

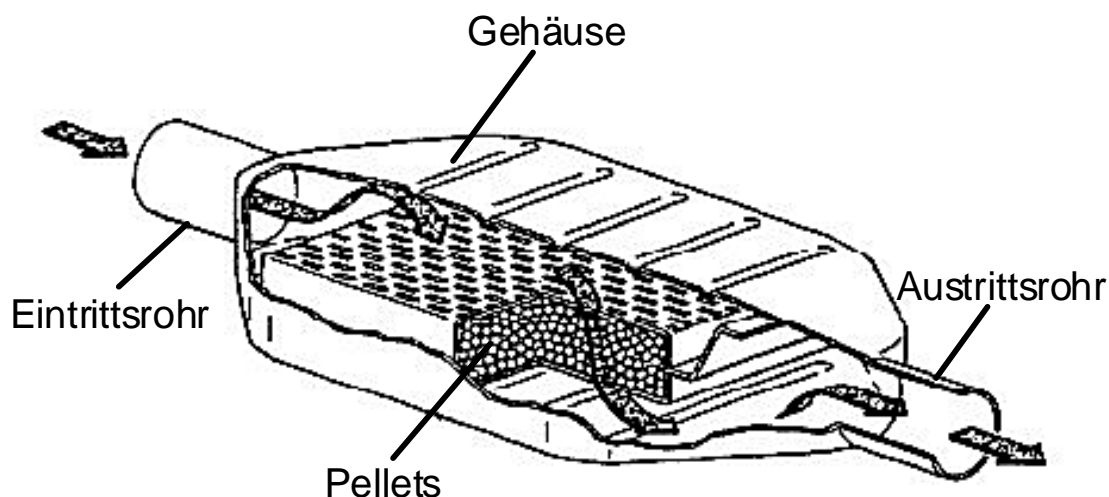
# Sinkende Motor-Rohemissionen; Steigende Katalysatoreffektivität; Chancen für neue Nachbehandlungskonzepte

Rolf Brück  
Peter Hirth  
Wolfgang Maus

Emitec GmbH

## 1. Einleitung

Die Geschichte der Katalysator-Technologie für den automobilen Bereich begann in den 60er Jahren. Wachsender Wohlstand und das damit verbundene Bedürfnis nach mehr Mobilität ließ den Fahrzeugbestand in den 60er und 70er Jahren schnell ansteigen. Zunächst in den USA und später auch in Europa machten sich vor allem in den Städten die negativen Auswirkungen in Form von Smog bemerkbar. Der öffentliche und politische Druck, umweltgerechte Fahrzeuge zu produzieren, stand dem weiter wachsenden Mobilitätsbedarf und steigender Kraftfahrzeugnachfrage gegenüber. Als Lösung bot sich die Verwendung der aus der Chemieindustrie bekannten Pellet- / Schüttgut-Festbettreaktoren an (Abbildung 1). Diese Technologie wird seit langer Zeit in der chemischen Industrie erfolgreich eingesetzt. Im Vergleich zum laminar durchströmten Kanal werden, ähnlich wie bei turbulenten Strömungen, hohe Nusselt- bzw. Sherwood-Zahlen erreicht, mit deren Hilfe eine hohe katalytische Gesamteffektivität erzielt wird [1, 2]. Erste Versuche mit solchen Katalysatorsystemen – seinerzeit noch unreguliert – zeigten wirksame Verringerungen der gasförmigen Emissionen.



**Abbildung 1:** Pelletkatalysator für den automobilen Einsatz

Im Unterschied zu den stationären Betriebsbedingungen der chemischen Industrie wurden die Pellet-Katalysatoren im Automobil jedoch erheblich höheren Belastungen ausgesetzt. Gaspulsationen, mechanische Schwingungen sowie thermomechanische Belastungen unter dynamischen Betriebsbedingungen stellten sich in den Automobilreaktoren ein. Aufgrund der thermischen Wechselbelastung ergeben sich

Relativdehnungen zwischen Gehäuse und den keramischen Pellets. Die im Fahrzeug auftretenden Schwingungen und Vibrationen führten zu Relativbewegungen der Pellets zueinander und zum Gehäuse. Die Folge war Katalysatorabrieb. Die keramischen Pellets lösten sich daher in Staub auf [3]. Dem katalytischen Vorteil dieses Katalysatortyps stand also ein gravierender Nachteil bzgl. der mechanischen und damit auch der chemischen Dauerhaltbarkeit gegenüber.

Als Lösung boten sich die ebenfalls in einigen Anwendungen der chemischen Industrie eingesetzten metallischen Wabenkörper aus beschichteten glatten und gewellten Stahlfolien an. Auch diese Systeme scheiterten zunächst an den Belastungen im Automobil, da die einzelnen Folien seiner Zeit noch nicht miteinander zu einer monolithischen Struktur verbunden werden konnten. Erst mit der Realisierung eines Hochtemperatur-Vakuumlötprozesses im Rahmen der Vorentwicklungsarbeiten der Emitec, wurde es möglich, die Folien untereinander und zum Mantel zu verbinden. Mit der Entwicklung der S-Form-Wickeltechnik [4] konnten auch stärkste Thermoschocks kompensiert werden. Damit stellt der Metallträger bis heute eine zuverlässige Lösung dar. In Konkurrenz dazu wurden strangextrudierte keramische Wabenkörper entwickelt. Diese Katalysatorträger – zunächst mit 300 Zellen pro Quadrat-Inch (cps) und Wandstärken von 0,2 mm – besaßen den Vorteil, dass die thermomechanischen Belastungen von der in sich stabilen Matrix ertragen wurden und die Dehnungsdifferenzen zum Gehäuse mit Hilfe von „Einbettungen“ flexibel aufgenommen werden konnten [5]. Dies geschah zunächst mit Hilfe von Drahtgestriken und dann später durch sogenannte keramische Quell-Fasermatten, die die Relativdehnung zwischen metallischem Gehäuse und keramischem Wabenkörper kompensierten.

Katalytisch wirkt sich aber bei beiden Trägersystemen der Einsatz von geraden, glatten Kanälen mit laminaren – d.h. achsenparallelen Strömungsvektoren- und –profilen – nachteilig aus. Wie später ausgeführt, erfolgt der Transport der Schadstoffe vom Kanalzentrum zur katalytisch aktiven Wand nur durch Diffusion. Die Erlangung der mechanischen Haltbarkeit war jedoch ausschlaggebend. Zudem war die Effektivität der zunächst „ungeregelten“ Katalysatoren mehr von der Gemischbildung als vom Stofftransport abhängig.

Mit weiter ansteigendem Fahrzeugverkehr konnten die unregelmäßigen und damit in der Effektivität auf 50-70 % begrenzten Katalysatorsysteme den Anstieg der Umweltbelastungen nicht verhindern. Wiederum zunächst in den USA und dann folgend in der ganzen Welt wurden stufenweise Abgasgrenzwerte verabschiedet, die heute eine Effektivität von über 99 % erfordern. Damit stieg auch der Anspruch an die Abgasnachbehandlung.

Im ersten Schritt wurde beim Ottomotor der „3-Wege Katalysator“ im Jahre 1976 [6] eingeführt. Der Einsatz einer sogenannten Lambdasonde ermöglichte den Betrieb im stöchiometrischen Bereich und damit den gleichzeitigen optimalen Umsatz von Kohlenwasserstoffen (HC), Kohlenmonoxid (CO) über Oxidation und die Reduktion der Stickoxide (NO<sub>x</sub>).

Mit Einsatz der Euro Stufe III wurden dann auch Dieselmotoren mit Katalysatoren ausgerüstet. Da Dieselmotoren grundsätzlich mit Luftüberschuss, also mager betrieben werden, handelte es sich hierbei zunächst um Oxidationskatalysatoren, die die HC- und CO-Emissionen und auch die an den Partikeln angelagerten Kohlenwasserstoffen oxidierten.

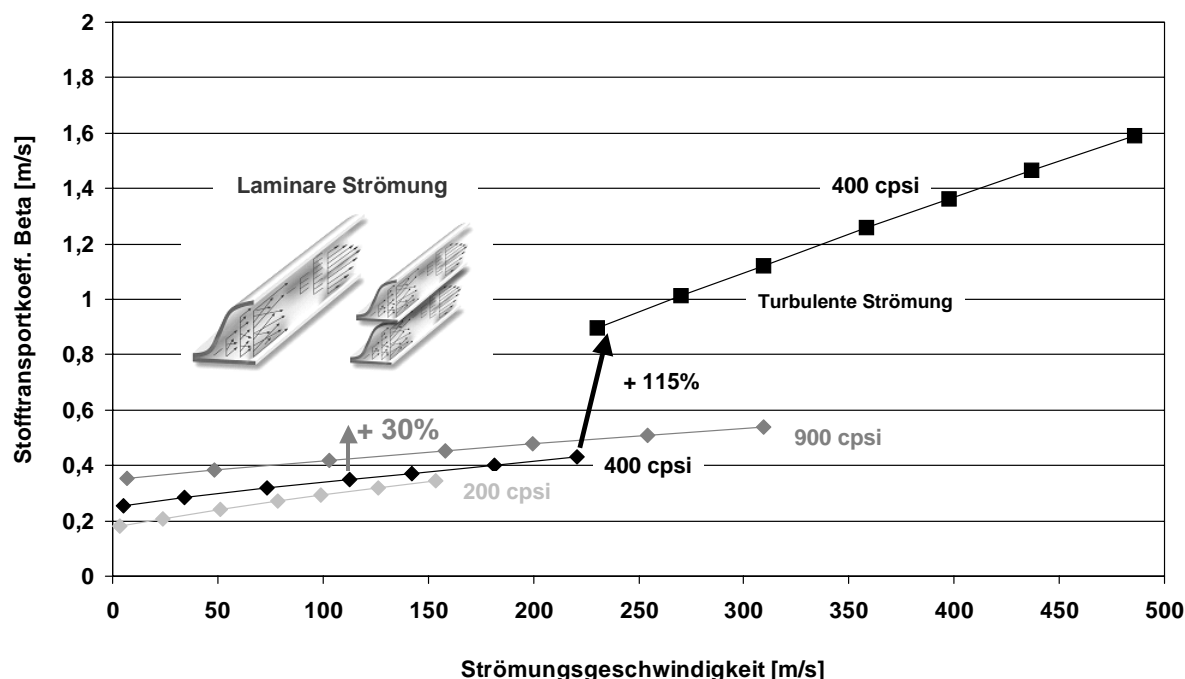
Die generell steigenden, notwendigen Umsatzraten erforderten sowohl auf der Motorenseite als auch auf der Katalysatorseite hohen Aufwand. Neue Motoren-generationen mit abgesenkten Rohemissionen und optimierter, schneller Lambda-regelung wurden genauso zum Standard wie motornahe, sehr dünnwandige Katalysatorträger (30  $\mu\text{m}$ ) mit hoher Zelldichte und hochtemperaturfesten Beschich-tungen. Die dünnen Folienstärken und damit reduzierten Wärmekapazitäten verbes-erten das Kaltstartverhalten der Katalysatoren.

