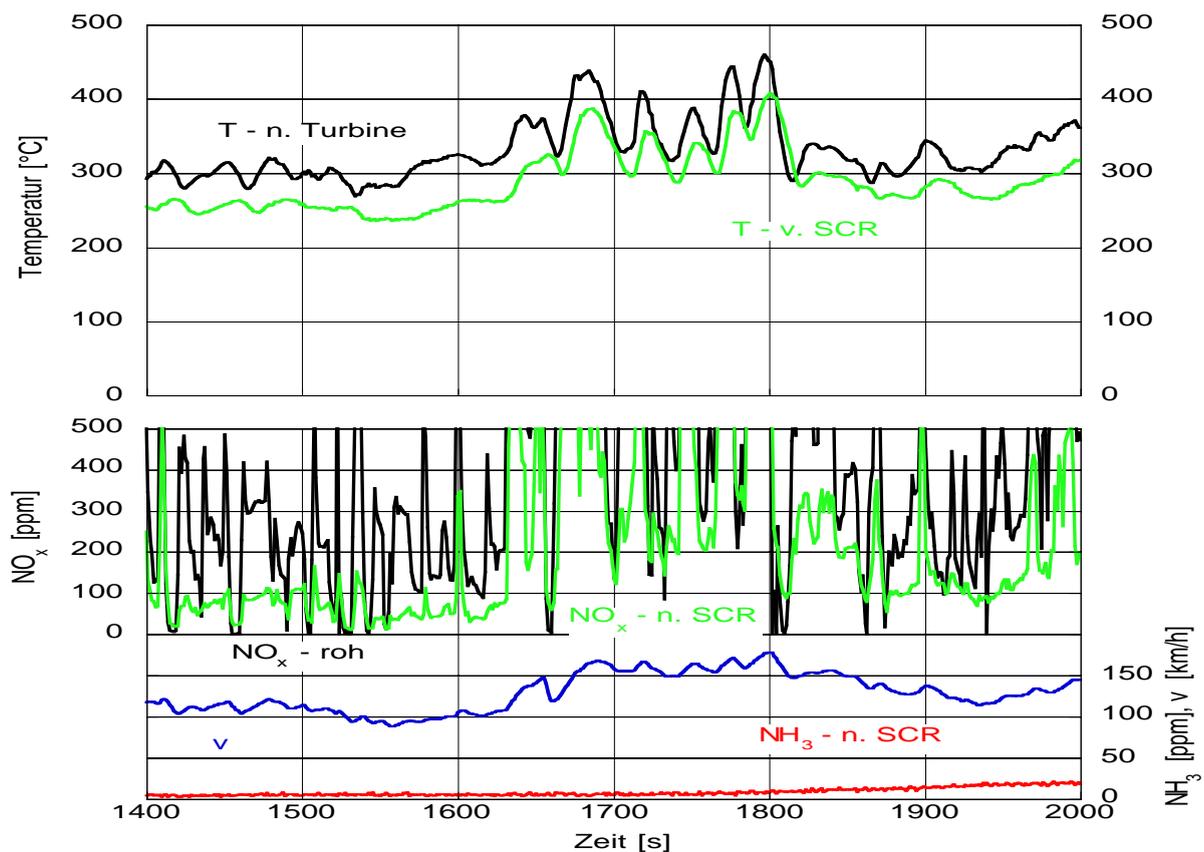


Abbildung 6.24: Autobahnfahrt, Dosierung konstant  $\alpha=1,0$

Die gezeigten Messergebnisse lassen darauf schließen, dass bei Vermeidung einer Dosierstrategie mit NH<sub>3</sub>-Vorlagerung im Kaltstartbereich, eine relativ einfache, temperaturgesteuerte online-Dosierung erfolgen kann. Dazu kann über fast den gesamten Niedertemperaturbereich im Stadtverkehr mit einem Feedverhältnis von  $\alpha = 1,0$  gefahren werden, bzw. um zusätzliche Sicherheit zur Schlupfvermeidung zu erhalten mit  $\alpha < 1,0$ . Erst ab einer höheren, je nach Katalysatorsystem zu bestimmenden Grenztemperatur wird eine unterstöchiometrische Ammoniakdosierung zur Vermeidung von unerwünschtem NH<sub>3</sub>-Schlupf zweckmäßig.

### 6.3.4 Fazit zu den Untersuchungen der SCR-Anlage im Praxiseinsatz

Das ursprünglich nur zu Demonstrationszwecken aufgebaute Versuchsfahrzeug mit Flüssigharnstoff-SCR-Anlage konnte im Rahmen dieser Arbeit einem Dauertestprogramm unterzogen werden, das eine Fahrstrecke von über 150.000 km beinhaltet.

Neben der gezielten Untersuchung der verbauten Katalysatorsysteme wurden auch die spezifischen SCR-Komponenten bezüglich ihres Alterungsverhaltens geprüft. Dabei zeigten sich gerade die zur Harnstoff-Förderung und Dosierung benötigten Bauteile wie Förderpumpe, Kompressor und Taktventil als sehr standfest. Außer Wartungsarbeiten wie z.B. Entleerung des Kondensatbehälters am Kompressor oder Austausch einer defekten Dichtung traten keine nennenswerten Schäden auf.

Dagegen zeigten sich die  $\text{NO}_x$ -Sensoren als störanfällig und mussten nach anfänglich sehr guter Funktion (auch im Vergleich zur Standardmesstechnik) ausgetauscht werden. Dies ist auch im Hinblick auf eine bedarfsgerechte  $\text{NH}_3$ -Dosierstrategie als kritisch anzusehen, da für eine einfach aufgebaute online-Steuerung eine möglichst exakte  $\text{NO}_x$ -Rohemissionsmessung unumgänglich ist, solange nicht auf ausreichend exakte Rohemissionskennfelder zurückgegriffen werden kann. Denkbar wäre in diesem Zusammenhang eine kontinuierliche Plausibilitätskontrolle der  $\text{NO}_x$ -Sensorwerte auf Basis ausgewählter Stickoxidkennfelddaten. Über diesen Sensorabgleich könnte einerseits die Dosierfunktion gewährleistet und gleichzeitig eine OBD-Funktion des Abgasnachbehandlungssystems durchgeführt werden.

Die im normalen Fahrbetrieb realisierbaren Stickoxidkonvertierungsraten können als sehr gut bezeichnet werden. Einschränkungen gibt es lediglich gegenüber den mit hohen Harnstoff-Vorlagerungsmengen im Tieftemperaturbereich durchgeführten MVEG\_B-Tests, da sich eine entsprechende Dosierung im Praxiseinsatz nicht empfiehlt.

Generell kann aber die Reduktionsmittelschlupfgefahr im Fahrbetrieb bei „konservativer“ also bedarfsgerechter Harnstoffdosierung als gering eingestuft werden. Gerade im Stadtbetrieb und den damit verbundenen Katalysatortemperaturen im Einspeicherbereich bewährt sich eine der Stöchiometrie ( $\alpha = 1$ ) angenäherte Dosierung. Darüber hinaus zeigte sich eine Zurücknahme der Reduktionsmittelmenge zur Vermeidung von  $\text{NH}_3$ -Schlupf als angemessen.

## 6.4 MVEG\_B-Testumsätze am dynamischen Motorprüfstand

Um eine weitere Bewertung der im Fahrzeug realisierten  $\text{NO}_x$ -Konvertierungsraten vornehmen zu können, werden den Fahrzeuguntersuchungen Ergebnisse vom dynamischen Motorprüfstand HSE 270 gegenübergestellt. Allerdings zeigte sich am Prüfstand sehr schnell, dass die guten Fahrzeugergebnisse kaum zu erreichen waren, weil das Abgastemperaturniveau niedriger lag. Da am Prüfstand nur Schaltgetriebe simuliert werden können, fehlten die Temperaturerhöhungen, die durch den Wandler des automatischen Getriebes verursacht werden.

Versuche mit erhöhter (simulierter) Fahrzeugmasse brachten keine Verbesserung der Temperaturproblematik, da auch hierbei im Leerlauf der Motor komplett entlastet wird. Änderungen in der Bedatung des Motorsteuergerätes zur Erhöhung der Abgastemperatur konnten nicht durchgeführt werden.

Die realisierten  $\text{NO}_x$ -Konvertierungen am Prüfstand sind in nachfolgender Tabelle 6.11 aufgeführt. Ein Vergleich des Temperaturniveaus und des über die Vorkatalysatoren generierten  $\text{NO}_2$ -Anteils zwischen Prüfstand und Fahrzeug ist in Abbildung 6.25 dargestellt.

	$\text{NO}_x$ -Umsatz [%] Test 1	$\text{NO}_x$ -Umsatz [%] Test 2
ECE	35	36
EUDC	64	68
Gesamt	48	51

Tabelle 6.11:  $\text{NO}_x$ -Konvertierung im MVEG\_B-Test am dyn. Motorprüfstand

Gegenüber den Fahrzeuguntersuchungen wurden am Prüfstand infolge des niedrigeren Abgastemperaturniveaus Gesamtumsatzrückgänge von über 10 Prozentpunkten beobachtet.

Im Fahrzeug ist das Thermoelement „T-n. Turbine\_Fahrzeug“ hinter dem ersten Vorkatalysator verbaut, entsprechend ist das Signal in seiner Dynamik deutlich gedämpfter gegenüber dem Prüfstandswert „T-n. Turbine\_Motorenprüfstand“ (Messstelle vor dem Vorkatalysator).

Die Temperaturunterschiede fallen sehr deutlich aus. Gerade im Bezug auf die ohnehin sehr sensibel reagierende Tieftemperaturaktivität zeigt sich somit, dass durch Katalysator-Heizmaßnahmen (z.B. Nacheinspritzung) noch mit einer weiteren Umsatzsteigerung zu rechnen ist.

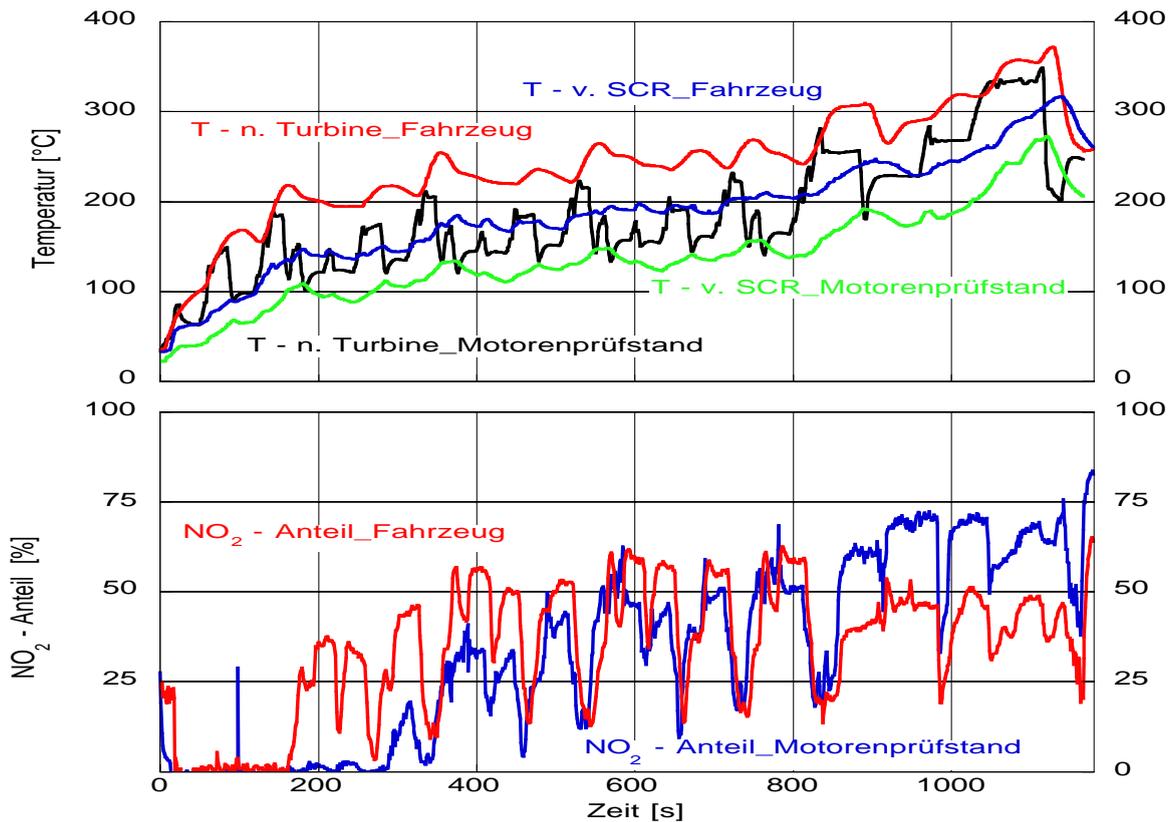


Abbildung 6.25: Vergleich Fahrzeug Motorprüfstand A8 2,5 TDI

Neben der Temperatur ist der am Prüfstand ermittelte NO<sub>2</sub>-Anteil im Niveau ungünstiger als im Versuchsfahrzeug. Damit auch bei den niedrigeren Kaltstarttemperaturen NO<sub>2</sub> erzeugt wird, wurden die Katalysatoren am Prüfstand mit höherer Platinbeladung versehen, dennoch liegen erst ab ca. 400 s Testdauer vergleichbare NO<sub>2</sub>-Anteile vor, wie sie im Fahrzeug bereits nach 200 s realisiert werden können. Im außerstädtischen Testteil dagegen werden durch die höhere Katalysatorbelastung für das NO<sub>x</sub>-Konvertierungsverhalten ungünstige Werte von über 70 % erreicht. Damit kann auch der deutlich geringere Stickoxid-Umsatz im EUDC-Teil (- 20 %) erklärt werden. (Vergleichbar mit dem gestiegenen NO<sub>2</sub>-Anteil bei den Alterungsuntersuchungen im Fahrzeug, z.B. Kapitel 6.2.2, System 2, 15.000 km).

