

## **Charakterisierung des Einflusses verschiedener Trägerstrukturen auf die Effektivität der NO<sub>x</sub>-Nachbehandlung von PKW- und LKW-Katalysatorkonzepten für die EU VI/US2010 – Gesetzgebung**

*Characterisation of the Influence of Different  
Substrate Structures on the Efficiency of the NO<sub>x</sub>  
Aftertreatment of Passenger Car and Truck  
Catalysts Concepts for EU 6 and EUVI/US2010  
Legislation*

Wolfgang **Maus**, Holger **Stock**, Peter **Hirth**, Rolf **Brück**  
Emitec GmbH, Lohmar

Ute **Tuttliès**, Jens **Bernnat**, Ulrich **Nieken**  
Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart

## Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund des hohen Anteils des Kraftverkehrs an den gesamten Stickoxidemissionen sind die aktuellen und kommenden diesbezüglichen Grenzwerte von besonders hoher Bedeutung für die Automobilindustrie. Dazu gehören der ab 2010 geltende neue Jahresmittelwert für NO<sub>2</sub>, der Vorschlag des EU-Parlaments für einen EU-6-NO<sub>x</sub>-Grenzwert von 80 mg/km für Diesel PKW sowie ein Vorschlag der EU-Kommission für einen Stufe-VI-NO<sub>x</sub>-Grenzwert für schwere Nutzfahrzeuge, der Ende dieses Jahres erwartet wird.

Der Zwang zur Verwendung von NO<sub>x</sub>-Nachbehandlungssystemen steht zur Erfüllung dieser Anforderungen außer Frage, weitgehend offen sind allerdings noch die technischen Details dieser Katalysatorsysteme, die sich üblicherweise im Spannungsfeld zwischen Kosten, Bauraum und Effektivität bewegen.

In dieser Arbeit wird besonderes Augenmerk auf das SCR-Katalysatorsystem gelenkt, und es wird insbesondere untersucht, welche Designs und Strukturen des Substrats besonders günstige Eigenschaften bezüglich der drei oben genannten Zielgrößen aufweisen. Untersuchungen am synthetischen Gasreaktor und am Motorprüfstand wurden durchgeführt um das SCR-System auf Basis eines metallischen Katalysatorträgers zu definieren.

## Summary

Due to the high share of NO<sub>x</sub> emissions generated by motor traffic, actual and coming legislation for limitation of NO<sub>x</sub> emissions is of especially high importance for the automotive industry.

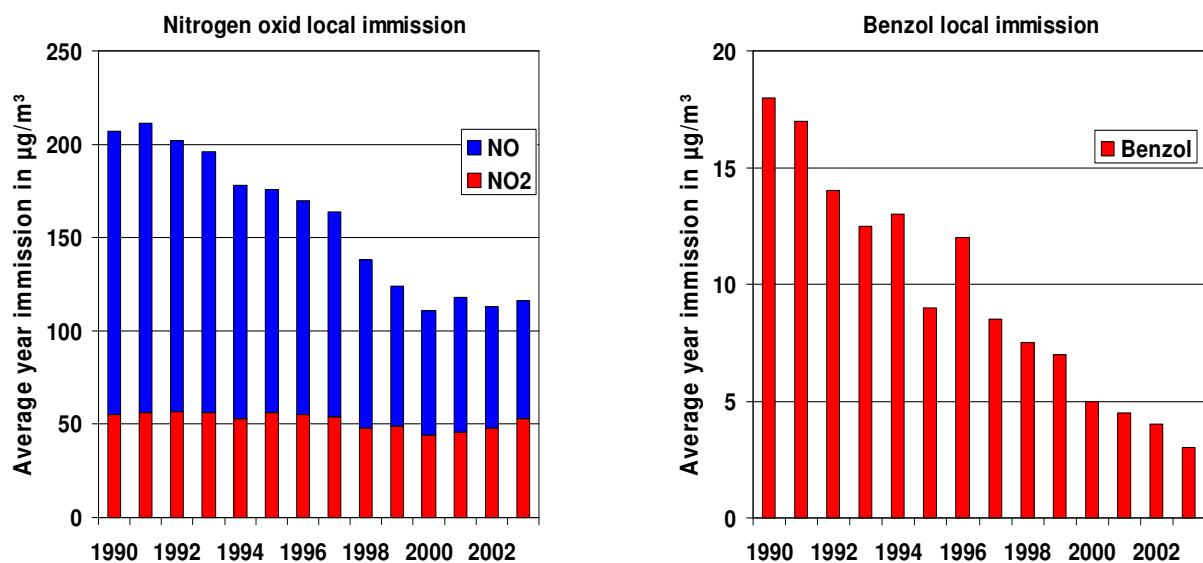
Those include not only the newly introduced yearly air quality averaged level for NO<sub>2</sub> emission, but also a proposal of the EU parliament of a NO<sub>x</sub> limitation value for EU 6 legislation of 80 mg/km for Diesel passenger cars, as well as furthermore a proposition of the EU commission for a NO<sub>x</sub> limitation value for Stage VI for heavy duty trucks, which is expected by the end of 2007.

There is no doubt about the necessity of the usage of after treatment systems for NO<sub>x</sub> reduction in order to fulfil these requirements, however largely unclear are the technical details of systems capable to fulfil these requirements. Those usually are implemented into an area of conflict between costs, efficiency and space requirements.