Mit damaligen Motoren war es jedoch nur begrenzt möglich, mit Hilfe sogenannter Katalysatorheizmaßnahmen die Abgastemperaturen vor Katalysator zu erhöhen. Das führte zu der Entwicklung von aktiv beheizbaren Katalysatoren. Der Elektrisch Beheizbare Katalysator (EHC) nutzte das Bordnetz, um die Katalysatorstruktur trotz kalten Abgases aufzuheizen. Durch die Weiterentwicklung der Motoren und die Mög-lichkeit, schon kurz nach Motorstart hohe Temperaturen [7] zu erzeugen, erübrigte sich der Einsatz der Heizkatalysatoren, so dass nur wenige Applikationen damit serienmäßig ausgerüstet wurden. [8; 9]

Mit den steigenden gesetzlichen Anforderungen bzgl. Effektivität und Dauerhalt-barkeit nahmen technischer Aufwand und damit auch der Kostendruck immer weiter zu.

Die Bauweise der Monolithen mit geradlinigen glatten Kanälen konnte jedoch zunächst nicht verlassen werden. Versuche, auf die positiven Eigenschaften der Pellet- / Schüttgut-Systeme zurückzukommen und „turbulente“ Katalysatoren einzu-führen, scheiterten an der seinerzeit unzureichenden Fertigungstechnik der Metall-folienherstellung sowie an ungeeigneter Beschichtungstechnologie [10, 11].

Wurden höhere volumenspezifische Effektivitäten benötigt, kamen deshalb Kataly-satorträger mit höherer Zelldichte, wie z. B. 900 cpsi zum Einsatz (Abbildung 2). Sogar Träger mit 1200 bis 1600 cpsi wurden bis zur Serienreife entwickelt, um den Stofftransport zu verbessern [12, 13, 14, 15].



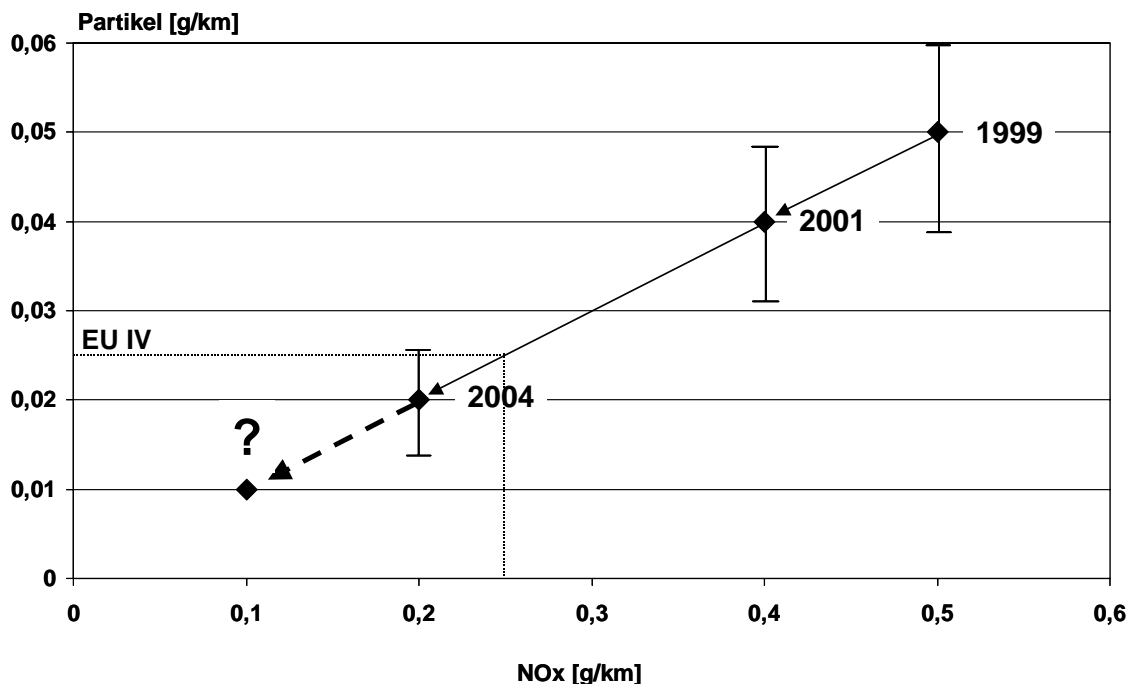
**Abbildung 2:** Stofftransportkoeffizient Beta als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Zelldichten und Strömungsformen ( $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Ein weiterer Vorteil höherer Zelldichten liegt in der damit verbundenen Erhöhung der volumenspezifischen geometrischen Oberfläche, die direkten Einfluss auf die Umsetzungsgeschwindigkeit hat. Die zugehörige, möglichst niedrige, querschnittsbezogene aufzuheizende Masse war wiederum ein Kriterium für das Anspringen des Katalysators.

Immer dünner ausgewalzte und gleichzeitig korrosionsbeständigere Metallfolien erlaubten es, die Zelldichten von 400 cpsi (s. o.) um mehr als einen Faktor 3 zu erhöhen, ohne den Kaltstart-Emissionsanteil zu vergrößern. Die Verkleinerung des hydraulischen Durchmessers bewirkt einen besseren Wärmeübergang (verbessertes „Anspringen“) und infolge der Verkürzung der Diffusionswege eine Steigerung der Konvertierungsleistung.

## 2. Die Entwicklung der motorischen Rohemissionen und der Abgasgrenzwerte

Im Verlauf vor allem der letzten 15 Jahre konnten die motorischen Rohemissionen durch Optimierung der Verbrennung, durch Technologien wie z. B. der variablen Ventilsteuerung und nicht zuletzt durch Einsatz moderner Steuergeräte kontinuierlich abgesenkt werden. In Abbildung 3 ist die Entwicklung der Dieselmotoren in den letzten Jahren anhand der deutschen Zertifizierungsdaten dargestellt.



**Abbildung 3:** Entwicklung der NOx- und Partikelrohmissionen am Beispiel der deutschen Zertifizierungsdaten; Quelle: KBA Zertifizierungsdaten PKW

Es wurde jeweils der Mittelwert der Zulassungsdaten aller erfassten Fahrzeuge herangezogen. Die zukünftige Entwicklung (mit Pfeilen dargestellt) kann anhand aktueller Veröffentlichungen [16, 17, 18] abgeschätzt werden. Es wird erwartet, dass relativ zum heutigen EU 4 Niveau die Stickoxid- (NOx) und Partikelemissionen (PM) durch neue Einspritzsysteme, erweiterte Abgasrückführung, verbesserte Aufladung und modifizierte Brennverfahren um weitere 30 – 50 % abgesenkt werden können.

Aufgrund der modifizierten, neuen Brennverfahren (HCCI) werden sich jedoch die Kohlenwasserstoff- (HC) und Kohlenmonoxid (CO)-Rohemissionen vermutlich erhöhen, wodurch ein noch effektiverer, kaltstarttauglicher Katalysator vor Turbine [19] an Bedeutung gewinnt.

Dem gegenüber steht die weltweite Entwicklung der Abgasgrenzwerte. In Europa werden zur Zeit die Grenzwerte für 2010 (EU V) diskutiert. In Tabelle 1 sind die unterschiedlichen Szenarien für den Dieselantrieb dargestellt. Die CO- und HC-Emissionen entsprechen jeweils den ab 2005 gültigen EU 4-Grenzwerten und sollen nach derzeitigen Kenntnisstand nicht verschärft werden.

		NOx [g/km]	PM [g/km]
Euro 4		0,25	0,025
Euro 5	Szenario 1	0,075 (-70 %)	0,0025 (-90 %)
	Szenario 2	0,15 (-40 %)	0,0025 (-90 %)
	Szenario 3	0,075 (-70 %)	0,0085 (-66 %)
	Szenario 4	0,15 (-40 %)	0,0085 (-66 %)
	Szenario 5	0,075 (-70 %)	0,0125 (-50 %)
	Szenario 6	0,15 (-40 %)	0,0125 (-50 %)

**Tabelle 1:** EU Szenarien für EU 5; Diesel PKW; Quelle: EU 5 Questionnaire

Wie eingangs angedeutet, ist es allerdings zu erwarten, dass die kommenden Innovationen an den Motoren die Rohemission von NOx und Partikeln generell weiter reduzieren werden, wodurch Kosten, die für die Nachbehandlung der Abgase anfallen würden, vermieden werden können.

### 3. Der turbulente Katalysator

Die Geschwindigkeit der im Fahrzeugkatalysator ablaufenden, heterogen katalysierten Umwandlungsprozesse ist neben der Temperatur und der optimalen Gemischauflbereitung insbesondere vom Stofftransport der beteiligten Substanzen abhängig. Als Stofftransport bezeichnet man den Transport der gasförmigen Emissionen aus dem Gasphasenkern an die katalytisch aktive Wand des Kanals im Katalysatorkörper. Da schon wenige Millimeter hinter der Gaseintrittsseite im Katalysator aufgrund der geringen Kanalgröße (kleiner hydraulischer Durchmesser) eine laminare Strömung mit relativ schlechten Übergangsbedingungen vorliegt, erfolgt der Stofftransport in Form von Diffusion. Das bedeutet nach dem Fick'schen Gesetz, dass die übergehende Stoffmenge zum einen vom Stofftransportkoeffizienten, zum anderen aber direkt vom vorliegenden Konzentrationsgefälle zwischen Gasphasenkern und Kanalwand abhängt. Daraus folgt, dass bei einem betriebswarmen Katalysator ca. 90 % der Emissionen schon nach ca. 10 % der Länge des Katalysators umgesetzt sind.

Moderne Motoren jedoch zeichnen sich durch immer geringere Rohemissionen aus. Wie oben ausgeführt, verringert sich mit geringeren Schadstoffkonzentrationen jedoch auch der Stofftransport durch Diffusion. Es muss also nach Mitteln zu Erhöhung des Stofftransports gesucht werden.

Durch die Entwicklung neuer Fertigungs- und Beschichtungstechnologien wurde es in den letzten Jahren möglich, strukturierte Katalysatorkörper einzusetzen.