## 6.5 Untersuchung zur Dosierstrategie

Während ab einem SCR-Katalysator-Temperaturniveau von  $> 200\text{ °C}$  mit einer bedarfsgerechten Online-Dosierung gute Konvertierungsraten erzielt werden können, sollte während der Kaltstartphase ein möglichst schnelles Füllen der Speicherkapazität des SCR-Katalysators erfolgen. Die bisherigen Versuche gingen, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten, immer von einem unbeladenen Katalysator zu Beginn des MVEG\_B-Test aus. Da dies, ebenso wie die auf den Test abgestimmte Dosierstrategie, nur bedingt für den Praxiseinsatz tauglich ist, soll durch eine entsprechende Messreihe die Dosierstrategie im Hinblick auf die Zertifizierung eines Fahrzeugs überprüft werden.

In Anlehnung an Richtlinie 70/220/EWG (Anh. III, 5.3) zur Konditionierung des Prüfmotors wurde ein MVEG\_B-Kalttest und daran anschließend zwei Heißtests gefahren. Die Harnstoffdosierung während des Kalttests (Test 1) erfolgte nach dem bekannten Prinzip der Vorlagerung im ECE-Teil und der stöchiometrischen Dosierung im EUDC-Teil. Während der beiden Heißtests (Test 2 und 3) wurde wegen des erhöhten Temperaturniveaus nur stöchiometrisch Harnstoff eingedüst. Der eingesetzte Katalysator S11, 400 cpsi,  $2,45\text{ dm}^3$  wurde anschließend ohne Freifahren in einem weiteren MVEG\_B-Kalttest mit Vorlagerung (Test 4) vermessen. Entgegen der Erwartungen konnte keine Umsatzverbesserung gegenüber dem ersten Kalttest festgestellt werden, die  $\text{NO}_x$ -Umsätze lagen in beiden Teilen unter dem Niveau des ersten Tests. Des Weiteren wurde am Testende ein relativ hoher  $\text{NH}_3$ -Schlupf detektiert (Abbildung 6.26).

Mit der bisher eingesetzten Dosierstrategie können zwar bei einem freigefahrenen SCR-Katalysator bestmögliche Umsätze erzielt werden, ist aber im Katalysator bereits  $\text{NH}_3$  eingelagert, dann ist die Gefahr von deutlichem Reduktionsmittelschlupf im MVEG\_B-Test gegeben.

Die beschriebene Testreihe wurde mit geänderter Dosierstrategie wiederholt (Tests 5 bis 8), dabei wurde auf ein überstöchiometrisches Vorlagern verzichtet, stattdessen wurde ab ca. 180 s ( $T_{\text{vor SCR}} > 120\text{ °C}$ ) Testlaufzeit mit  $\alpha = 1$  bis Testende dosiert. Damit verbunden ist ein  $\text{NO}_x$ -Gesamt-Umsatzrückgang auf 50 %, allerdings konnte so ein  $\text{NH}_3$ -Schlupf vollständig vermieden werden.

Die in den einzelnen Testphasen erzielten  $\text{NO}_x$ -Umsätze können nachfolgender Tabelle entnommen werden:

<b>S11 400 cpsi System VR</b>	<b>NO<sub>x</sub> -Umsatz [%] Test 1 Vorlagerung freigefahren</b>	<b>NO<sub>x</sub> -Umsatz [%] Test 4 Vorlagerung konditioniert</b>	<b>NO<sub>x</sub> -Umsatz [%] Test 5 <math>\alpha = 1</math> freigefahren</b>	<b>NO<sub>x</sub> -Umsatz [%] Test 8 <math>\alpha = 1</math> konditioniert</b>
<b>ECE</b>	27	17	10	14
<b>EUDC</b>	79	73	68	70
<b>Gesamt</b>	60	54	47	50

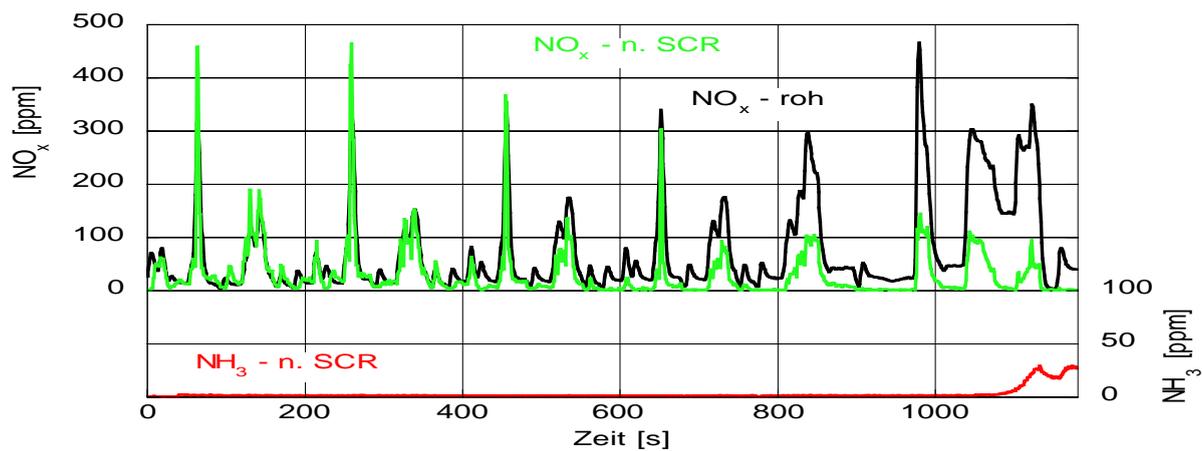
Tabelle 6.12: NO<sub>x</sub>-Umsätze im MVEG\_B-Test, Motor: 220 CDI

Wie die Tests „ $\alpha = 1$  freigefahren“ und „ $\alpha = 1$  konditioniert“ zeigen, ist ein positiver Effekt der Katalysatorconditionierung im ECE-Teil zu erkennen. Mit Hilfe eines Katalysatorfüllstandmodells ließe sich dieser Effekt weiter verstärken, weil man dann die temperaturabhängige NH<sub>3</sub>-Speicherfähigkeit des Katalysators besser ausnutzen könnte.

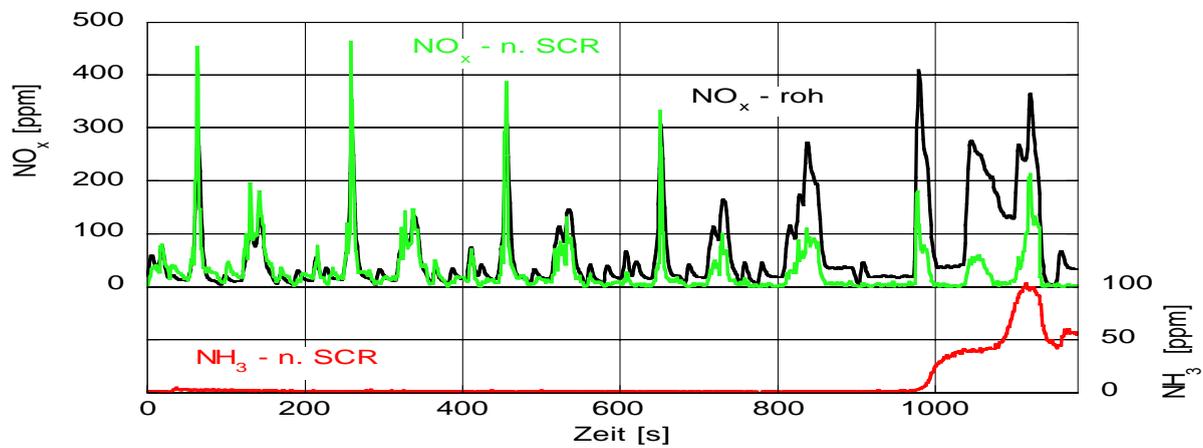
Der Test „ $\alpha = 1$  konditioniert“ konnte ohne Ammoniakslupf absolviert werden. Daraus lässt sich ableiten, dass mit einer relativ einfachen bedarfsgerechten Dosierstrategie in Verbindung mit Katalysatorheizmaßnahmen in der Kaltstartphase gute NO<sub>x</sub>-Konvertierungsraten erzielt werden können. Dies würde eine praxisgerechte Dosierstrategie vereinfachen, da nur bedingt auf Kennfelder und NH<sub>3</sub>-Füllstandsberechnungen des SCR-Katalysators zurückgegriffen werden muss. Gerade im Kaltstartbereich wäre aber ohne die NH<sub>3</sub>-Füllstandkenntnis mit Umsatzeinbußen zu rechnen.

Die Abbildung 6.26 auf der nachfolgenden Seite zeigt die NO<sub>x</sub>-Umsätze im MVEG\_B-Test, auf die Darstellung der Heißtests und des Tests  $\alpha = 1$ , freigefahren, wurde verzichtet.

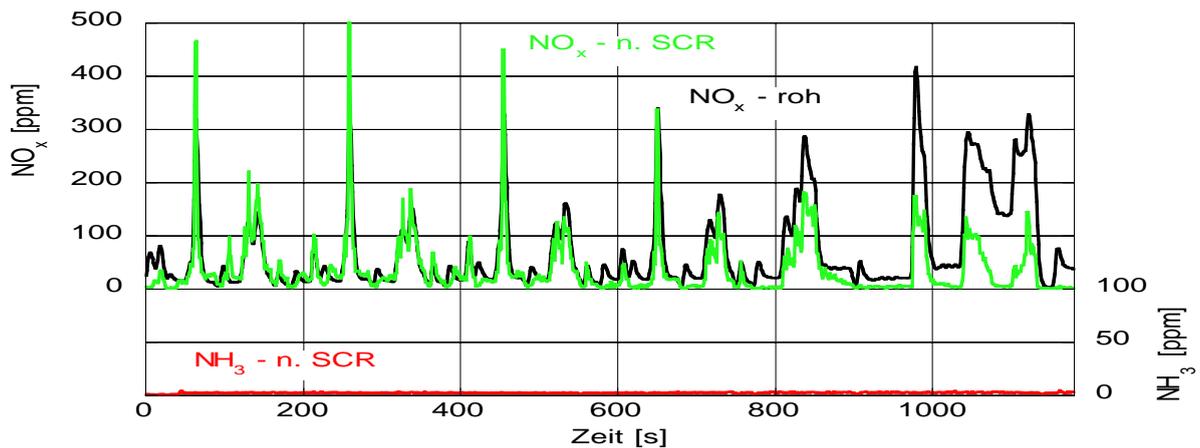
Erwähnt werden soll, dass während des Heißtests mit stöchiometrischer Reduktionsmitteleinbringung im ECE-Teil eine Stickoxidkonvertierung von bis zu 44 % ermittelt werden konnte. Dies dient zur Abschätzung des realisierbaren NO<sub>x</sub>-Umsatzes durch Katalysatorheizmaßnahmen zusammen mit einer nahezu durchgängig bedarfsgerechten Harnstoffdosierung. Umsatzverluste, die sich bei Verzicht auf eine Vorlagerungsstrategie ergeben, könnten somit kompensiert werden.