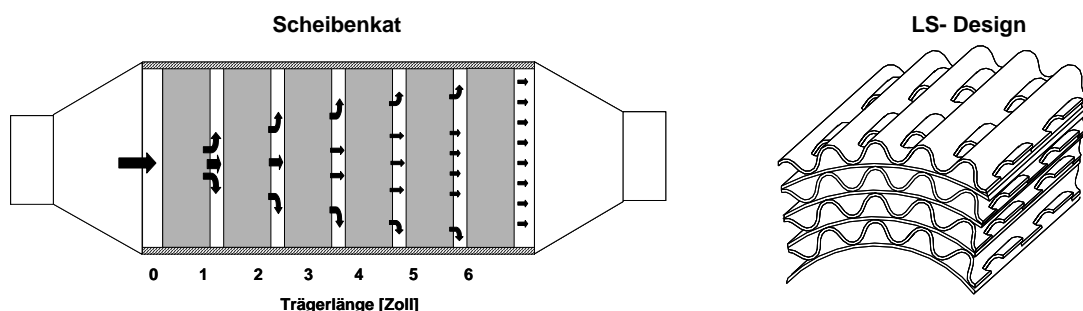
Die Strukturen sollten zur Verbesserung des Stofftransports folgenden Funktionen erfüllen:

- a) Verkürzung der Diffusionswege
- b) Bildung von radialen Strömungsanteilen in den Kanälen
- c) Ermöglichung von Strömungs- und Konzentrationsausgleich innerhalb eines Trägers

Der Metallträger bietet hier ideale Möglichkeiten, da vor dem Zusammenbau des Trägers dessen einzelnen Folien diese mechanisch bearbeitet werden können. Ziel dieser Entwicklung ist die Optimierung der volumenspezifischen Katalysatoreffektivität und die Möglichkeit, komplexe und teure Katalysatorsysteme wie z. B. Kaskadensysteme durch Einzelträger zu ersetzen.

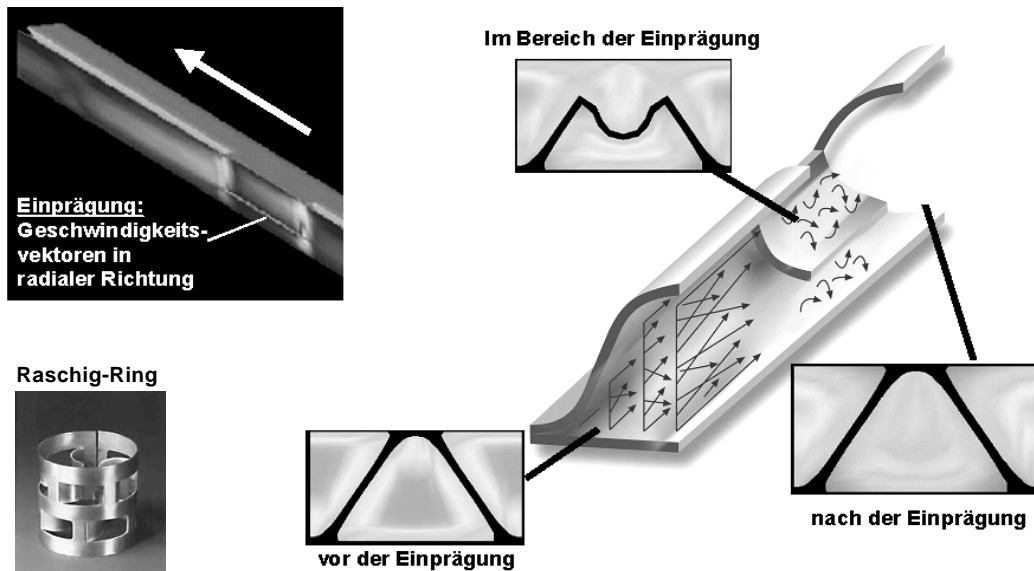
### 3. 1 Die LS-Struktur (Verkürzung der Diffusionswege)

Bereits in den 70er Jahren sind Entwicklungen veröffentlicht worden, die sich mit ungünstigen laminaren Stofftransport-Verhältnissen und Maßnahmen zu dessen Erhöhung beschäftigen. Als sehr wirksam wurde beschrieben, dass z. B. die turbulente und damit effektive Einlaufströmung wiederholt werden kann, wenn der Wabenkörper in geeignete, kurze Kreisringscheiben mit axialen Zwischenräumen aufgeteilt wird (Abbildung 4). Später veröffentlichte Ergebnisse zeigten die Möglichkeit auf, mit Hilfe der durch dieses Scheiben-Kat-Design erhöhten Effektivität das Katalysatorvolumen zu verringern [19]. Diese positiven Erkenntnisse konnten aus Kosten- und Herstellungsgründen für den Serieneinsatz nicht realisiert werden. Versuche zeigen jedoch eindrucksvoll das Potential „turbulenter“ Strömungsführung auf.



**Abbildung 4:** a) Scheiben-Kat-Technologie (links); b) LS-Technologie (rechts)

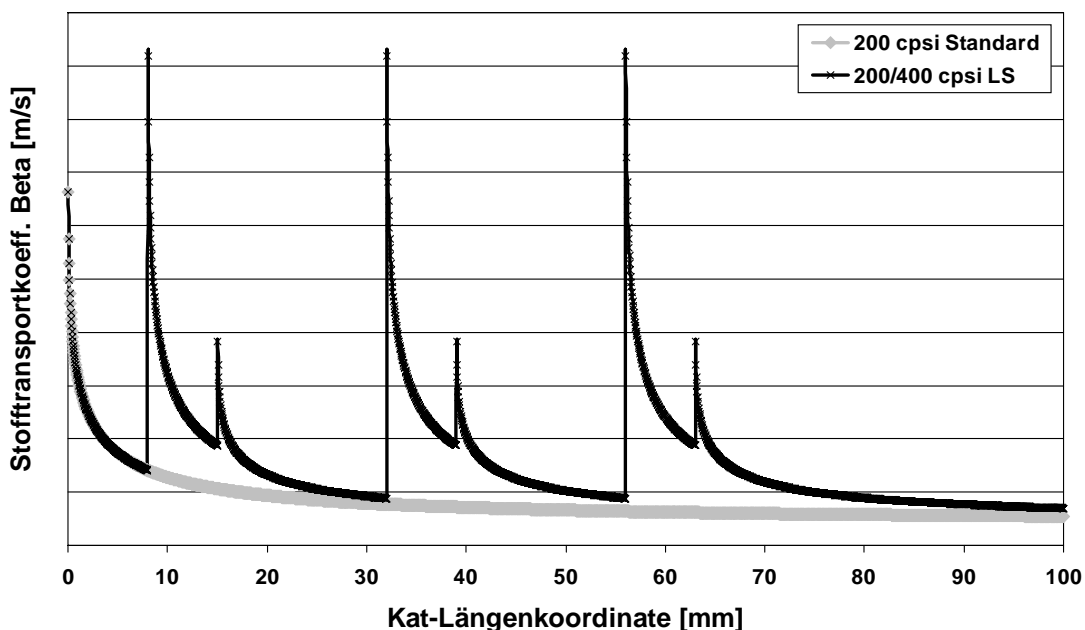
Die LS-Struktur besteht aus periodisch unterbrochenen, längs in der Strömung stehenden Wänden, die herkömmliche, glatte Kanalwandungen ersetzen. Dieses Trägerkonzept bewirkt, dass die Schadstoffteilchen aus der Kanal-Kernströmung nicht alleine durch Diffusion zur Wand gelangen müssen, sondern die neue, in den Kanal ragende Wand mitten in den Strömungskern eingebracht wird. Tatsächlich schiebt sich eine LS-Finne in einen Kanal, bevor sich eine laminare Strömung und damit ein entsprechendes Konzentrationsprofil ausbilden kann (Abbildung 5).



**Abbildung 5:** Radiale Strömungen und Konzentrationsprofile in einem LS-Kanal

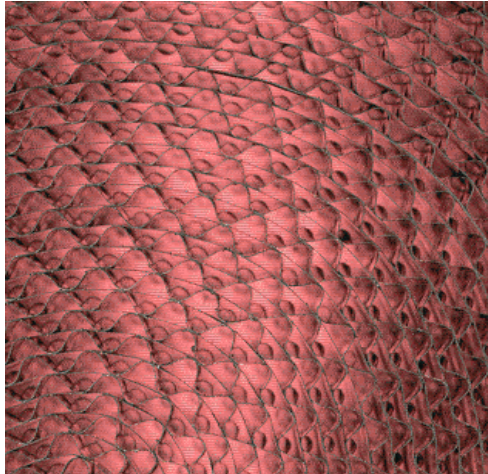
Dadurch wird sowohl eine Wiederholung der Anlaufströmung, als auch eine Verkürzung der Diffusionswege bewirkt (s.o).

Berechnungen verdeutlichen diesen Effekt. Die mehrfach hintereinander liegende Anordnung des normalen Strömungskanals und der LS-Finne ist vom Prinzip her vergleichbar mit Schüttungen von Raschig-Ringen (Abbildung 5), bei denen Katalysator-Hohlzylinder als Schüttgut durchströmt werden. Dieser Effekt des mehrfachen Strömungs-Anlaufs ähnelt außerdem der in Abb. 4a gezeigten vielfachen Hintereinanderreihung von kurzen Katalysatorscheiben mit geeigneten Zwischenräumen. Das LS-Design repräsentiert damit zum ersten Mal die schon aus der chemischen Industrie bekannten, „turbulenten“ Katalysatorsysteme auch für



**Abbildung 6:** Stofftransportkoeff. Beta in einem Standard- und einem LS-Kanal (berechnet,  $T=700\text{ °C}$ ,  $w = 50\text{ m/s}$ , Zelldichte = 200/400 cpsi, Schaufellänge = 7 mm, Abstand = 17 mm)

instationäre automobiler Anwendungen. Abbildung 6 verdeutlicht den Einfluss auf den Stofftransport entlang eines Kanals im Vergleich zu einem Standardkanal.



Die Bezeichnung der LS-Zelldichten erfordert eine neue Nomenklatur. Die Grundzellstruktur, die den Materialeinsatz bestimmt, wird der Bezeichnung vorangestellt. Die wirksame Zellstruktur – einschließlich der LS-Finnen – die in der Durchsicht erkennbar ist, bildet die zweite angegebene Zelldichte.

Beim Blick auf die Gaseintrittsseite eines LS-Katalysators mit 300 cpsi herrscht aufgrund der Gegenwellung optisch der Eindruck, eines Substrats mit einer Zelldichte von 600 cpsi vor (Abbildung 7).

**Abbildung 7:** Blick in einen Katalysator mit LS Struktur

### 3.2. Das PE-Design (Radiale Strömungsanteile und Strömungsausgleich)

Aufgrund der in motornaher Lage meist ungleichmäßigen Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit sowie der Schadstoffkonzentration (Einzelzylinderbeaufschlagung), ist ein radialer Ausgleich zwischen den einzelnen Beaufschlagungsschwerpunkten der Kat-Stirnfläche wünschenswert. Durch die nicht strukturierte Glatte bei der LS-Struktur ist ein radialer Strömungsausgleich im Katalysator jedoch nur sehr begrenzt innerhalb einzelner Ebenen der LS-Struktur möglich.

Diesen Strömungsausgleich lassen perforierte Metallfolien zu. Bei diesen Folien werden sowohl die glatten als auch die gewellten Folien mit Löchern eines Durchmessers von 8 mm versehen. Als Auslegungskriterium für die Größe der Ausnehmung und die Lochdichte galt es, zumindest die verringerte geometrische Fläche durch verbesserten Stofftransport und Strömungsvergleichmäßigung zu kompensieren. Die katalytische Beschichtung ist hier von besonderem Interesse, da der Verlust an Fläche beim Aufbringen einer konstanten Washcoatmenge pro Volumen zu einem dickeren Washcoat führt, der wiederum verschlechterte Porendiffusionseigenschaften der Reaktanten innerhalb des Wash-coats und höhere Druckverluste zur Folge hat.

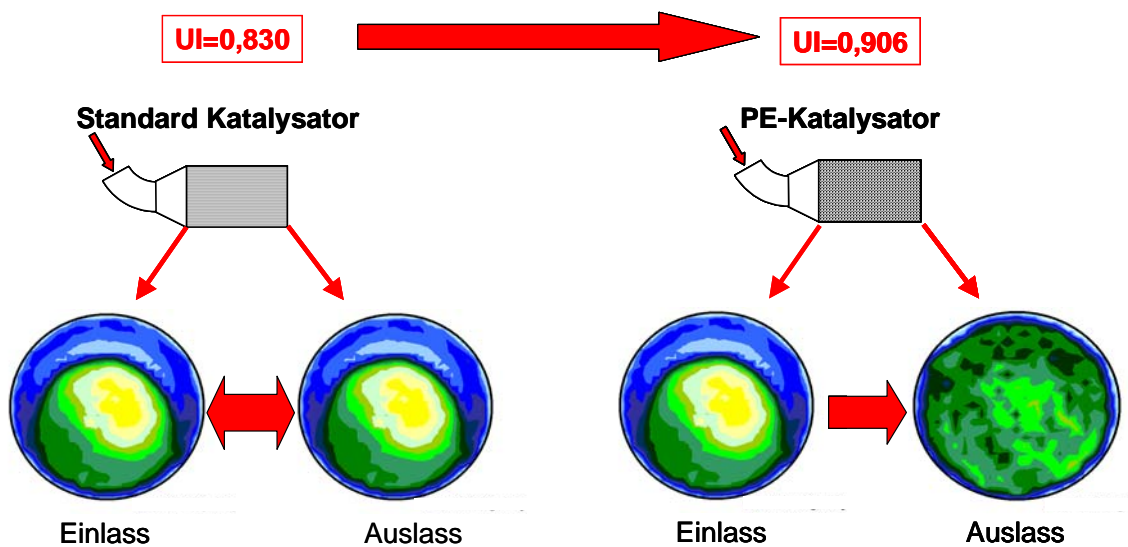
Perforierte Folien wirken hier in zweierlei Hinsicht: Zum einen „erlauben“ die Löcher einer Ebene der Strömung, aufgrund von Druckverlustunterschieden von einem in den anderen Kanal zu wechseln, wodurch ein Strömungsausgleich stattfinden kann.

Die zweite Wirkung beruht auf dem geometrischen Aufbau des Wickelkörpers mit gelochten Folien. Die Folienlöcher werden so angeordnet, dass sie in Achsrichtung auf hintereinander liegenden Querschnittsabschnitten liegen. Dabei bilden sich aufgrund der Wickeltechnik in axialer Richtung hintereinander versetzt angeordnete Hohlräume (Kavernen, siehe Abbildung 8).



Das bewirkt eine „Zick-Zack“ Strömung aus den Kanälen in die Kavernen und am Ende der Kavernen wieder in die Kanäle. Die Richtung der Strömung in den Kavernen ist sowohl von der Druckdifferenz wie auch vom Druckabfall benachbarter Kanäle abhängig, wodurch sich eine Strömungsvergleichmäßigung einstellt (Abbildung 9). Beim Kavernen- Kanal-Übergang erreicht man den gleichen „Turbulenz“-Effekt wie bei der Anlaufströmung eines Katalysators.

**Abbildung 8:** PE-Struktur mit Kavernenbildung

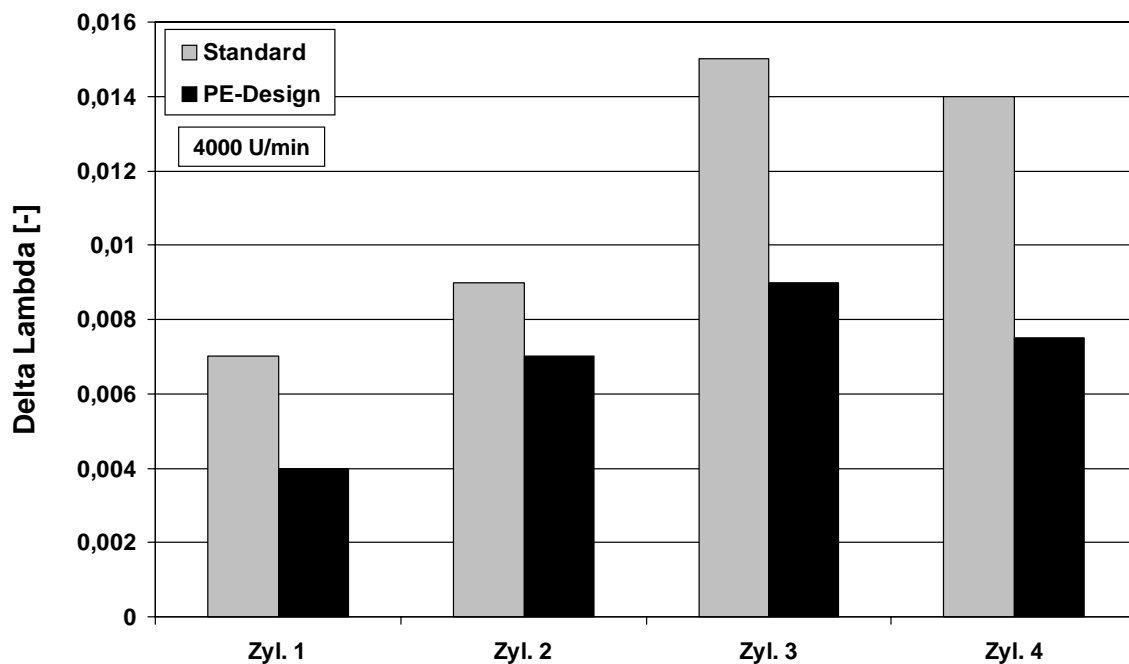


**Abbildung 9:** PE-Design; Strömungsverteilungsmessung bei einseitiger Anströmung

Durch diesen Effekt wird zum einen der Ausnutzungsgrad des Katalysators verbessert, und zum anderen werden die im realen Betrieb leicht unterschiedlichen Lambdawerte der einzelnen Zylinder zu einem für die katalytische Effektivität idealen stöchiometrischen Gemisch vermennt.

Zu berücksichtigen ist dabei, dass günstiger Weise der Diffusionsausgleich zusätzlich zum Strömungsausgleich abläuft.

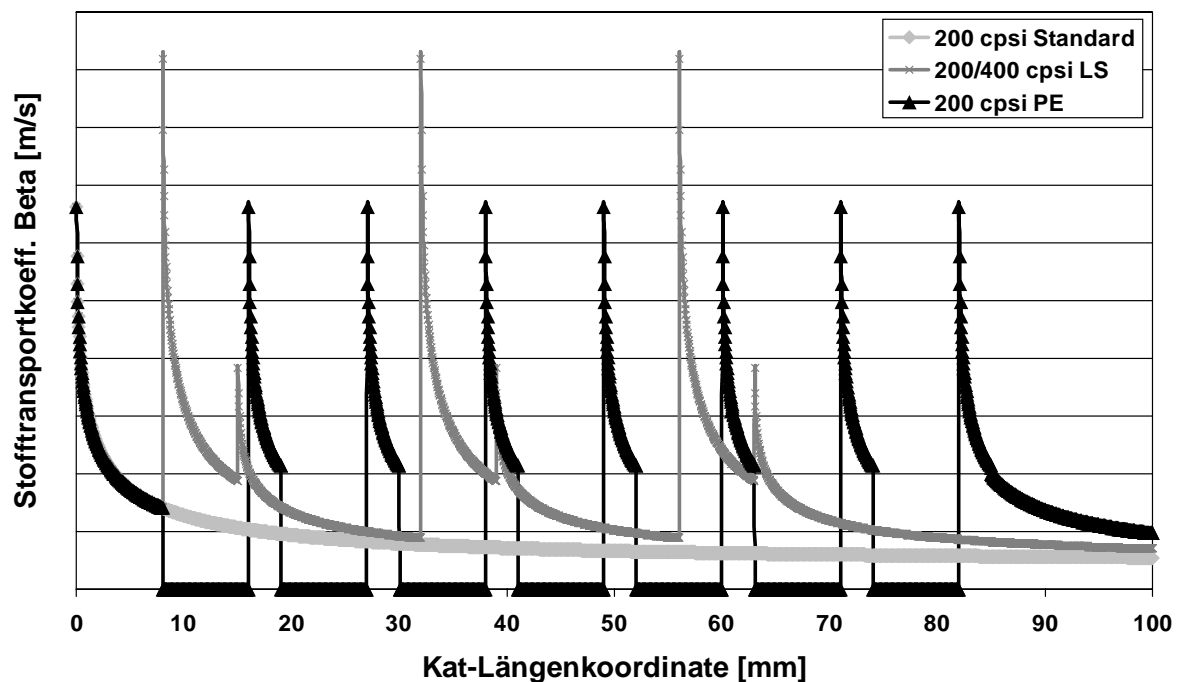
Vor allem bei motornahen Katanlagen, die lediglich aus einem Brick bestehen, kann es je nach Lage der Lambdasonden zu unterschiedlichen Messergebnissen der Vor-Kat- und Nach-Kat-Lambdasonde kommen. Im Extremfall detektiert die Vor-Kat-Sonde (z. B. im Krümmer integriert) ein ideales Gemisch aller Zylinder, während die Nach-Kat-Sonde primär vom Abgas nur eines Zylinders beaufschlagt wird. Eine Verschmutzung der Einspritzdüsen kann dann zu einer falschen Gemischbildung oder sogar zum Aktivieren der OBD-Lampe führen. Abbildung 15 zeigt die Auswirkung der PE-Struktur schon bei relativ kurzen Trägerlängen von 50,8 mm auf die Vergleichmäßigung der Lambdasignale vor und nach Katalysator bei einer zylinderselektiven Abmagerung von 20 %.