NO<sub>x</sub>-Verlauf, mit Vorlagerung, freier Katalysator



NO<sub>x</sub>-Verlauf, mit Vorlagerung, konditionierter Katalysator



NO<sub>x</sub>-Verlauf,  $\alpha = 1$ , konditionierter Katalysator

Abbildung 6.26: Messreihe zur Dosierstrategie, MVEG\_B-Test, Motor: 220 CDI

## 7. Einfluss der Trägerstruktur von SCR-Kats auf den NO<sub>x</sub>-Umsatz

Zielsetzung der Untersuchungen war die Beurteilung verschiedener Katalysatorträgerstrukturen der Fa. EMITEC bzgl. ihres Stickoxid-Konvertierungsverhaltens bei Ammoniakdosierung und konstant gehaltenen Raumgeschwindigkeiten über dem dieselmotor-typischen Temperaturfenster. Als Vergleichs-Katalysator diente ein 300 cpsi Vollextrudat der Fa. Frauenthal mit einem Volumen von 1,21 dm<sup>3</sup>.

Zunächst sollte durch Vergleichsmessungen in bestimmten, repräsentativen Betriebspunkten die optimale Beschichtung ermittelt werden, anschließend wurden die Einflüsse der Metallträgerstrukturen bei verschiedenen Katalysator-Abmessungen untersucht.

Eine Beschreibung der Trägerstrukturen findet sich im Grundlagenteil Katalysatoren, Kapitel 3.2.1 (Katalysator mit strukturierter Metallträgerfolie)

### 7.1 Versuchsaufbau

Die Untersuchungen wurden am dynamischen Motorenprüfstand HSE 270 durchgeführt. Als Abgaslieferant diente der 2,5 l TDI V6 der Fa. Audi mit Verteilereinspritzpumpe und Abgasrückführung. Um Einflüsse der Ammoniakaufbereitung auf die Testergebnisse auszuschliessen, wurde eine rechnergesteuerte Ammoniakgas-Dosieranlage (MKS Mass Flow Controller) appliziert.

Die NO<sub>x</sub>-Rohemissionen wurden von einem heißmessenden CLD der Fa. Ecophysics aufgezeichnet, die Abgasentnahmestelle kann zwischen Rohabgas und nach Vorkatalysator umgestellt werden. Während der Messreihe wurde ausschliesslich nach Vorkatalysator gemessen, um den jeweiligen NO<sub>2</sub>-Anteil zu ermitteln. Die zeitgleiche Erfassung der Stickoxidkonzentration nach SCR erfolgte mit einem Massenspektrometer CI/MS (Airsense 500, Fa. ms4 V&F). Mit diesem Gerät konnte zudem der NH<sub>3</sub>-Reduktionsmitteldurchbruch detektiert werden.

Um die Raumgeschwindigkeiten am SCR-Katalysator konstant zu halten, wurde die Abgasanlage zweiflutig ausgelegt und ein über Stellmotoren betätigtes Abgasklappensystem in die Anlage integriert (Abbildung 7.1). Die Aufteilung des Abgasstromes erfolgte über ein Hosenrohr, das vor den Zulaufkonen der parallel montierten Katalysatoren installiert war. Die Abgasklappen befinden sich hinter den Auslaufkonen der Katalysatoren und hinter der Abgasentnahmestelle. Zunächst wurden in beiden Abgasteilströmen identische Vollextrudat-Katalysatoren verbaut, um den Einfluss unterschiedlicher Strömungswiderstände in den

beiden Leitungen zu eliminieren. Daraufhin konnten die Teilströme mit Hilfe von Differenzdruckaufnehmern der Fa. Jumo, M.K. Juchheim, über die Katalysatoren eingestellt werden.

Gleichzeitig konnte für den nur zu Einstellungszwecken genutzten Bypassstrom eine Kennlinie des Druckverlusts über dem Massenstrom ermittelt werden, die sich für die Raumgeschwindigkeiten 50.000 und 100.000 1/h als sehr hilfreich erwies. Da die verschiedenen Katalysatoren auf jeweils gleiche Strömungswiderstände ausgelegt wurden, konnte für die weiteren Messungen der Vollkatalysator im Bypassstrom beibehalten werden. Die Ermittlung der Teilströme erfolgte angenähert über die Durchflussgleichung, bei der neben der jeweiligen Druckdifferenz die Katalysatorstirnflächen berücksichtigt wurden.

Während der Konditionierungsphasen konnte bei komplett geöffneten Abgasklappen anhand der sich in beiden Teilströmen einstellenden Druckdifferenz jeweils die gleichmäßige Abgasverteilung überprüft werden.

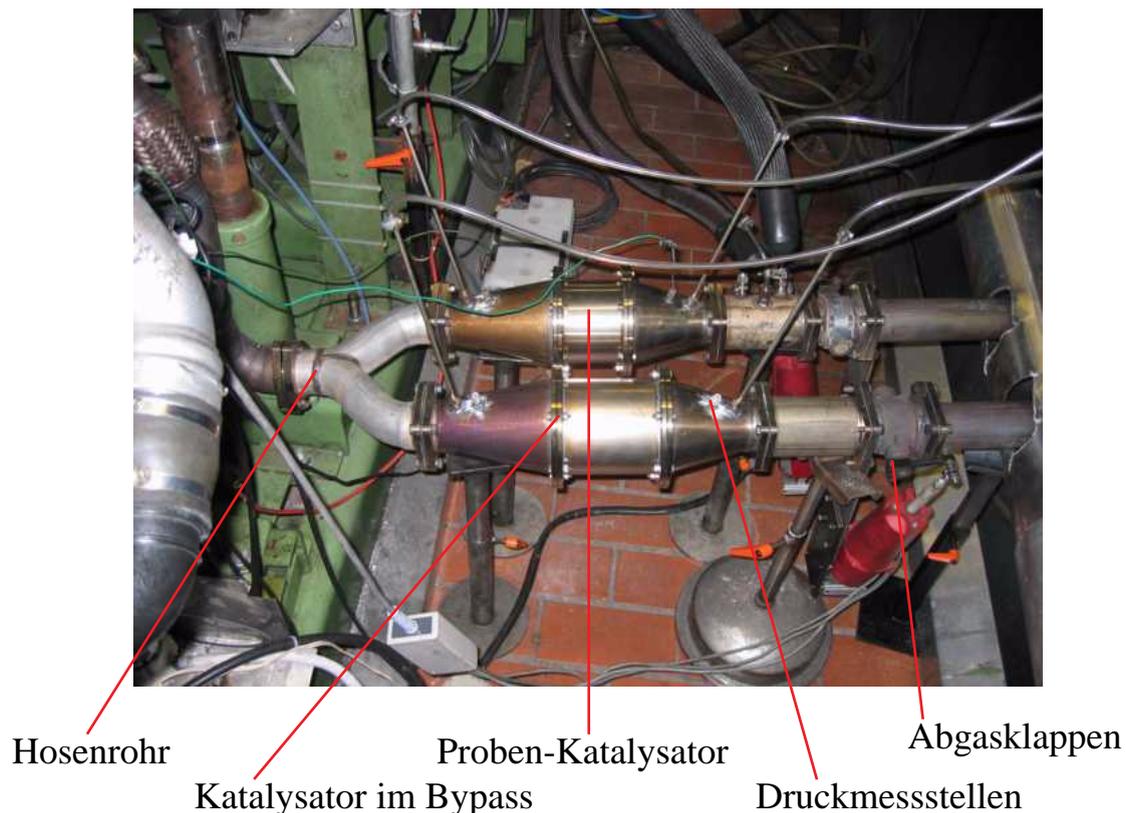


Abbildung 7.1: Anordnung des Katalysatorsystems

Die Ammoniakdosierung (Gasflasche) erfolgte über ein rechnergesteuertes Mass-Flow-Control System mit Einbringstelle vor dem Rohrbogen zum Hosenrohr.

Über einen speziellen Düsenkopf kann bereits bei der Einbringung eine gute NH<sub>3</sub>-Verteilung über dem Querschnitt realisiert werden. (siehe Abbildung 7.2)

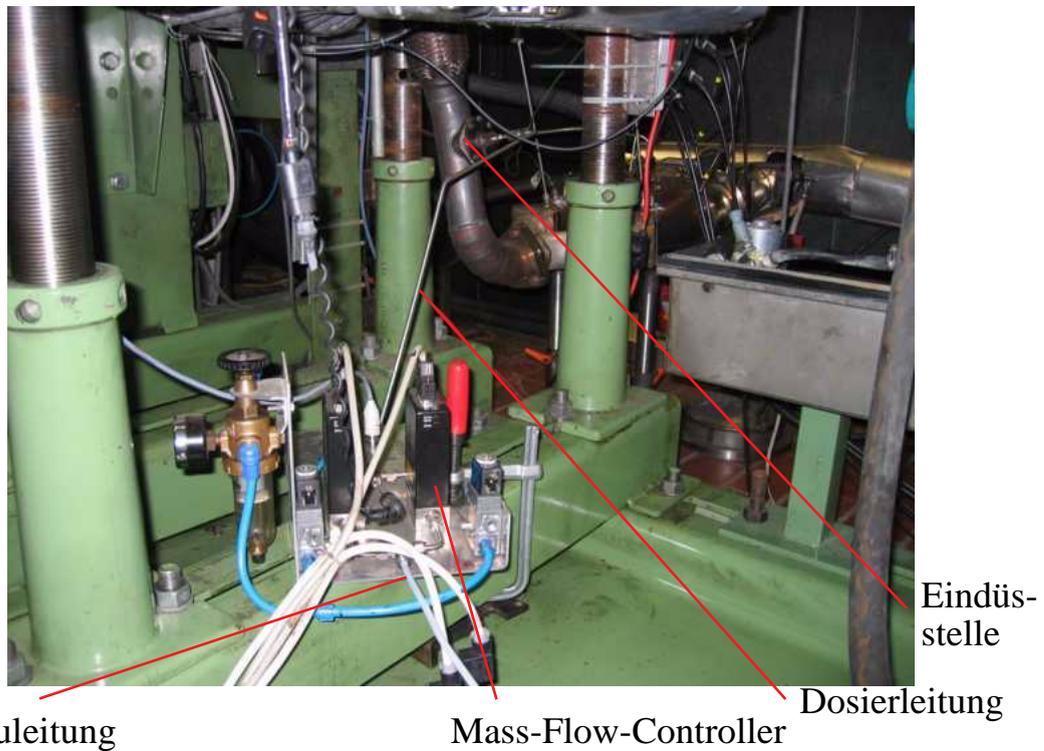


Abbildung 7.2: NH<sub>3</sub>-Mass-Flow-Controller

Die Differenzdruckaufnehmer wurden zur Vermeidung von Membran-Beschädigungen nur zum Einstellen des Messpunktes mit Abgas beaufschlagt.

## 7.2 Versuchsdurchführung

### 7.2.1 SCR-Katalysatoren

Die Volumen-Auslegung der Katalysatoren erfolgte durch Vorversuche am Motorenprüfstand. Gefordert wurden die Raumgeschwindigkeiten 50.000, 100.000 und 300.000 [1/h] über das jeweils mögliche Temperaturfenster. Die Vorversuche ergaben, dass ein Katalysatorvolumen von ca. 1,2 dm<sup>3</sup> am geeignetsten ist, um alle geforderten Bereiche abzudecken.

Die Katalysatorträger der Fa. Emitec wurden bei der Fa. Wacker Chemie beschichtet und im gecanteten Zustand geliefert. Die Spezifikationen der einzelnen Träger sind in nachstehender Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Variante	Struktur	Wandstärke [mm]	Durchmesser [mm]	Länge [mm]	Volumen [dm <sup>3</sup> ]	Fertigungsnummer	Probe Wacker Prod.-Nr.
1a	Standard	0,110	112	122	1,202	1301158-01	<b>2</b>
1b	Standard	0,040	112	122	1,202	1301253-01	<b>1</b>
2	Standard	0,040	105	96	0,831	1301159-01	<b>5</b>
3	300/600 LSPE	0,040	108	92	0,843	1301160-01	<b>6</b>
4	300/600 LSPE	0,040	104	85	0,722	1301161-01	<b>7</b>
5	400/800 LSPE	0,040	110	75	0,713	1301162-01	<b>8</b>
6	400/800 LSPE	0,040	102	88	0,719	1301163-01	<b>9</b>
7	400/800 LSPE	0,040	101	60,5	0,485	1301164-01	<b>10</b>
Frauenth.	Standard	-	-	-	1,21	-	-

Tabelle 7.1: Versuchsträgervarianten

Die Anpassung der verschiedenen Katalysatordurchmesser an das Abgassystem erfolgte über die Anschweißflansche. Eine jeweilige Anpassung der Zulaufkonen erfolgte nicht.

### 7.2.2 Stationäre Betriebspunkte

Vorversuche zeigten, dass die Drehzahlen 2000, 2800 und 4000 [1/min] am besten geeignet sind, um die Versuchsreihe zu realisieren.