**Abbildung 10:** Vergleichmäßigung der Lambdasignale vor und hinter Kat durch die PE-Struktur bei schrittweiser Abmagerung eines Zylinders (Messung am Motorprüfstand, Katalysator  $\varnothing$  110 x 50,8 mm/600 cpsi/40  $\mu$ m),  $\Delta \text{Lambda} = \text{Lambda nach Kat} - \text{Lambda vor Kat}$

Neben diesen Effekten bewirkt die PE Struktur über das wiederholte Einströmen aus den Kavernen in die Katalysatorstruktur eine Verbesserung des Stofftransports. In Abbildung 11 ist der Verlauf des Stofftransportkoeffizienten über Kanallänge einer PE-Struktur im Vergleich zum Standard- und zum LS-Träger dargestellt. Man erkennt bei der LS-Struktur eine deutlichere Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten.

Dies ist insbesondere durch den verringerten hydraulischen Durchmesser im Bereich der Einprägung bei den LS-Strukturen begründet.



**Abbildung 11:** Stofftransportkoeffizient  $\beta$  über Kanallänge eines Standardträgers / LS-Trägers / PE-Trägers (berechnet,  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $w = 50 \text{ m/s}$ , Zelldichte = 200/400 cpsi, Einprägungslänge = 7 mm, Abstand = 17 mm, Lochdurchmesser = 8 mm, Lochabstand = 3 mm)

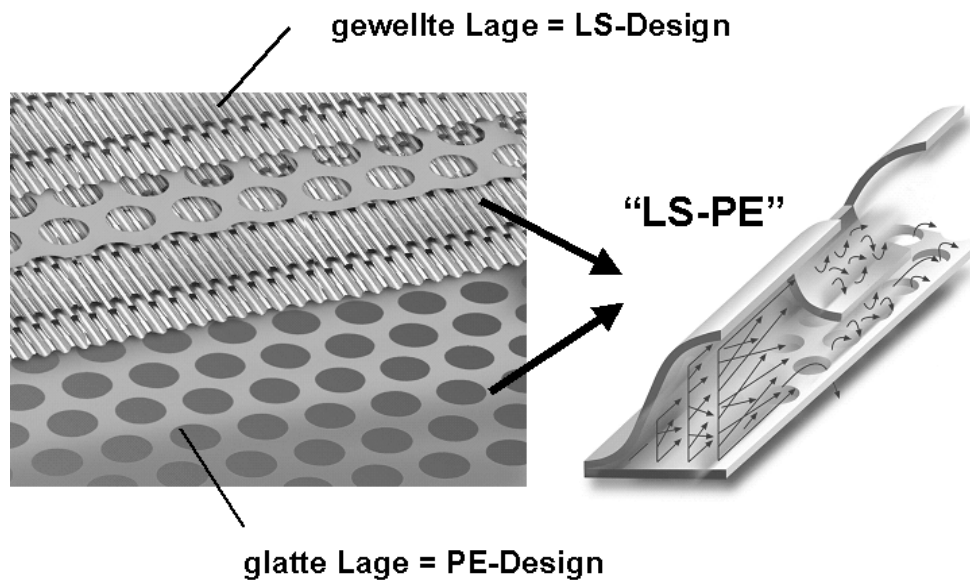
Der Druckverlust der PE-Struktur ist in den Kavernen aufgrund des deutlich größeren hydraulischen Durchmessers und der damit reduzierten Wandreibung stark reduziert, wodurch der höhere Einströmdruckverlust bei der wiederholten, erzwungenen Ausbildung der Strömung aus den Kavernen heraus in die Zellkanäle hinein überkompensiert wird.

Durch die Perforation wird Masse aus dem Katalysatorträger entfernt und somit die Wärmekapazität des Systems reduziert. Dies führt bei einem Kaltstart bei konstantem Energieeintrag zu einer schnelleren Erwärmung des Trägers. Die Light-Off Temperatur kann früher erreicht werden. Wie das Beispiel in Tabelle 2 hat ein PE-Substrat mit 600 cpsi eine niedrigere Wärmekapazität als ein Standardträger mit 300 cpsi Zelldichte ( $\varnothing 105 \times 120 \text{ mm}$ ).

	300 cpsi, 40 $\mu\text{m}$ Standard	300 cpsi, 40 $\mu\text{m}$ perforiert	600 cpsi, 40 $\mu\text{m}$ perforiert
Wärmekapazität [J/K]	458	326	398

**Tabelle 2:** Wärmekapazitäten der getesteten Substrate

Für einige Anwendungsfälle kann es auch nützlich sein, die LS- und PE-Struktur zu kombinieren. Im Fall der LS/PE-Struktur wird die dann gewellte Lage mit der LS-Struktur und die glatte Lage mit der PE-Struktur versehen (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** LS / PE Struktur

## 4. Anwendungsbeispiele und Ergebnisse

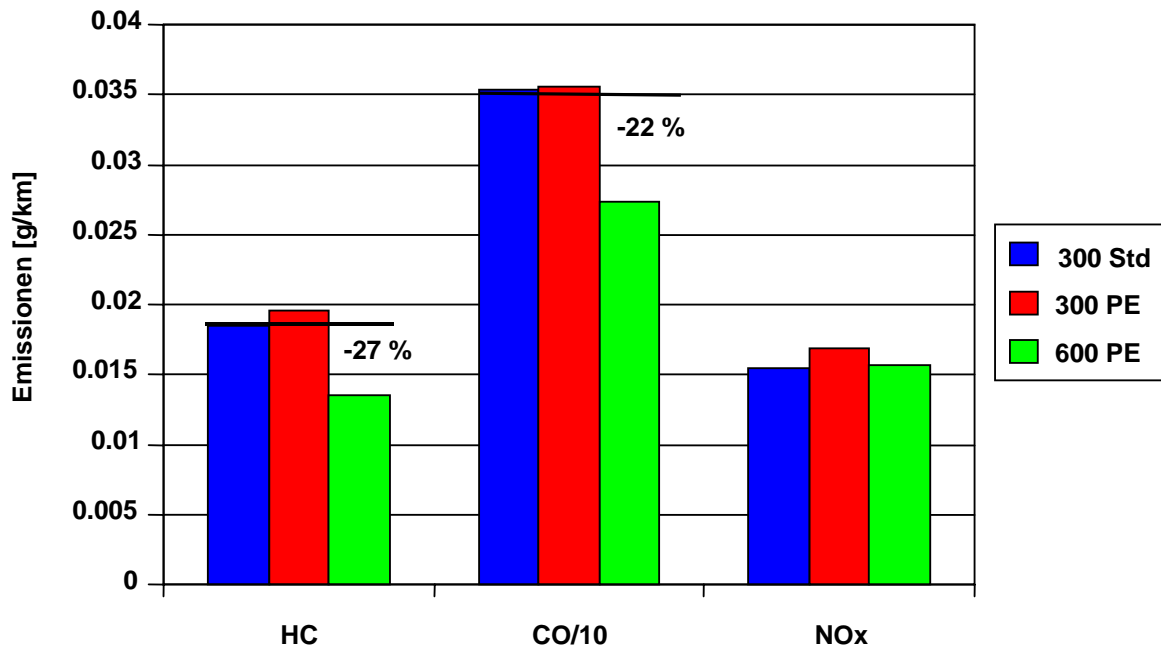
### 4.1 PE-Design

Der Einfluss der Perforierung wurde anhand von Emissionsuntersuchungen an einem 4-Zyl.-, 1.8l-Motor mit Turbolader im EU-Fahrzyklus überprüft. Alle Träger waren von identischer Abmessung und trugen eine Trimetallbeschichtung mit 150 g/ft<sup>3</sup> (Pt:Pd:Rh=1:27:2). Die Washcoatdicke war konstant für die Metaliten mit 300 cpsi, entsprechend dünner für die Träger mit 600 cpsi. Die Trägersysteme wurden vor und nach einer Alterung gemäß Vorgabe des Arbeitskreises der deutschen Automobilhersteller vermessen. Als Vorkonditionierung wurden mit allen Trägern der EUDC-Test dreimal durchfahren. Zur besseren Bewertung der Ergebnisse sind in Tabelle 3 die geometrischen Oberflächen und die Druckverluste der getesteten Träger miteinander verglichen.

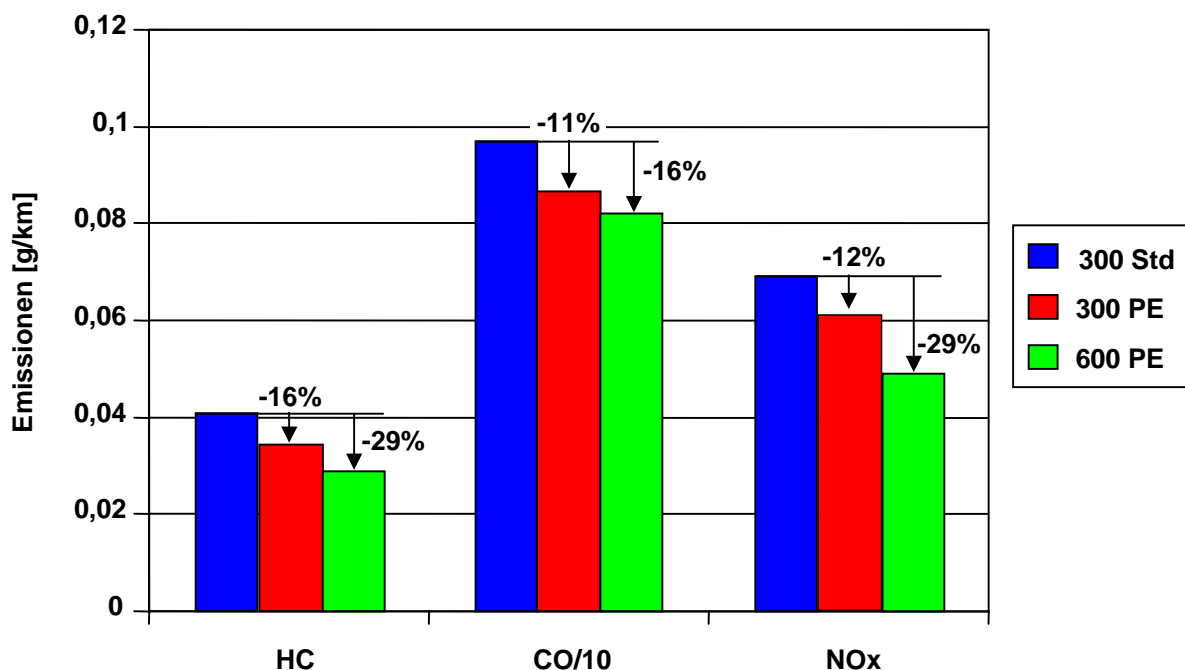
	Standard 300 cpsi	PE 300 cpsi	PE 600 cpsi
<b>Abmessung</b>	Ø 105 x 120 mm 300 cpsi / 40 µm / Standard	Ø 105 x 120 mm 300 cpsi / 40 µm / PE	Ø 105 x 120 mm 600 cpsi / 40 µm / PE
<b>Geometrische Oberfläche [m<sup>2</sup>]</b>	2,68 m <sup>2</sup>	1,81 m <sup>2</sup>	2,46 m <sup>2</sup>
<b>Druckverlust [mbar]</b>	58	52	87

**Tabelle 3:** Trägerdaten der getesteten Katalysatoren, Beschichtungsdicke jeweils 50 µm (entspricht 150 g/l beim Std. bzw. 90 g/l bei PE), Druckverlustberechnung bei 500 kg / 950°C

In Abbildung 13 sind die Emissionsergebnisse (Mittelwerte aus 6 Messungen) der frischen Trägersysteme dargestellt. Ein Vergleich der 300 cpsi Träger mit und ohne Perforation zeigt, dass bei den frischen Trägern die Konvertierungsfähigkeit in allen drei untersuchten Abgaskomponenten aufgrund des besseren Stofftransports konstant gehalten werden konnte, obwohl der perforierte Träger eine um ~ 30 % geringere Oberfläche besitzt.