Da die Raumgeschwindigkeiten auch bei sehr niedrigen Temperaturen erreicht werden mussten, erfolgte die Betriebspunktbestimmung im nahezu lastfreien

Bereich (5 - 10 Nm). Mit steigender Last erhöht sich der Abgasstrom stark, so dass die Abgasklappe im Bypassstrom zunehmend geöffnet werden muss. Im höheren Lastbereich wird über die Klappe im Hauptstrom zusätzlich angedrosselt. Im Extremfall (sehr kleines Katalysatorvolumen) ist die Klappe im Hauptstrom bei Vollast „geschlossen“ und der Katalysator wird nur noch von dem „Leckagestrom“ durchströmt. Gerade bei Katalysator Probe 10 konnte dennoch nicht die gewünschte Raumgeschwindigkeit von 50.000 1/h im oberen Lastpunkt eingehalten werden. Ein geringer Umsatzrückgang war dabei zu erkennen.

Nachfolgende Tabellen zeigen die gewählten Betriebspunkte und typische Werte für die Temperatur am SCR-Katalysator und das davor anzutreffende NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Verhältnis. Diese Werte sind zur Orientierung angegeben und können, z.B. aufgrund verschiedener Teilströme über den Bypass, zum Teil deutlich variieren.

n [1/min]	M [Nm]	T <sub>vSCR</sub> [°C]	NO <sub>2</sub> -Anteil nach Vorkat [%]
2000	10	185	25
2000	25	210	39
2000	50	265	46
2000	100	325	35
2000	150	350	26
2000	300	380	20
2000	320	405	14

Tabelle 7.2: Betriebspunkte für RG=50.000 1/h

n [1/min]	M [Nm]	T <sub>vSCR</sub> [°C]	NO <sub>2</sub> -Anteil nach Vorkat [%]
2800	10	185	23
2800	25	225	26
2800	50	260	28
2800	100	315	34
2800	150	335	32
2800	200	360	25
2800	250	385	16
2800	300	455	6

Tabelle 7.3: Betriebspunkte für RG=100.000 1/h

n [1/min]	M [Nm]	T <sub>vSCR</sub> [°C]	NO <sub>2</sub> -Anteil nach Vorkat [%]
4000	10	190	11
4000	25	205	13
4000	50	245	16
4000	80	280	19
4000	100	310	22
4000	150	370	20
4000	200	440	12

Tabelle 7.4: Betriebspunkte für RG=300.000 1/h

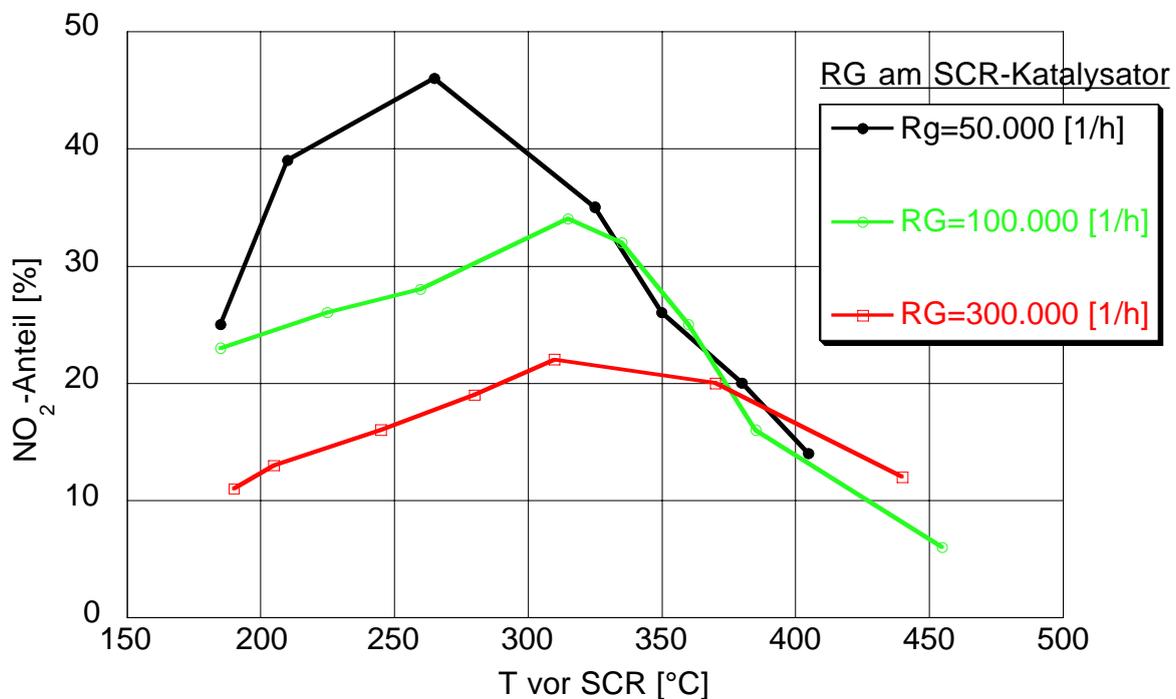
Abbildung 7.3: NO<sub>2</sub>-Anteil nach Vorkatalysator

Abbildung 7.3 zeigt die NO<sub>2</sub>-Anteile nach Vorkatalysator, bezogen auf die am SCR-Katalysator anliegenden Raumgeschwindigkeiten. Der Vorkatalysator liegt im Vollstrom vor Bypass, somit steigt die Raumgeschwindigkeit deutlich mit zunehmender Last und Temperatur. Der NO<sub>2</sub>-Anteil bricht entsprechend früh wieder ein, da am Vorkatalysator deutlich höhere Abgasmassenströme vorliegen als im SCR-Probenkatalysator. Für Abbildung 7.4 wurden fehlende Zwischenwerte interpoliert, um ein NO<sub>2</sub>-Kennfeld zu erzeugen.

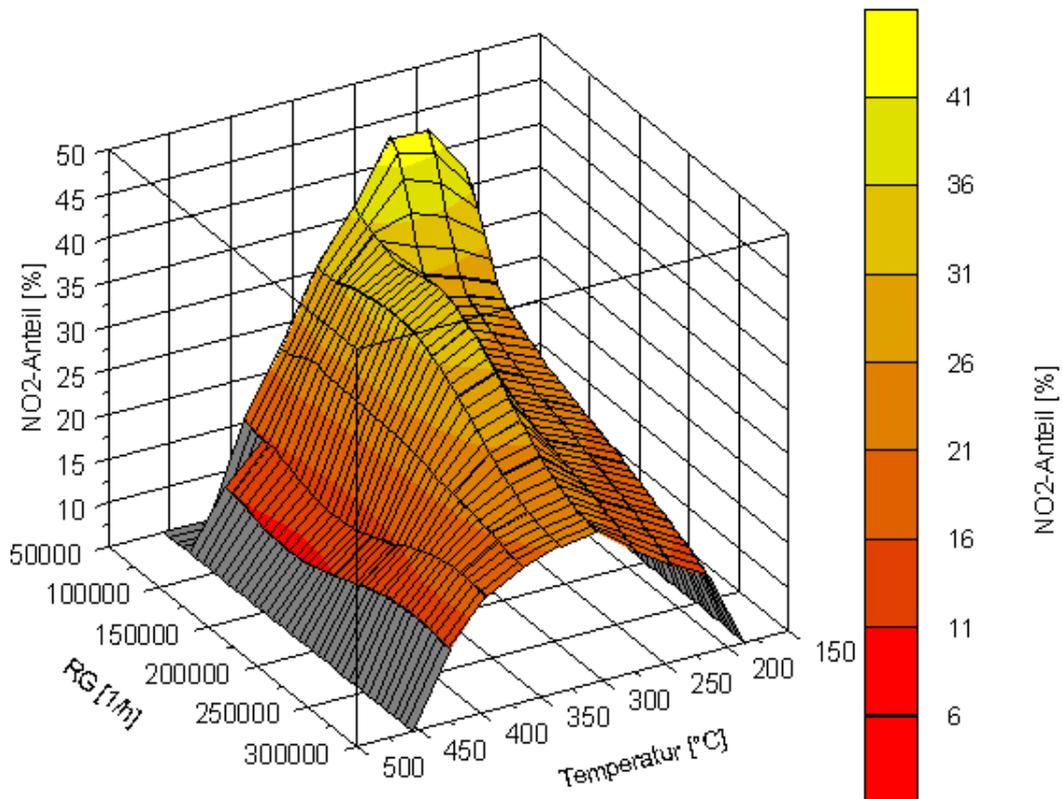


Abbildung 7.4: NO<sub>2</sub>-Kennfeld nach Vorkatalysator, RG am SCR-Katalysator

Die Betriebspunkte wurden manuell eingestellt und zunächst solange beibehalten bis sich ein stabiles Temperaturniveau eingestellt hatte. Anschliessend wurde der Abgasstrom über die Katalysatorprobe mit Hilfe der Abgasklappen eingestellt. Der gewünschte Abgasmassenstrom wurde für das jeweilige Katalysatorvolumen vorausgerechnet.

Durchflussgleichung:

$$\dot{m}_1 = \frac{RG_{soll} \cdot V_{Kat} \cdot p_N}{R_{Abgas} \cdot T_N} \quad \text{Gleichung 7.5}$$

Unter Annahme des gleichen Strömungswiderstandsbeiwertes in beiden Teilströmen konnte der einzustellende Bypassstrom über die Druckverluste der Katalysatoren bestimmt werden.

Für zwei Katalysatoren mit gleichem Widerstandsbeiwert gilt:

$$\frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_2} = \frac{\sqrt{\Delta p_{V1}}}{\sqrt{\Delta p_{V2}}} \cdot \frac{A_1}{A_2} \quad \text{Gleichung 7.6}$$

Unterschiedliche Katalysatorstirnflächen werden dabei berücksichtigt.

Die Ammoniakdosierung erfolgte schrittweise bis sich jeweils stationäre Stickoxidkonvertierungsraten einstellten und ein messbarer NH<sub>3</sub>-Durchbruch nach dem SCR-Katalysator registriert wurde. War eine NH<sub>3</sub>-Menge im Bereich < 10 ppm messbar, dann wurde die Dosierung wieder reduziert, um jeweils maximalen Umsatz ohne NH<sub>3</sub>-Schlupf zu realisieren.

### 7.2.3 Vorversuche zur Beschichtungsauswahl

Zuerst wurde der als Referenz dienende Frauenthal-Katalysator in allen ausgewählten Betriebspunkten vermessen, anschliessend erfolgte die Vorversuchsreihe zur Katalysatorbeschichtung. Dazu wurden die Proben 1 bis 4 in jeweils 5 Punkten vermessen, um sowohl über das Tieftemperaturverhalten als auch über die Leistungsfähigkeit bei hohen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten eine Aussage zu erhalten. Dabei unterschieden sich die Proben 1 und 2 in ihrer aufgetragenen aktiven Masse und der Wandstärke der Trägerfolie. Bei den Proben 3 und 4 kam eine zusätzliche Beschichtungsvariante zum Einsatz.

n [1/min]	M [Nm]
2000	10
2000	25
2000	50
2000	150
4000	300

Tabelle 7.7: Betriebspunkte zur Beschichtungsauswahl

Mit den Proben 2, 3 und 4 wurden nur stichprobenartige Betriebspunkte vermessen, um eine schnelle Vergleichsmöglichkeit zur Probe 1 zu erhalten.

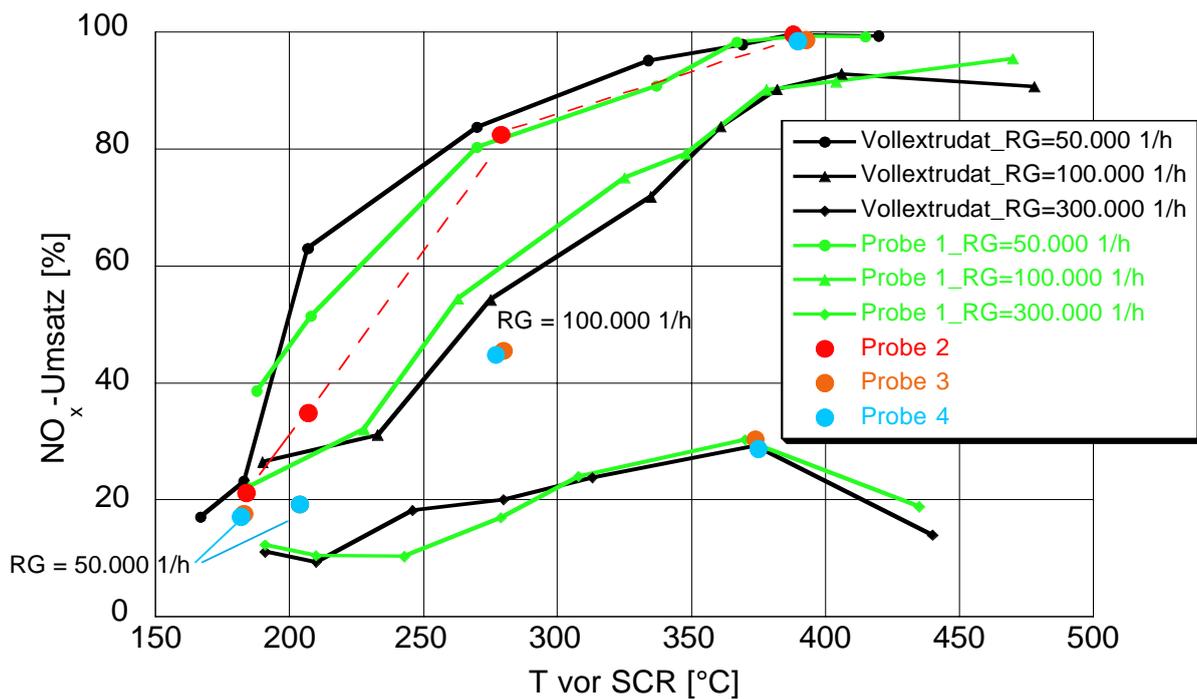


Abbildung 7.5: Vorversuche zur Beschichtung

Probe 1 zeigte deutliche Vorteile bei der Tieftemperaturaktivität gegenüber den anderen Beschichtungen. Die Beschichtungsvarianten 3 und 4 fielen im niedrigen Temperaturbereich deutlich zurück, konnten allerdings bei hoher Temperatur und Raumgeschwindigkeit ebenfalls gute NO<sub>x</sub>-Konvertierungen erzielen.

Alle weiteren Untersuchungen wurden mit Beschichtung 1 durchgeführt.

## 7.3 Versuchsergebnisse

### 7.3.1 NO<sub>x</sub>-Konvertierung bei RG = 50.000 1/h

Bei der relativ geringen Raumgeschwindigkeit von  $RG = 50.000 \text{ 1/h}$  sind, über das Temperaturfenster gesehen, die höchsten Umsatzraten zu erwarten, weil die längere Verweildauer der Stickoxide im Katalysator die Reduktion begünstigt.

Nachfolgend sind die erzielten NO<sub>x</sub>-Konvertierungsraten über der Temperatur aufgetragen:

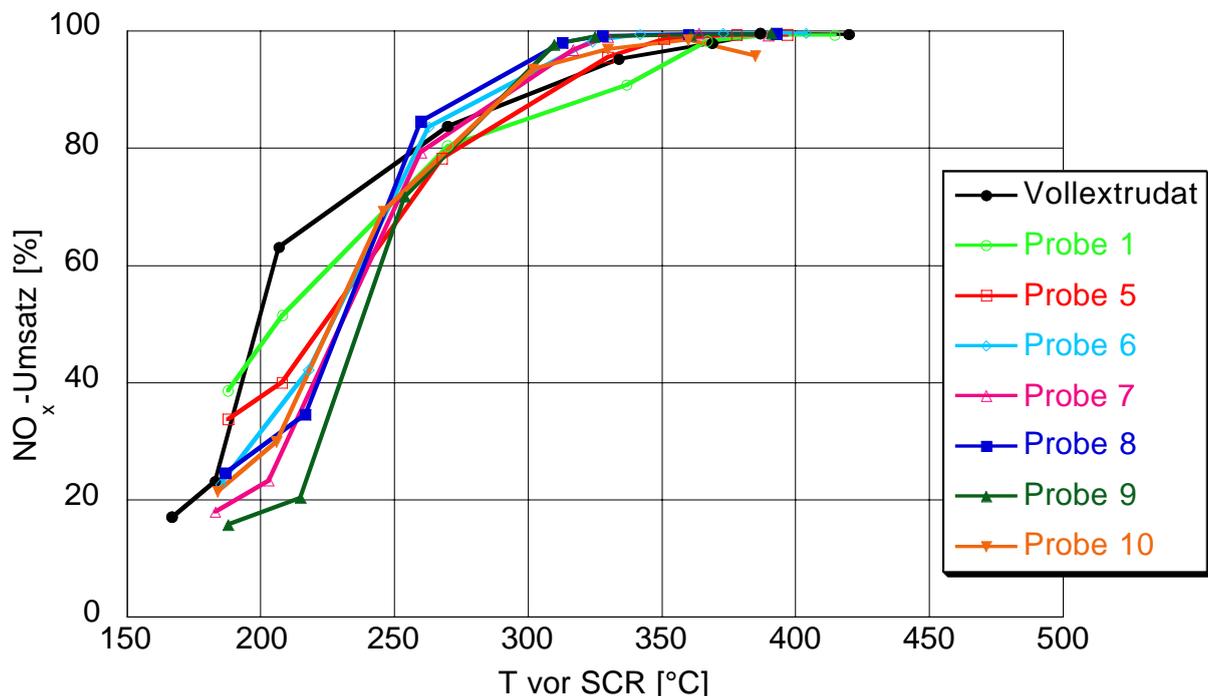


Abbildung 7.6: NO<sub>x</sub>-Konvertierung bei RG = 50.000 1/h

Bei einer Temperatur von ca. 190 °C vor SCR-Katalysator liegen alle strukturierten Träger (Proben 6 bis 10) relativ eng zusammen bei Konvertierungen von 15 bis 25 %. Deutliche Ausnahmen bilden die Standardträger mit 300 (Probe 1) bzw. 400 cpsi (Probe 5). Mit 35 bzw. 40 % kann in diesem Bereich die höchste Stickoxidkonvertierungsrate erzielt werden. Allerdings steht gerade bei Probe 1 auch das größte Katalysatorvolumen in Verbindung mit einer hohen Beschichtungsbeladung von 226 g/l zur Verfügung.

Im Betriebspunkt mit  $T_{vSCR} = 210 \text{ °C}$  zeigen sich deutliche Unterschiede im Umsatzverhalten, gerade der Vollextrudat-Katalysator erreicht mit ca. 63% ein sehr hohes Niveau, gefolgt von dem 300 cpsi-Metallträger (Probe 1). Die Katalysatoren mit strukturierten Trägern können in diesem Temperatur-RG-Bereich ihre

prinzipiellen Vorteile nicht umsetzen.

Bis 250 °C steigen die Konvertierungsraten sehr deutlich an. Die verschiedenen Katalysatortypen rücken wieder näher zusammen, gleichzeitig beginnt sich ein Vorteil für die strukturierten Träger abzuzeichnen. Bis 340 °C liegen diese über den herkömmlichen Trägern auf einem Niveau, das über 99 % Konvertierungsrate ohne NH<sub>3</sub>-Durchbruch erreicht. Dies kann gleichzeitig als Überprüfung der guten Ammoniak-Homogenisierung im Abgassystem angesehen werden, da eine NH<sub>3</sub>-Strähnenbildung den Katalysator lokal überlasten und somit als Schlupf detektiert werden könnte.

Der zu erkennende leichte Umsatzrückgang bei 385 °C von Probe 10 ist auf eine deutlich erhöhte Raumgeschwindigkeit zurückzuführen, da es bei diesem Katalysatorvolumen nicht möglich war, den Abgasstrom weiter zu drosseln.

### 7.3.2 NO<sub>x</sub>-Konvertierung bei RG = 100.000 1/h

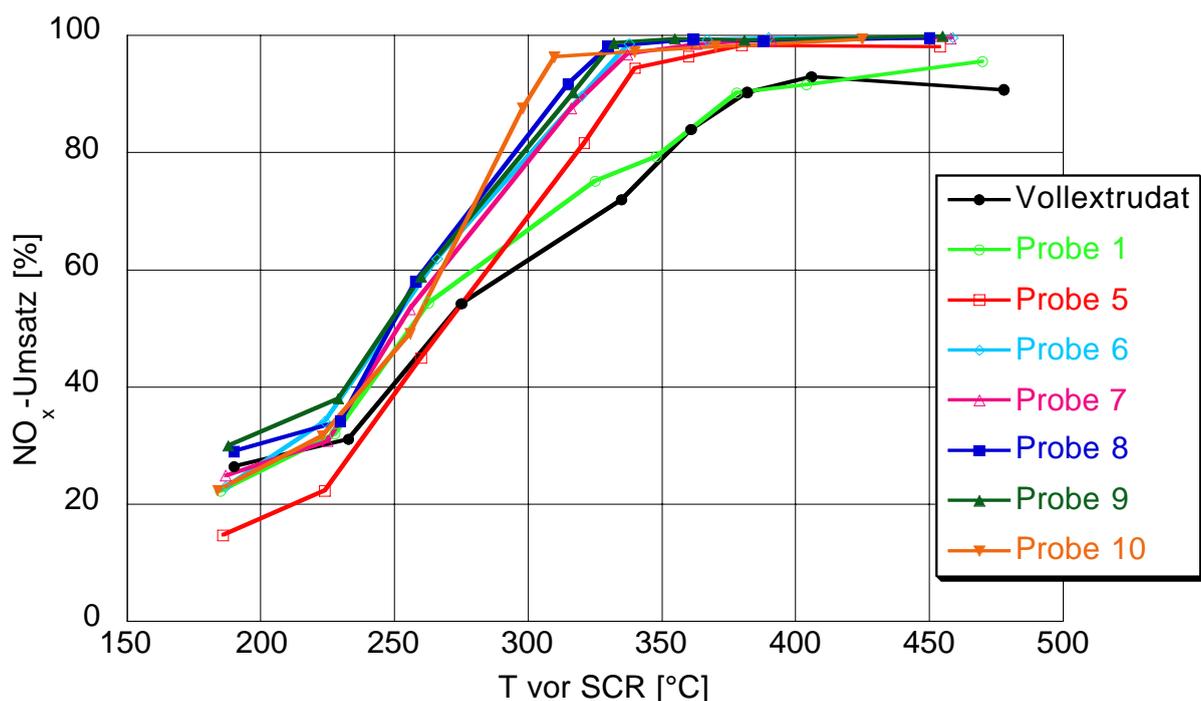


Abbildung 7.7: NO<sub>x</sub>-Konvertierung bei RG = 100.000 1/h

Bereits bei 190°C liegen die strukturierten Katalysatorträger (Proben 6 bis 10) im NO<sub>x</sub>-Konvertierungsverhalten leicht über den Standardträgern (Proben 1 und 5). An der Spitze liegen dabei trotz ihres geringen Volumens die Proben 8 und 9, die eine 400/800 LSPE Struktur aufweisen. Die strukturgleiche aber nochmals deutlich verkleinerte Probe 10 liegt gleichauf mit der 300 cpsi Probe 1.

Ab ca. 270 °C fällt der deutliche Umsatzrückgang des 300 cpsi Standardträgers (Probe 1) und des Vollextrudats auf, die auch bei höheren Temperaturen nicht mehr das Niveau der anderen Katalysatoren erreichen.

Im Bereich von 300 °C können mit Probe 10 die höchsten Umsätze erzielt werden. Im hohen Temperaturbereich wird wie bei RG = 50.000 1/h eine nahezu vollständige NO<sub>x</sub>-Reduzierung realisiert. Hier kann der 400 cpsi Standardträger mit hoher Beladung aufschliessen.

### 7.3.3 NO<sub>x</sub>-Konvertierung bei RG = 300.000 1/h

Bei der hohen Raumgeschwindigkeit sind erwartungsgemäß deutliche Rückgänge bei den Konvertierungsraten über den kompletten Temperaturbereich zu verzeichnen, weil die Verweilzeiten der Stickoxide im Katalysator gering sind.