**Abbildung 13:** Abgasergebnisse im NEDC-Zyklus mit frischen Katalysatoren



**Abbildung 14:** Abgasergebnisse mit verschiedenen Trägerstrukturen im NEDC-Zyklus mit gealterten Katalysatoren

Die Steigerung der Zelldichte auf 600 cpsi mit perforierter Folie resultiert durch eine geringere Wärmekapazität und verbessertem Stofftransport aufgrund des kleineren Kanaldurchmessers in deutlich niedrigeren HC- und CO-Emissionen.

Der Einfluss des internen Strömungsausgleiches wird vor allem beim Vergleich der gealterten Trägersysteme deutlich (Abbildung 14). Das Alterungsverhalten wird durch die Perforation so deutlich verbessert, dass jetzt auch ein Vorteil des Trägers mit 300 cpsi und PE-Struktur trotz geringerer Oberfläche erzielt werden kann.

## 4.2 Vergleich eines Katalysators in Kaskadenbauweise mit einem Einzelträger in PE-Bauart

Bei verschiedenen Motorapplikationen werden seit einigen Jahren Abgas-Katalysatoren in Form von Kaskadensystemen eingesetzt. Bei diesen Systemen handelt es sich um Zwei-Trägersysteme, bei denen der erste Träger einen an den Massestrom angepassten Durchmesser und ein geringes Volumen (0.25 –0.5 l) zur Optimierung des Kaltstarts besitzt.

Das stromabwärts angeordnete zweite Substrat besitzt sowohl einen größeren Durchmesser als auch ein größeres Volumen, das zur optimierten NO<sub>x</sub>-Konvertierung ausgelegt ist. Solch ein Kaskadensystem hat den Vorteil, dass der Spalt zwischen dem vorderen und hinteren Substrat eine Querströmung zwischen den Regionen mit hoher Gasbeaufschlagung zu den weniger durchströmten Regionen des Katalysators erlaubt.

Üblicherweise wird hierbei auch durch die Wahl der Zelldichte die Wärmekapazitäten und damit letztendlich die Effektivität des Systems beeinflusst.

	Volumen [l]	Wärmekapazität [J/K]	Geometrische Oberfläche [m <sup>2</sup> ]	Edelmetall-Beladung [g/ft <sup>3</sup> ]
Ø80 * 50.8mm, 500TS/ 50µm + Ø98.4*101.5 mm, 600 cpsi / 30 µm	1.03	503.5	3.37	160 / 70
Ø95*140 mm, 600 cpsi / 40 µm	0.99	378.3	2.33	150

**Tabelle 4:** Wärmekapazität und geometrische Oberfläche des getesteten Kaskadensystems und des PE-Einzelträgers (beide beschichtet)

Ziel dieser Untersuchung war es, zu überprüfen, ob die Katalysatoren in Kaskadenbauweise durch eine kostengünstigere Monovariante mit perforierter Folie ersetzt werden können. Dazu wurde eine Kaskade mit einem Ein-Trägerkat mit perforierter Folie verglichen. Beide Katalysatorsysteme besitzen jeweils ein Volumen von 1,0 l, jedoch unterschiedliche Wärmekapazitäten bzw. geometrische Oberflächen (Tab. 4).

Beide Systeme wurden ebenfalls unter ZDAKW – Bedingungen gealtert.

Die Druckverlustmessungen in beschichtetem Zustand zeigen den Vorteil des einteiligen Trägersystems (Abbildung 15). Der größere Eintrittsdurchmesser und die Perforierung senken den Gegendruck um ~ 40 %.

Die Emissionsmessungen wurden mit beiden Trägersystemen wiederum im europäischen Fahrzyklus auf einem Motorprüfstand mit einem 4-Zylinder 1.8 l Turbomotor durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 16 dargestellt.

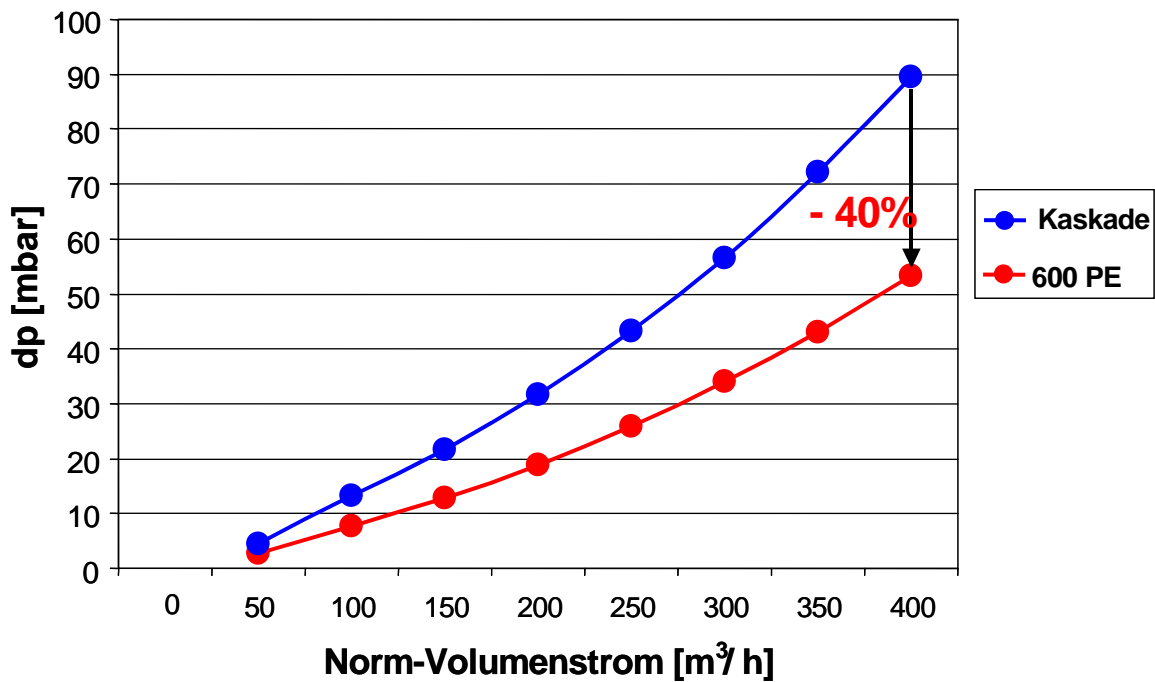


Abbildung 15: Vergleich des Druckverlusts unterschiedlicher Katalysatorsysteme (beschichtet)

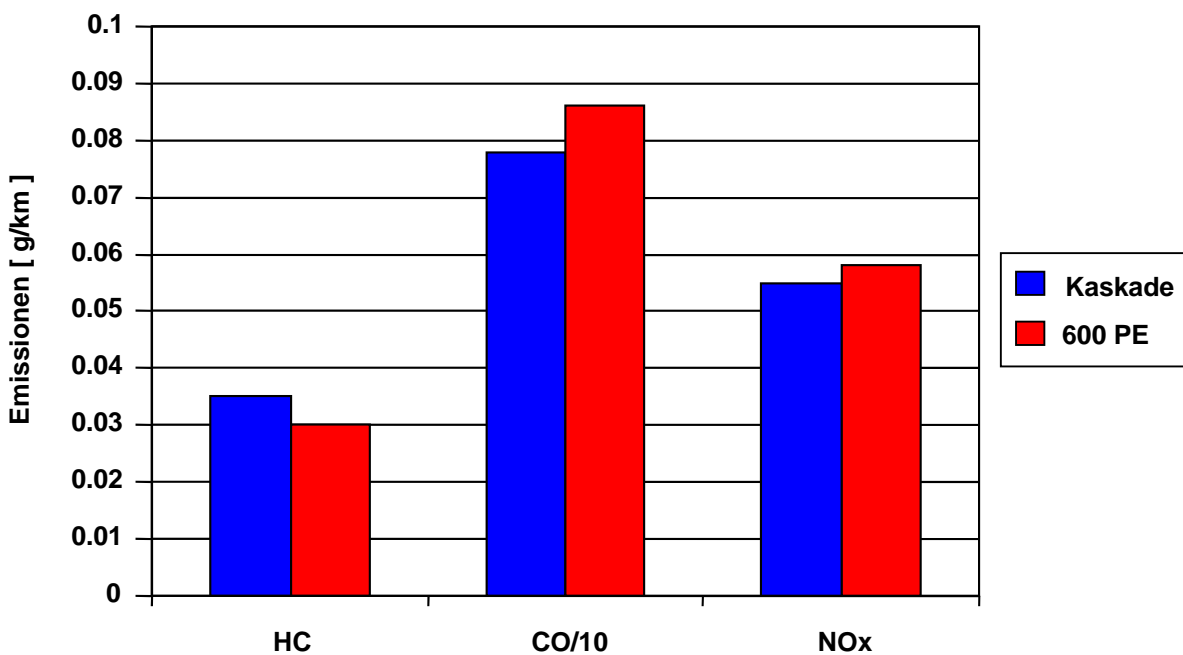


Abbildung 16: Emissionsergebnisse im NEDC-Zyklus unterschiedlicher Katalysatorsysteme; gealtert

Es zeigt sich, dass beide Systeme eine vergleichbare Konvertierungsleistung besitzen. Während die Kaskade leichte Vorteile bei der CO-Konvertierung besitzt, kann der Monokat mit perforierter Folie bei den Kohlenwasserstoffen (HC) geringere Emissionen erzielen.