In den ersten beiden Betriebspunkten liegen die beiden Standard-Katalysatoren (Vollextrudat und Probe 1) über den NO<sub>x</sub>-Umsätzen der strukturierten Träger. Auffällig ist ausserdem der bei allen Trägern zu erkennende leichte Umsatzrückgang zwischen 190 und 210 °C. Danach kann sich der Vollextrudat-Katalysator leicht absetzen und liegt somit im Tieftemperaturbereich, wie bei der RG = 50.000 1/h, über dem Niveau der beschichteten Trägerkatalysatoren

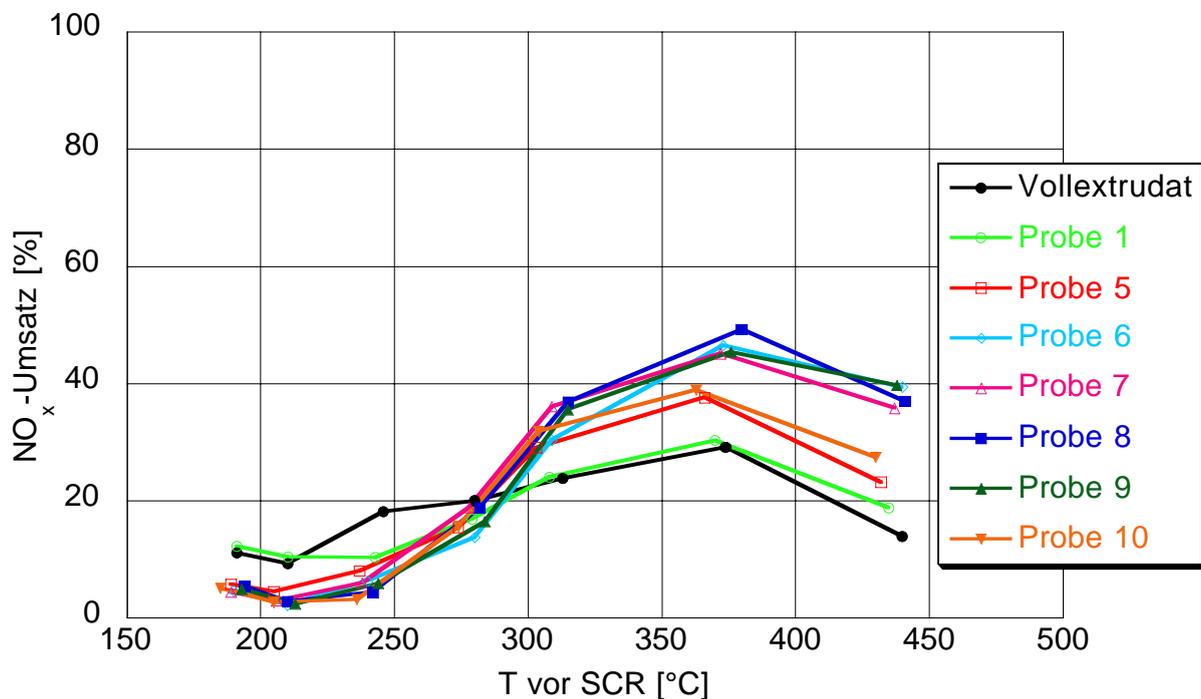


Abbildung 7.8: NO<sub>x</sub>-Konvertierung bei RG = 300.000 1/h

Bei ca. 280 °C liegen alle Katalysatoren eng zusammen, danach können sich die mit Struktur versehenen Träger von den Standardträgern z.T. deutlich absetzen.

Besonders im Temperaturbereich ab 370 °C wird teilweise die doppelte NO<sub>x</sub>-Reduzierung erreicht. Dabei liegen die Maximalumsätze bei bis zu 50 %.

### 7.3.4 NO<sub>x</sub>-Konvertierung bei konstanter Abgasmasse

Die bisherigen Versuche zeigten, dass mit den speziell strukturierten Trägern zum Teil deutlich bessere Stickoxidkonvertierungsraten erzielt werden können. Besonders bei hohen Raumgeschwindigkeiten konnten Vorteile gegenüber den Standardträgern nachgewiesen werden. Um den Praxisnutzen dieser Vorteile zu überprüfen, wurde eine zusätzliche Versuchsreihe mit den beiden besten strukturierten Trägern (Proben 8 und 10) durchgeführt. Dabei wurde der Vollkatalysator wieder als Basis herangezogen. Mit den beim Vollextrudat zum Erreichen der Raumgeschwindigkeiten von 50.000 und 100.000 1/h benötigten Abgasmassenströmen wurden die Proben 8 und 10 vermessen.

Somit lässt sich feststellen, in wie weit die Katalysatoren verkleinert werden können, ohne dass dabei Umsatzrückgänge verzeichnet werden.

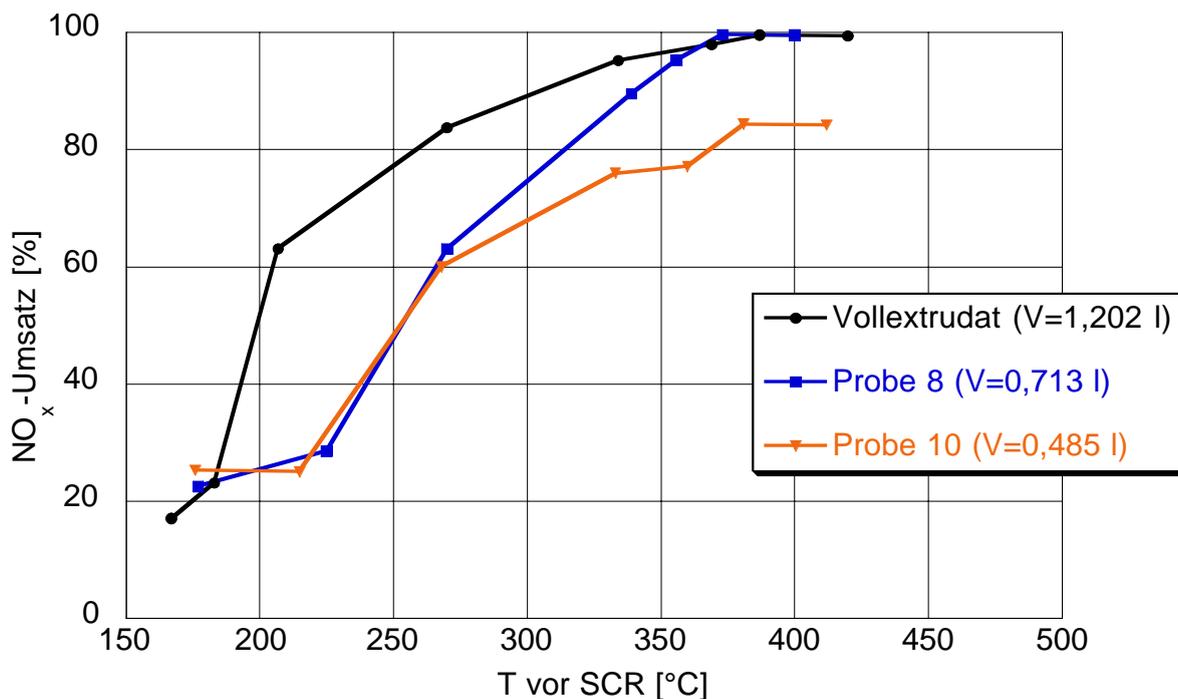


Abbildung 7.9: NO<sub>x</sub>-Konvertierung bei  $m_{\text{Abgas}} = 78,5 \text{ kg/h}$

Abbildung 7.9 zeigt, dass bereits die Volumenreduzierung von 1,202 dm<sup>3</sup> (Frauenthal) auf 0,713 dm<sup>3</sup> (Probe 8) zu sehr starken Konvertierungseinbrüchen im Tieftemperaturbereich führt. Erst über 350 °C können mit dem auf 0,713 dm<sup>3</sup> verringerten Katalysatorvolumen vergleichbare Umsätze gemessen werden. Die weitere Volumenverkleinerung auf 0,485 dm<sup>3</sup> (Probe 10) führt gegenüber Probe 8 im niedrigen Temperaturbereich zwar nicht zu einer weiteren Verschlechterung, al-

lerdings werden im Hochtemperaturbereich deutlich rückläufige Konvertierungsraten registriert. Vermutlich kann im Tieftemperaturbereich das kleinere Katalysatorvolumen von Probe 10 im Vergleich zu Probe 8 durch die mit steigender Raumgeschwindigkeit wachsende Effektivität der Trägerstruktur ausgeglichen werden. Dagegen wird mit Erreichen der optimalen Betriebstemperaturen das Katalysatorvolumen zunehmend umsatzbestimmend, die Probe 10 ist nicht in der Lage die hohen Konvertierungsleistungen zu erbringen.

Bei der Erhöhung der Abgasmasse auf 158 kg/h (Frauenthal: RG = 100.000 1/h) liegen die mit Probe 8 (RG = 170.000 1/h) erzielten NO<sub>x</sub>-Umsätze auf ähnlichem Niveau (teilweise ca. -10 % Konvertierungsrate) wie das Vollextrudat. Die nochmals kleinere Probe 10 erreicht bei einer RG = 250.000 1/h nur im engen Temperaturbereich von 300 bis 350 °C ähnliche Werte und fällt danach nochmals deutlich ab (Abbildung 7.10).

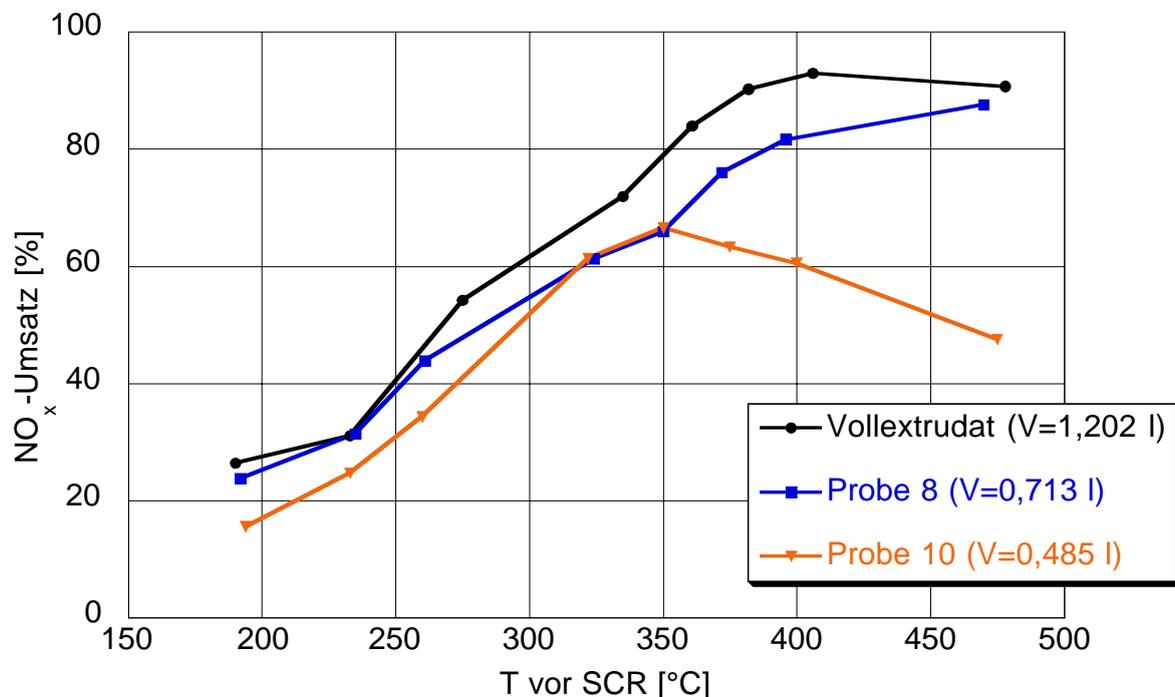


Abbildung 7.10: NO<sub>x</sub>-Konvertierung bei  $m_{\text{Abgas}} = 158 \text{ kg/h}$

Die Tests mit konstanter Abgasmasse verdeutlichen nochmals den entscheidenden Temperatureinfluss auf die Stickoxidkonvertierung. Mit einem sehr motornahen, heißen (> 350 °C) Katalysator (Probe 8) könnte z.B. gegenüber einem am Unterboden verbauten Vollextrudat eine Volumeneinsparung von ca. 40 % realisiert werden. Sehr kritisch kann sich dagegen eine weitere Volumenverkleinerung und die damit ansteigende Raumgeschwindigkeit auswirken.

## 7.4 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Bei niedrigen Temperaturen können die strukturierten Beschichtungskatalysatoren ihre Vorteile nicht umsetzen. Hier ist, wie die Ergebnisse des Vollextrudats verdeutlichen, die vorhandene aktive Masse umsatzentscheidend. Auch der Standardbeschichtungsträger liegt im NO<sub>x</sub>-Konvertierungsniveau zunächst über den Trägerstrukturen.

Bei RG = 50.000 1/h schliessen die Trägerstrukturen erst ab einem Temperaturniveau von ca. 270 °C auf und erzielen anschliessend bessere Umsatzraten als die Standardträger. Allerdings liegen die Umsätze hier generell in einem sehr hohen Bereich von bis > 99 %.

Im Raumgeschwindigkeitsbereich von RG = 100.000 1/h zeigen die strukturierten Träger von Anfang an höhere NO<sub>x</sub>-Konvertierungen. Ab ca. 280 °C können dann z.T. deutliche Vorteile der strukturierten Träger realisiert werden. Dabei liegen die 400/800 LSPE Proben 8, 9 und 10 nochmals tendenziell über den 300/600 LSPE Proben 6 und 7. Auch die maximalen Umsatzraten von bis 99 % wurden bei dieser Raumgeschwindigkeit nur mit den Trägerstrukturen erreicht. Während der 400 cpsi Standardträger annähernd diese Werte erzielte, fielen der 300 cpsi Standardträger und der ebenfalls 300 cpsi aufweisende Vollkatalysator auf Werte von 90 bis 95 % zurück.

Bei sehr hoher Raumgeschwindigkeit (RG = 300.000 1/h) zeigten sich im unteren Temperaturbereich wieder Vorteile der Standard-Katalysatoren (Frauenthal, Probe 1). Besonders im Bereich von ca. 245 °C können mit dem Vollkatalysator bereits NO<sub>x</sub>-Konvertierungsraten von knapp 20 % realisiert werden, während die strukturierten Trägerkatalysatoren nur Umsatzraten von ca. 6 % erlauben. Über 300 °C erweisen sich die Trägerstrukturen den Standardträgern z.T. deutlich überlegen. Während der 400 cpsi Standardträger noch mit der Probe 10 mithalten kann, erreichen die anderen strukturierten Trägerkatalysatoren Umsatzraten bis knapp 50 % und liegen somit im Bereich von 350 bis 450 °C durchweg um ca. 20 % über den 300 cpsi Trägern (Vollextrudat und Probe 1).

Als Fazit der Untersuchungsreihe kann gesagt werden, dass sich die strukturierten Katalysatorträger mit zunehmender Temperatur und Raumgeschwindigkeit z.T. sehr deutlich von den Standardträgern absetzen können. Allerdings wurden im wichtigen Tieftemperaturbereich Nachteile registriert. Dieser Bereich ist besonders für das Kaltstartverhalten z.B. im MVEG\_B-Test von Bedeutung. Kompensiert werden könnten diese Probleme durch eine möglichst motornahe Einbaulage. Gerade hier wäre die Kombination aus kleinem Volumen bei guten Umsätzen von Bedeutung, da in Motornähe generell sehr wenig freier Bauraum zur Verfügung steht. Dazu wurden bereits Untersuchungen z.B. mit Pre-Turbolader-Katalysato-

ren durchgeführt [32].

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Neben den Partikelemissionen ist vor allem die Reduzierung des Stickoxidausstoßes des Dieselmotors ein Schwerpunkt aktueller Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Abgasnachbehandlung. Aus heutiger Sicht erfordern zukünftige Emissionsgesetzgebungen eine Nachbehandlung des dieselmotorischen Abgases, da innermotorische Maßnahmen nicht mehr ausreichend erscheinen.

Im Stationärbetrieb und im Nutzfahrzeugsbereich hat sich bereits die SCR-Technologie mit Harnstoffwasserlösung als geeignetes Mittel zur Stickoxidreduzierung gezeigt. Auch für den PKW-Bereich wurde eine gewisse Eignung dokumentiert [18], [20]. Auf Grundlage dieser Untersuchungen wurde eine Harnstoff-SCR-Anlage in einem Audi A8 2,5 TDI appliziert. Wie diese Arbeit zeigen konnte, besteht die prinzipielle Eignung der Stickoxidreduzierung durch Harnstoff als Ammoniakträger auch für den Praxisbetrieb im PKW.

Im Dauerbetrieb wurde erkennbar, dass der zur Tieftemperaturaktivität benötigte  $\text{NO}_2$ -Anteil, generiert durch ein geeignetes Vorkatalysatorsystem, wesentlichen Einfluss auf die Gesamtleistung der SCR-Anlage hat. Ein nachlassender  $\text{NO}_2$ -Anteil führt bereits nach kurzer Testdauer zu einem drastischen  $\text{NO}_x$ -Konvertierungsrückgang. Damit konnte das Ziel der Absenkung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen von Euro 3 auf Euro 4 Niveau nicht mehr realisiert werden.

Das zweite Vorkatalysatorsystem mit geänderter Beschichtung zeigte sich über die Gesamttestdauer von über 45.000 km als dauerstandfest. Im Neuzustand und nach Abschluss der Testphase konnte eine Stickoxidkonvertierungsrate von bis zu 63 % erzielt und damit die Euro 4 Norm bezüglich der  $\text{NO}_x$ -Emissionen erfüllt werden.

Eine gezielte Anhebung der Katalysatortemperatur in der ECE-Phase durch Zugriffe auf die Motorsteuerung lässt durchaus noch deutliches Potential zur Umsatzsteigerung erwarten.

Für die MVEG\_B-Kalttests wurde eine Harnstoffdosierstrategie gewählt, die das Einspeicherverhalten des SCR-Katalysators zur Umsatzsteigerung ausnutzt. Im Hinblick auf den Praxiseinsatz ist diese Dosierstrategie weniger geeignet, da das schnelle „Auffüllen“ des Katalysators zu ungewolltem  $\text{NH}_3$ -Durchbruch bei Lastsprüngen führen kann. Durch ein schnelleres Aufheizen des Katalysators würde diese Problematik entschärft, weil dann zu einem früheren Testzeitpunkt bedarfsgerecht dosiert werden kann. Dies wäre wiederum hilfreich, um auf eine Katalysatorfüllstandsberechnung weitestgehend verzichten zu können.

Die Funktion der verwendeten  $\text{NO}_x$ -Sensoren war grundsätzlich zufriedenstellend. Eine Dauerhaltbarkeit der analogen Testmuster war nur bedingt gegeben. Die genaue Erfassung der  $\text{NO}_x$ -Rohemissionen ist aber entscheidend, um die Leistungsfähigkeit der SCR-Anlage auszunutzen, ohne die Gefahr einer Reduktions-

mittelüberdosierung und des damit verbundenen  $\text{NH}_3$ -Schlupfes einzugehen. Auch kann durch den Einsatz zuverlässig funktionierender Sensoren auf eine kennfeldgesteuerte Reduktionsmitteldosierung verzichtet werden.

Im Praxisfahrbetrieb wurden vielversprechende Konvertierungsraten über eine relativ einfache, temperaturgesteuerte Dosierstrategie erzielt. Der Einsatz eines speziell für den Fahrzeugeinsatz umkonstruierten Ammoniakmessgerätes PSI zeigte, dass bei „zurückhaltender“ Harnstoffdosierung gute Konvertierungsraten ohne Reduktionsmittelschlupf auch im Autobahnbetrieb möglich sind.

Der im Fahrbetrieb ermittelte Durchschnittsverbrauch an Harnstoffwasserlösung erlaubt es mit 15 l Tankvolumen Nachfüllintervalle bis zu 10.000 km zu realisieren.

Die weiteren Komponenten zur Förderung und Dosierung des Reduktionsmittels erwiesen sich als sehr standfest. Durch das permanente Anliegen (ab „Zündung ein“) von Druckluft an der Reduktionmitteldüse können einerseits Anbackungen von Harnstoffresten vermieden werden, andererseits wird auch verhindert, dass sich Partikel aus dem Abgas in den Düsenlöchern festsetzen. Der verwendete elektrisch angetriebene Kompressor ist in dieser Form aufgrund der Baugröße nicht PKW-tauglich. Allerdings sprechen neben der Düsenreinigungsfunktion der Druckluft auch die feine Harnstoffzerstäubung für eine druckluftunterstützte Reduktionsmitteleinbringung.

Am dynamischen Motorprüfstand HSE 270 durchgeführte Untersuchungen zur Reduzierung des SCR-Katalysatorvolumens durch den Einsatz spezieller Trägerstrukturen zeigten vielversprechende Ergebnisse. Während im Tieftemperaturbereich die eingesetzte aktive Masse weitestgehend umsatzbestimmend ist, besteht auf höherem Temperaturniveau durch die Verwendung von strukturierten Trägern noch deutliches Potential zur  $\text{NO}_x$ -Umsatzsteigerung.

Sehr deutlich traten die Vorteile der Trägerstrukturen bei der höchsten untersuchten Raumgeschwindigkeit von  $\text{RG} = 300.000 \text{ l/h}$  auf. Während bei  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  die Standardträger maximale Konvertierungsraten von 30 % ermöglichten, konnten mit den Strukturträger-Katalysatoren bis 50 % der Stickoxide umgesetzt werden. Der Einsatz dieser Träger ermöglicht somit entweder die Verbesserung der  $\text{NO}_x$ -Konvertierungsmöglichkeiten, oder es können bei verringertem Katalysatorvolumen den Standardträgern entsprechende Umsätze realisiert werden. Dies wird möglich, da sich durch das geringere Bauvolumen eine motornähere Platzierung der Katalysatoren ergibt und dadurch ein höheres Temperaturniveau erzielbar ist.

Als Fazit der vorliegenden Untersuchungsergebnisse kann der Harnstoff-SCR-Technologie durchaus die Praxistauglichkeit für den PKW-Einsatz bestätigt werden, sowohl im Hinblick auf die erzielten Stickoxidkonvertierungsraten auf dem Prüfstand und im Fahrbetrieb, als auch mit Blick auf die Haltbarkeit und die ge-

nerelle Funktionssicherheit.

Weiteres Potential zu Verbesserung besteht unter anderem in der Positionierung der Katalysatoren in Motornähe und der Anpassung der Motorsteuerung, um ein schnelleres Aufheizen nach dem Kaltstart zu gewährleisten.

Intensive Forschungen auf dem Gebiet der Feststoff-SCR-Technologie könnten weitere Schwachpunkte wie zum Beispiel die Harnstoffbevorratungsmenge und die ohne Additive oder Heizmaßnahmen nicht gegebene Frostsicherheit umgehen. So kann durch den Einsatz von Harnstoffpellets eine Reduktionsmittelmenge mitgeführt werden, die sich an heute PKW-typischen Inspektionsintervallen von ca. 30.000 km orientiert [44]. Gerade im Hinblick auf eine spätere Kundenakzeptanz wäre dies ein grosser Vorteil, weil so das regelmäßige Nachfüllen von Reduktionsmittel entfallen könnte und das Abgasnachbehandlungssystem für den Kunden „im Verborgenen“ arbeiten würde.



## 9. Anhang

### 9.1 USA FTP 75 City-Zyklus

Kennzahlen City-Zyklus:

Testlänge: 11,115 Meilen

Testdauer: 1877 s (+ 600 s Pause)

Mittlere Zyklus-Geschwindigkeit: 31,67 km/h

Maximale Geschwindigkeit: 91,2 km/h

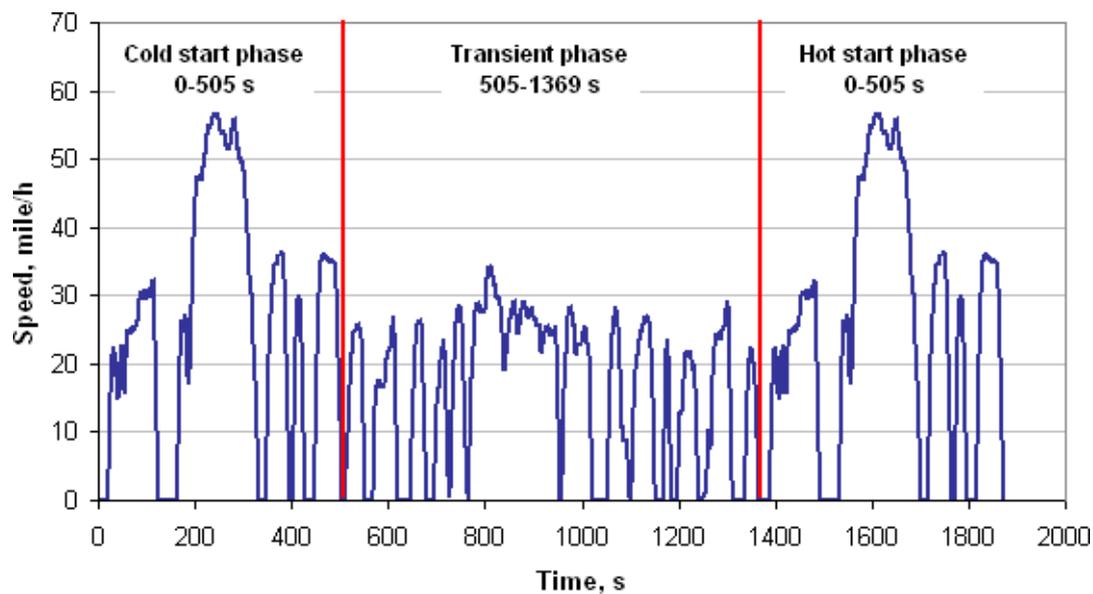


Abbildung 9.1: FTP 75 City-Zyklus

### 9.2 Grenzwerte und Abgasvorschriften für PKW - USA

Standards 50.000 m/ 100.000 m	Non- Methane Organic Gases NMOG [g/m]	CO [g/m]	NO <sub>x</sub> [g/m]	PM [g/m]	HCHO Formaldehyd [g/m]
TLEV	0,125 - 0,156	3,4 - 4,2	0,4 - 0,6	0,08	0,015 - 0,018
LEV	0,075 - 0,090	3,4 - 4,2	0,2 - 0,3	0,08	0,015 - 0,018
ULEV	0,04 - 0,055	1,7 - 2,1	0,2 - 0,3	0,04	0,008 - 0,011
SULEV	0,001	1,0	0,02	0,01	0,004