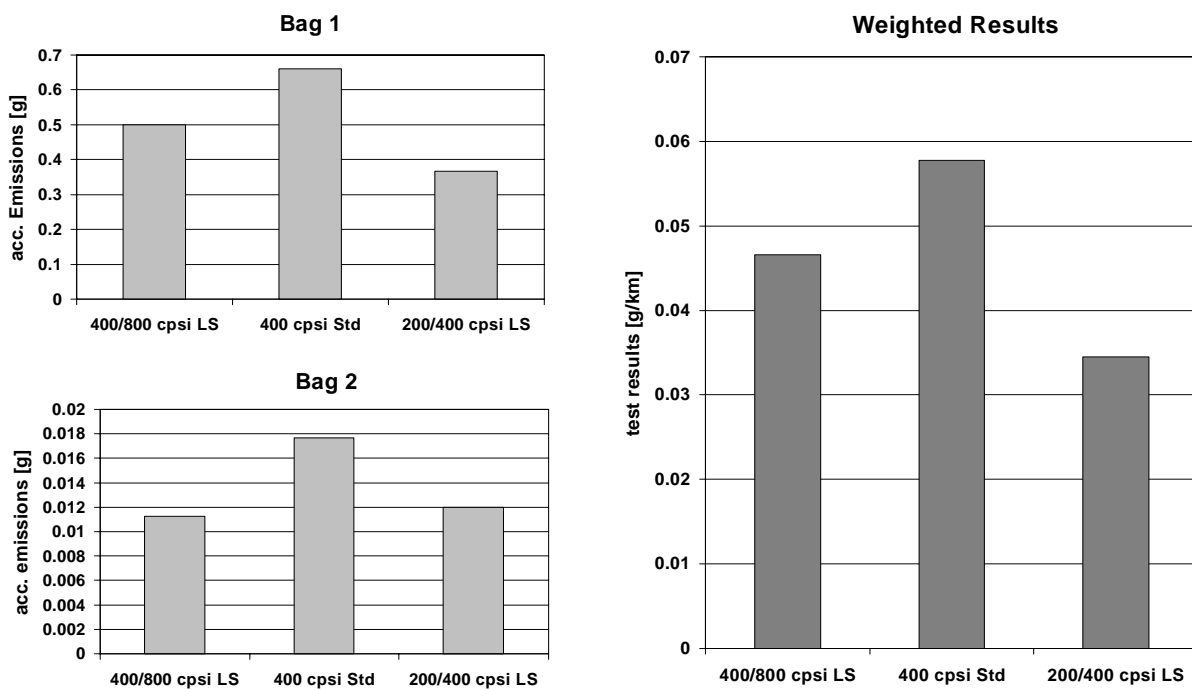
Der Einsatz der Perforation kann folglich zum Ersatz von Kaskadensystemen verwendet werden. Hierbei ist sicher zu beachten, dass das erzielbare Ergebnis stark von der vorliegenden Strömungsverteilung abhängt. Der Vorteil des Mono-Systems liegt dabei neben dem geringeren Druckverlust hauptsächlich sowohl in den

geringeren Anforderungen an den Bauraum, als auch in den günstigeren Systemkosten.

#### 4.3. Oxidationskatalysatoren; Einsatz der LS-Struktur:

An einem Mittelklassefahrzeug mit 2,2l Turbodiesel-Motor wurde ein Vergleichsprogramm durchgeführt. Zum Einsatz kamen ein 200/400 cpsi LS- und ein im Volumen verkleinerter LS-Träger mit 400/800 cpsi im Vergleich zu einem 400 cpsi-Standardsubstrat. Alle Katalysatoren wurden im NEFZ-Zyklus gefahren.

Der Vorteil der 200/400-LS-Struktur im ECE-Teil des EU-Testzyklus (vgl. Abbildung 17) ist bei dieser speziellen Anwendung zum einen auf die geringere Wärmekapazität und damit das schnellere Aufheizverhalten zurückzuführen, anderen spielt im Vergleich zum Träger mit 400/800-LS bei niedrigen Temperaturen (Diesel) – aufgrund der limitierten Reaktionsgeschwindigkeit – das Katalysatorvolumen eine Rolle. Im betriebswarmen Zustand (EUDC-Teil) zeigt sich deutlich der Stofftransportvorteil der LS-Strukturen, der den Kaltstartnachteil überkompensieren kann (Abbildung 17).



**Abbildung 17:** CO-Emissionsergebnisse bei einem Trägervergleich an einem 2,2 l Dieselmotor (Messung am Rollenprüfstand, Träger  $\varnothing$  118mm, Länge 150 mm ( $V=1,64$  l) bei 400 cpsi und 200/400 LS bzw. Länge 110 mm ( $V=1,20$ l) bei 400/800LS, alle  $50 \mu\text{m}$ ,  $PM = 90 \text{ g/ft}^3$  Pt:Pd:Rh = 1:0:0) ECE, EUDC und Gesamttest

Der 400/800-LS-Katalysator erreicht trotz eines um 27 % kleineren Volumens (1,2 statt 1,64 l) die gleiche Effektivität wie der Träger mit 200/400 cpsi und LS. Insgesamt liegt die Effektivität der LS-Strukturen im EUDC-Teil des Zyklus um gut 30 % über der der Normalstruktur.

Im Gesamttestergebnis zeigen sich ähnliche Trends wie in den einzelnen Testabschnitten, wobei der Kaltstartvorteil des 200/400-LS-Trägers den größten Einfluss hat. Den Trend des HC-Testergebnis der einzelnen Varianten entspricht dem der CO-Ergebnisse.

Die LS-Struktur eröffnet somit entweder die Möglichkeit der Materialeinsparung bei der Verwendung von 200/400-LS statt 400 cpsi-Standard bei gleichem Volumen, wobei Kosten und Gewicht reduziert werden können, und/oder die Möglichkeit der Verkleinerung des Katalysatorvolumens bei gleicher Zelldichte, wobei Edelmetalle eingespart werden können.

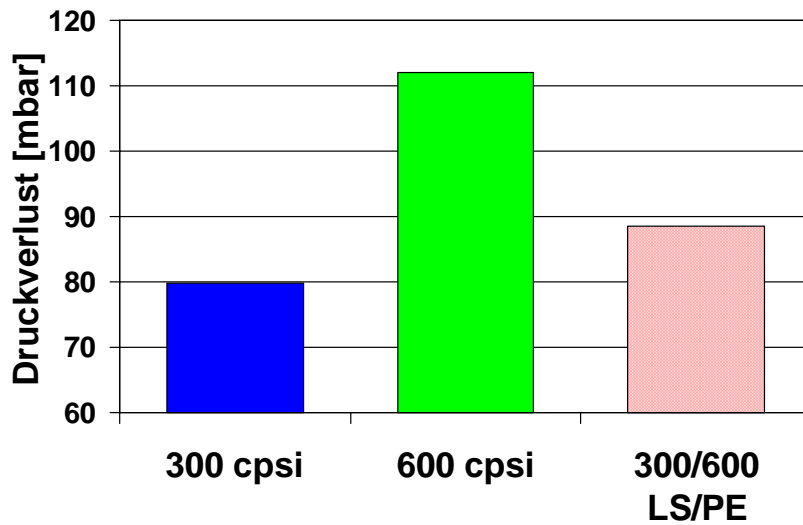
#### **4.4 Emissionsuntersuchungen mit LS/PE-Strukturen**

Aufgrund der Vielzahl von Motorenkonzepten und Fahrzeugen können die Zielvorstellungen über den Einsatz von strukturierten Katalysatoren ganz unterschiedlichster Natur sein. So steht neben dem Wunsch nach einer weiteren Reduktion von Abgasemissionen sehr häufig auch die Verringerung des Katalysatorvolumens oder eine Kostenminimierung im Vordergrund. Aus diesem Grunde wurde das Potential der LS/PE-Struktur auf diese Randbedingungen hin überprüft.

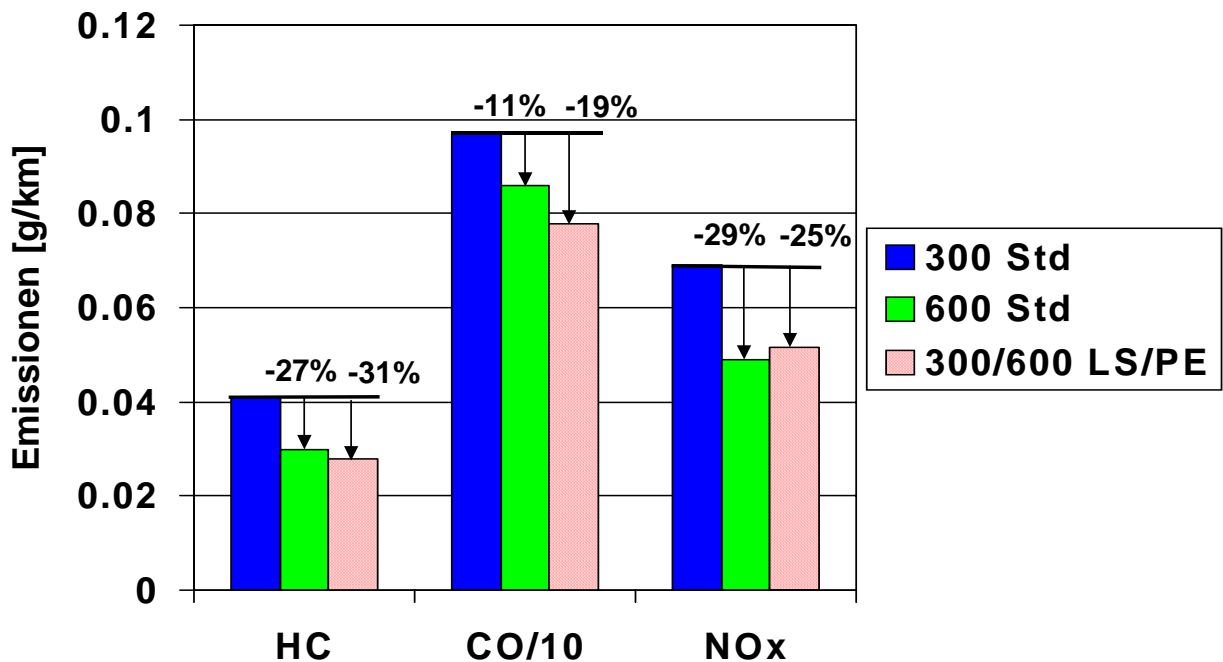
Ziel der Untersuchungen war es, zu überprüfen, ob aufgrund der erhöhten turbulenzartigen Strömung im Kanal bzw. ob aufgrund des Strömungsausgleichs zwischen den Kanälen mit Hilfe der LS/PE-Struktur eine Effektivitätssteigerung ermöglicht werden kann.

Die Emissionsmessungen wurden ebenso wie in Kapitel 2 an einem 4.-Zyl. 1.8l Motor mit Turbolader im EU-Fahrzyklus überprüft. Alle Träger waren mit einer Trimetallbeschichtung mit 150 g/ft<sup>3</sup> (Pt:Pd:Rh=1:27:2) beladen und wurden nach Durchführung der ZDAKW-Alterung vermessen.

Die Ergebnisse zeigen zum einen eine nur unwesentliche Druckverlusthöhung der LS/PE-Struktur mit 300 / 600 cpsi im Vergleich zum 300 cpsi Standard (Abbildung 18a), und zum anderen als Mittelwert aus sechs Emissionsmessungen, dass trotz der deutlich geringeren Oberfläche des LS/PE-Trägers mit 300/600 cpsi die Beeinflussung des Stoffübergangs so dominant ist, dass die Konvertierungsleistung des Systems mit der eines 600 cpsi Trägers vergleichbar ist. In keiner der drei Abgaskomponenten wurde eine signifikante Verschlechterung beobachtet (Abbildung 18b).



**Abbildung 18a:** Druckverluste von unterschiedlichen Trägerstrukturen: 300 cpsi Std., 600 cpsi Std. und 300/600 cpsi LS/PE



**Abbildung 18b:** Abgasemissionen mit unterschiedlichen Trägerstrukturen: 300 cpsi Std., 600 cpsi Std. und 300/600 cpsi LS/PE im NEDC-Zyklus; gealtert

Im Falle des perforierten Trägers mit 600 cpsi ist die erhöhte Konversionsleistung sowohl im ungealterten als auch im gealterten Zustand deutlich erkennbar. Analog zu den klassischen Katalysatorsystemen hat auch bei perforierten Trägern die erhöhte Zelldichte eine Effektivitätsverbesserung zur Folge. Im Vergleich zum nicht perforierten System mit 300 cpsi konnte somit eine Verbesserung der Emissionen um

ca. 19 % bei CO realisiert werden. Bei den NO<sub>x</sub>- und HC-Emissionen können sogar Verbesserungen bis zu 30 % erreicht werden.

Die Ergebnisse zeigen das große Potential auf, welches sich durch die Perforierung der Kanäle im Katalysator ergibt. Durch den möglichen radialen Strömungsausgleich und die zusätzliche Bildung von Turbulenzen erhöht sich der Stofftransport innerhalb des Substrates so deutlich, dass der Verlust an Oberfläche überkompensiert wird. Die Effektivität der Konvertierung wird dadurch erhöht.

## 5. Entwicklungstendenzen, Ausblick

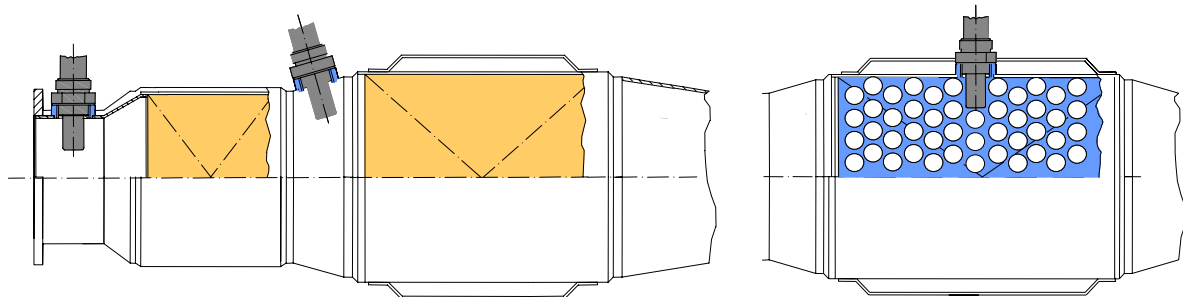
Die neuen „turbulenten“ Katalysatorträger stellen die konsequente Weiterentwicklung der frühen in stationären Anlagen vielfach genutzten Katalysatorsysteme dar, die sich Vorteile turbolenter Teilströmung zunutze machten. Es gelang jedoch seit Beginn des Einsatzes der Katalysatortechnik in Kraftfahrzeugen über mehr als drei Jahrzehnte nicht, diese Trägersysteme für den instationären Einsatz zu qualifizieren. Aus diesem Grund haben sich seinerzeit die heute üblichen Wabenkörper mit laminarem Strömungsregime durchgesetzt. Aufgrund der Vorteile hinsichtlich Stofftransport, Konzentrationsausgleich, Strömungsverteilung und Druckverlust bieten sich bei Otto- und Dieselanwendungen vielfältige Einsatzmöglichkeiten an.

Das Hauptentwicklungsziel, neue Wege in Richtung kompakter und kostengünstiger Katalysatorsysteme für ottomotorische Anwendung aufzuzeigen, wurde somit erreicht.

Aufgrund des radialen Strömungs- und Konzentrationsausgleichs beim PE-Design wird der Einsatz eines Einzelträgers im Vergleich zum Mehrträgersystem ermöglicht. Die heute üblicherweise nach einem Teilvolumen des Katalysators angeordnete Lambdasonde kann in den Träger integriert werden. Das erforderliche Loch für den Lambdasondeneinbau wird ähnlich der PE-Strukturen während des Fertigungsprozesses in die einzelnen Folien eingestanzt.

Abbildung 19 zeigt den Vergleich einer klassischen Kaskade (Zwei-Trägersystem) mit einem Ein-Trägersystem, das eine integrierte Lambdasonde sowie PE-Struktur besitzt.

Es wird deutlich, dass durch Einsatz der Kombination von LS-/PE-Struktur mit integrierter Lambdasonde die Systemkosten deutlich reduziert werden können.



**Abbildung 19:** Vergleich von Kaskadensystem und Einzelträgersystem mit integrierter Sonde und PE-Design

## Literatur

- [1] VDI-Wärmeatlas, Springer-Verlag, 1997; A12-A13
- [2] E. Koberstein, J. Hensel; Degussa AG; "Katalytische Abgasreinigung – Neuere Entwicklung"; Vortragsreihe Abgas, Abwasser, Abfall und Recycling; Dechema-Monographien; Band 80, Teil 2; 1976, Seite 523-525
- [3] W. M. Weigert, E. Koberstein; Degussa AG; "Autoabgasreinigung mit multifunktionellen Katalysatoren"; Angew. Chemie 88 (1976) 20, S. 661
- [4] Bode, H., W. Maus, H. Swars; "How Metal Substrates are Able to Have an Influence on Converter Efficiency"; I. Mech. E. Conference 1991
- [5] E. Koberstein; Degussa AG; "Katalytische Abgasreinigung 1975 – 1988"; AVL-Tagungsbericht, Motor und Umwelt, 8/1988
- [6] I. Gottberg; "Principles of the heterogeneous Catalysis as in the example of the 3-way Catalytic Converter for SI-Engines"; Haus der Technik, Essen, 1996
- [7] Per March, Dr. Filip Acke; Volvo Corp., Roman Konieczny, Rolf Brück, Peter Hirth; Emitec GmbH; "Application Guideline to Define a Catalyst Layout for Maximum Catalytic Efficiency"; SAE 2001-01-0929
- [8] Franz-Josef Hanel; ALPINA GmbH & Co.; Erhard Otto; BMW AG; Rolf Brück; Emitec GmbH; "Electrically Heated Catalytic Converter (EHC) in the BMW ALPINA B12 5.7 Switch-Tronic"; SAE 960349
- [9] B. Pfalzgraf; Audi AG; E. Otto; BMW AG; A. Wirth; Mercedes Benz AG; Dr. P.F. Küper; Porsche AG; Dr. W. Held, A. Donnerstag; Volkswagen AG; "The System Development of Electrically Heated Catalyst (EHC) for the LEV and EU-III Legislation"; SAE 951072
- [10] Friedrich-W. Kaiser, S. Pelters; Porsche AG; "Comparison of Metal-Supported Catalysts with Different Cell Geometries"; SAE 910837
- [11] M. Nonnemann; Süddeutsche Kühlerfabrik; "New High Performance Gas Flow Equalizing Metal Supports for Automotive Exhaust Gas Catalysts"; SAE 900270
- [12] R. Lylykangas, P. Lappi; Kemira Oy Finland; "How to Achieve Optimum Physical Properties in the Metal Catalyst"; SAE 910614
- [13] Brück, Diewald, Hirth, Kaiser; Emitec GmbH; "Design Criteria for Metallic Substrates for Catalytic Converters"; SAE 950789
- [14] H. Yamamoto, F. Kato; Nissan Motor Co., Ltd.; J. Kitagawa, M. Machida; NGK Insulators, Ltd.; "Warm-Up Characteristics of Thin Wall Honeycomb Catalysts"; SAE 910611
- [15] P. Day, L. Socha; Corning Glass Works; "Impact of Catalyst Support Design Parameters on Automotive Emissions"; SAE 881590
- [16] „Niedrigste Rohemissionen als Basis für die Zukunft des NFZ-Dieselmotors – Neue Entwicklungs-ergebnisse“; Prof. Dr. Franz X. Moser, Dipl.-Ing. Rolf Dreisbach, Dr.-Ing. Theodor Sams AVL List GmbH, Graz; 25. Internationales Wiener Motorensymposium April 2004
- [17] „Der neue V6-TDI Motor von Audi“; Dipl.-Ing. Richard Bauder, Dipl.-Ing. Hans-Werner Pölzl, Dipl.-Ing. Thomas Reuss, Dipl.-Ing. Wolfgang Hatz, Audi AG Neckarsulm; 25. Internationales Wiener Motorensymposium April 2004
- [18] „Mechanism of the Smokeless Rich Diesel Combustion by Reducing Temperature“; Kazuhiro Akihama, Yoshiki Takatori, Kazuhisa Inagaki, TOYOTA Central R&D Labs. Inc.; Shizuo Sasaki, TOYOTA MOTOR CORPORATION; Anthony M. Dean, ExxonMobil Research and Engineering Co.; SAE 2001-01-0655
- [19] „PTC-Oxidationkatalysatoren als effektive Systembausteine in der Abgasnachbehandlung bei zukünftigen Pkw- und Nfz-Dieselmotoren“; Joachim Diring, Oswald Holz, Friedrich-Wilhelm Kaiser, Peter Treiber, Emitec GmbH; Technische Akademie Esslingen, 9. Symposium Dez. 2003