Tabelle 9.1: Grenzwerte USA - Bereich Kalifornien



## 10. Literaturverzeichnis

- [1] **Merker G.P., Stiesch G.:** Technische Verbrennung / Motorische Verbrennung; B.G. Teubner 1999
- [2] **N.N.:** Abgas-Emissionen, PKW, Mercedes-Benz, 1999
- [3] **Robert Bosch GmbH:** Kraftfahrtechnisches Taschenbuch, 23. Auflage, Vieweg Verlag 1999
- [4] **Schäfer F., Van Basshuysen R.:** Schadstoffreduzierung und Kraftstoffverbrauch von PKW-Verbrennungsmotoren, Springer Verlag, Wien 1993
- [5] **May H.:** Vorlesung und Bildersammlung „Verbrennungsmotoren 1/2“, Lehrstuhl für Kraft und Arbeitsmaschinen, Universität Kaiserslautern 1996
- [6] **Umweltbundsamt:** <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/schwefeldioxid.htm>, 21.02.1999
- [7] **Blumenröder K.:** Abgas kleiner DI-Saugmotoren, FVV-Herbsttagung 2000, Heft R 508, Kassel
- [8] **Flaig B., Zimmermann F.:** Elektrisch betätigtes AGR-Ventil, MTZ 61, Vieweg Verlag 9/2000
- [9] **Bach M., Bauder R., Endres H., Pölzl H.W., Wimmer W.:** Der neue V8-TDI-Motor von Audi, MTZ Sonderausgabe: 10 Jahre TDI-Motor von Audi, Vieweg Verlag, September 1999
- [10] **Bosch:** Benzin-Direkteinspritzung (BDE), CD-ROM, 2001
- [11] **Walker A. (Johnson Matthey):** The Use of the Continuously Regenerating Trap (CRT) and SCRT Systems to Meet Future Emissions Legislation, Vortrag 21. Internationales Wiener Motorensymposium 2000
- [12] **Wiesinger J.:** <http://www.kfztech.de/kfztechnik/motor/diesel/fap.htm>
- [13] **Jakob E., Kreutmaier J.:** MAN Nutzfahrzeuge AG, Nürnberg, Vorrichtung zur katalytischen NO<sub>x</sub>-Reduktion, Deutsche Patentanmeldung, Offenlegungsschrift DE 4203807 A1, 1992

- [14] **Koebel M., Elsener M., Madia G.:** NO<sub>x</sub> Reduction in Diesel Exhaust by Urea SCR at Low Temperatures, MTZ 62, 2/2001
- [15] **Müller W., Heilig D., Meyer S., Porten G.:** VFI-Forschungsbericht: Stickoxidminimierung am PKW-Dieselmotor bei optimalem Energieverbrauch, GD-Kat, Motoruntersuchungen, 1999
- [16] **Jacob E. (MAN Nutzfahrzeuge AG, Nürnberg), Graf U. (Degussa AG, Hanau), Hupfeld B. (Robert Bosch GmbH):** NO<sub>x</sub>-Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystemen (GD-Kat), Vortrag 19. Wiener Motorensymposium 1998
- [17] **Weisweiler W., Buchholz F., Schmitzer S., Walz C.:** Entwicklung eines GD-Kat-Systems für PKW mit festem Harnstoff als Reduktionsmittel: Labo-untersuchungen mit Modellabgas, Vortrag 9. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, 2000
- [18] **Heilig D.:** Selektive katalytische Reduktion zur Stickoxidminderung in motorischem PKW-Abgas unter besonderer Berücksichtigung von trockenem Harnstoff, Dissertation Universität Kaiserslautern, 2001
- [19] **Spurk P. C., Pfeifer M., Gieshoff J., Lox E.:** Ein SCR-Katalysator auch für den Einsatz im Pkw, Vortrag 10. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, 2001, dmc<sup>2</sup> AG, Hanau
- [20] **Porten G.:** Darstellung eines Harnstoff-SCR-Systems zur Erfüllung zukünftiger Grenzwerte für Diesel-PKW, Dissertation Universität Kaiserslautern, 2000
- [21] **Pischinger R., Kraßnig G., Taucar G., Sams T.:** Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine, Die Verbrennungskraftmaschine Band 5, Springer-Verlag, Wien, New York 1989
- [22] **N.N.:** Beschreibung des Windows-Steuerprogrammes für V&F Analysatoren, V&F Analyse und Messtechnik GmbH, Version 11/97
- [23] **N.N.:** Technische Beschreibung Airsense 500, V&F Analyse und Messtechnik GmbH, Version 9/97
- [24] **N.N.:** NH<sub>3</sub> und (NH<sub>3</sub> + HNCO) - Messgerät, Handbuch und Betriebsanlei-

tung, PSI Paul Scherrer Institut, 14.04.1998/EM51

- [25] **VFI Abschlussbericht:** Entwicklung eines fahrzeugtauglichen SCR-Systems mit trockenem Harnstoff als Reduktionsmittel, GD-Kat II, VFI, Juli 2002, **Teil 1:** Model Gas Reactions: Lercher J. A., Callanan L., Jentys A., **Teil 2:** Optimierung eines Harnstoffaufbereitungs- und -dosiersystems: Sattelmayer T., Glückert U., Pöschl M., **Teil 3:** Motoruntersuchungen: Müller W., Herr A., Käfer S., Lacroix A.
- [26] **Terres F., Michelin J., Weltens H.:** Partikelfilter für Diesel-PKW, Belastungen und Regenerationsverhalten, MTZ 7-8/2002, Jahrgang 63
- [27] **Lassi U.:** Deactivation Correlations of Pd/Rh Three-way Catalysts Designed for Euro IV Emission Limits, Effect of Ageing Atmosphere, Temperature and Time, University of Oulu, Oulu Finland 2003, ISBN 951-42-6954-3
- [28] **N.N.:** Emitec-Produktinformation, [www.emitec.com](http://www.emitec.com)
- [29] **Acke F., Marsh P. (Volvo Corp.), Brück R., Hirth P., Konieczny R. (Emitec GmbH):** SAE Paper 2001-01-0929, Application Guideline to Define a Catalyst Layout for Maximum Catalytic Efficiency
- [30] **Budzinski A.:** „SKW Piesteritz haucht dem Harnstoff ein neues Leben ein“, Chemische Rundschau Nr. 3, 23.03.2004
- [31] **Wachter W.:** Die Umweltrelevanz des Dieselmotors, Dozentenvorlesung, TU Graz, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, 2004
- [32] **Brück R., Diefke F., Kruse C., Lundgren M., Nilsson P., Schaper S.:** Neue Dieselkatalysatorsysteme zur Erreichung der europäischen Grenzwerte 2005 - getestet an einem Volvo S60 Personenkraftwagen, Wien Paper, 2003
- [33] **N.N.:** Umweltbelastung und Gesundheit, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn, März 1994
- [34] **Belaire R., Hammerle R., Lambert C.:** Urea Selective catalytic reduction, SAE Automotive Engineering International, März 2002
- [35] **Madia G.:** „Measures to enhance the NO<sub>x</sub> conversion in urea-SCR systems for automotive applications“, Ph.D. Thesis No. 14595, ETH Zürich, 2002

- [36] **Kleemann M.:** „Beschichtung von Corierit-Wabenkörpern für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden“ Ph.D. Thesis No. 13401, ETH Zürich, 1999
- [37] **N.N.:** www.kba.de, Kraftfahrt-Bundesamt, Bestand an Personenkraftwagen 1970 bis 2004 nach Antriebsarten, 12.05.2004
- [38] **Müller W., Heilig D., Meyer S., Porten G.:** VFI Abschlussbericht: „Stickoxidminimierung am PKW-Dieselmotor bei optimalem Energieverbrauch“, GD-Kat, 31.08.1999
- [39] **Brück R., Kaiser F., Maus W.:** Fortschrittliche PKW Dieselaabgasnachbehandlung; Potential für niedrigste Emissionsgrenzwerte?, Paper, Internationales Wiener Motorensymposium 2002
- [40] **Müller W., Herr A., Jacob E. (MAN), Käfer S., Lacroix A.:** Selektive katalytische NO<sub>x</sub>-Reduktion im Dieselmotorenabgas unter Verwendung von trockenem Harnstoff, Vortrag 11. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentchnik 2002
- [41] **Aust M., Tost R., Wißler G., (Siemens AT), Fischer S., Züribig J., (Siemens AG Kraftwerksunion):** Abgasnachbehandlungssystem zur Erfüllung von Euro IV Grenzwerten bei PKW-Dieselmotoren, Wiener Motorensymposium 1998
- [42] **Schneider H., et al.:** J. Catal. 147 (1994) 5
- [43] **Inomata et al.:** J. Catal. 62 (1980) 140
- [44] **Müller W., Herr A., Jacob E. (MAN), Käfer S., Lacroix A.:** Festharnstoff-SCR, 3. Internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen, AVL, 14. und 15.09.2004, Sinsheim
- [45] **N.N.:** www.emitec.de, Produktinformation, 2005
- [46] **N.N.:** Emitec, Neue Folienstrukturen steigern die Effektivität, Informationsprospekt 2005
- [47] **Brück R., Kaiser F.-W., Schaper S., Treiber P., Emitec GmbH:** Zukunftsweisende Metallträgerkonzepte für die Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren - Verbesserte Effektivität durch intensive Nutzung der

motorbedingten Strömungs- und Temperaturverhältnisse, Dresden 2003

- [48] **Presti M., Pace L., Hodgson J., Emitec GmbH, Bella G., Università di Roma „Tor Vergata“, De Maio A., Numidia S.r.L.:** A Computational and Experimental Analysis for Optimization of Cell Shape in High Performance Catalytic Converters, SAE-Paper, 2002-01-0355
- [49] **Maus W., Diringer J., Schatz A., Emitec GmbH:** Metallträger mit strukturierten Folien sind hocheffektiv und minimieren den Druckverlust, 30.11.2004, Esslingen
- [50] **Schlünder E.U.:** Einführung in die Stoffübertragung, Vieweg Verlag Braunschweig, 1984
- [51] **Brust M.:** In situ Charakterisierung von Vanadium/Titanoxid-Katalysatoren bei der partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1999
- [52] **Schländer J. H.:** Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester zu 1,4-Butandiol, c-Butyrolacton und Tetrahydrofuran an Kupfer-Katalysatoren, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2000
- [53] **N.N.:** VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für die Wärmeübertragung, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991
- [54] **N.N.:** [www.vs-c.de](http://www.vs-c.de) (Venetztes Studium, Chemie) 2006



## LEBENS LAUF

### Persönliche Daten:

Geburtsdatum: 11.01.1975  
 Geburtsort: Neustadt a.d. Weinstr.  
 Familienstand: ledig  
 Staatsangehörigkeit: deutsch

### Schulbildung:

1981 - 1985 Grundschole Weidenthal  
 1985 - 1994 Käthe Kollwitz Gymnasium, Neustadt a.d. Weinstr.

### Berufsbildung:

Okt. 1994 - Nov. 1999 Studium des Maschinenbaus an der Universität Kaiserslautern  
 März 1995 - April 1996 Industriepraktikum bei Fa. Eisenwerke KL GmbH (insgesamt 13 Wochen)  
 Aug. 1998 - Nov. 1998 Fachpraktikum bei Fa. KSB AG, Frankenthal  
 Jan. 1998 - März 2000 Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für Strömungs- und Verdrängermaschinen (SAM) an der Universität Kaiserslautern

### Studienarbeiten:

November 1998 „Konstruktion einer Axialpumpe mit Kraftmesseinrichtung“ (Lehrstuhl SAM an der Universität Kaiserslautern)  
 Oktober 1999 „Inbetriebnahme eines mobilen Abgasmesssystems mit vergleichenden Messungen zu einer bestehenden Anlage“ (Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen VKM an der Universität Kaiserslautern)

### Diplomarbeit:

November 1999 „Durchführung von Abgasanalysen an einem Fahrzeug im ECE- und FTP- Zyklus sowie in Stationärtests“ (Lehrstuhl VKM an der Universität Kaiserslautern)

### Berufstätigkeit:

Jan. 2000 - Juni 2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl VKM an der Universität Kaiserslautern  
 seit Juli 2004 Mitarbeiter der Audi AG, Abgaskonzepte Diesel