In this paper, special attention will be paid to the SCR- catalyst systems. It will be examined, which catalyst design and structure has a particular attribute regarding the target values costs, space and efficiency. Examinations on a synthetic gas reactor and a engine test bench were executed to define a SCR- System based on the metal substrates.

## 1. Einführung

Weltweit wurden in den vergangenen Jahrzehnten Anstrengungen unternommen die Emissionen der Fahrzeuge und dadurch vor allem die Immissionen in den Ballungsgebieten zu reduzieren. Messungen der Kohlenwasserstoff- (HC), Kohlenmonoxid- (CO) und Stickoxidkonzentrationen (NO<sub>x</sub>) in deutschen Städten zeigen deutlich, dass sich trotz unverminderter Fahrleistung die Luftqualität in den Städten verbessert [1]. Eine Ausnahme bilden die Stickstoffdioxidimmissionen, die auf einem konstanten Niveau stagnieren (Abbildung 1).

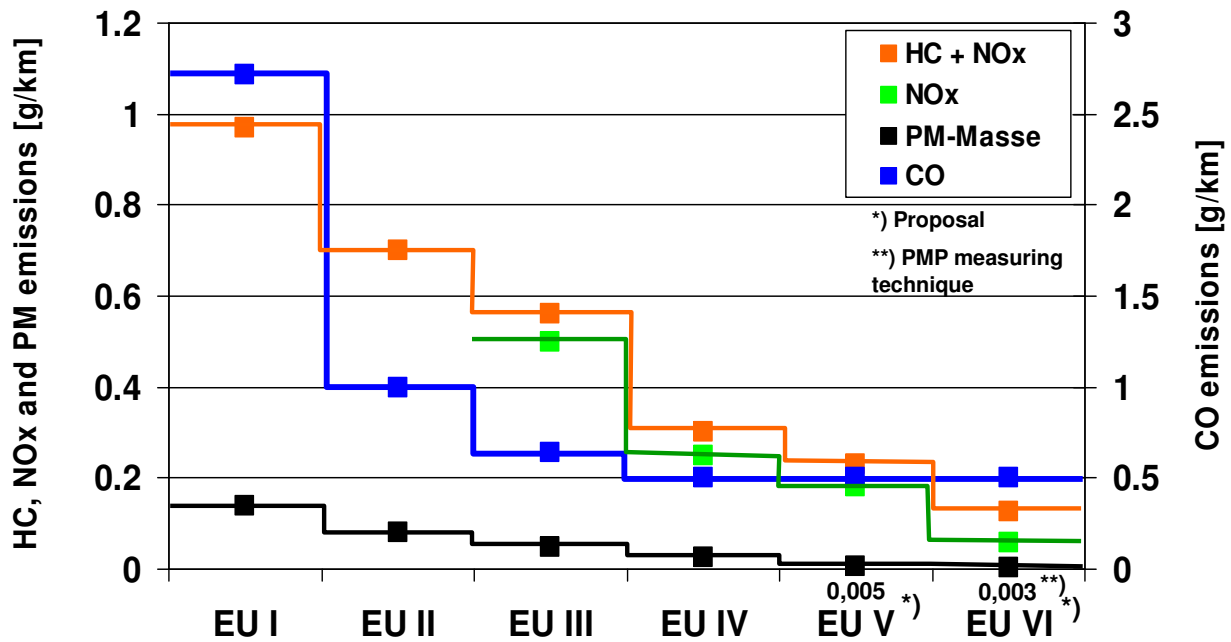


**Abbildung 1:** Benzol, NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> Emissionen in NRW [1]

Entsprechend wurden auch bei den Vorschlägen für die PKW EU 5 und EU 6 Emissionsgesetzgebung die HC und CO Grenzwerte nicht weiter verschärft. Den stagnierenden NO<sub>2</sub>-Konzentrationen wird mit einer deutlichen Reduzierung der NO<sub>x</sub>-Grenzwerte insbesondere für die Dieselmotoren entgegengewirkt. Die Partikelgrenzwerte werden beim Übergang von EU 4 auf EU 5 ebenfalls drastisch reduziert und bleiben für EU 6 auf diesem Niveau. (Abbildung 2) Für EU 6 ist zusätzlich die Einführung einer neuen Partikelmessstechnik geplant, wodurch die Partikelgrenzwerte angepasst werden müssen.

Ein weiterer Schwerpunkt im Umweltschutz stellt die Reduzierung der CO<sub>2</sub> Emissionen dar. Der Dieselmotor hat hier aufgrund seines höheren Wirkungsgrades gegenüber dem Ottomotor einen Vorteil und mit Einführung der EU 6 Grenzwerte wird die Umweltverträglichkeit der beiden Antriebskonzepte vergleichbar.

Allerdings stellt die deutliche Reduzierung der NO<sub>x</sub> Grenzwerte eine Herausforderung sowohl für die Motoren- als auch für die Katalysatorentwickler dar.



**Abbildung 2:** EU Abgasgesetzgebung und mögliche zukünftige Grenzwerte (Diesel-PKW) [2]

Zur Erhaltung der internationalen Wettbewerbsfähigkeit ist es wichtig, das europäische Know-How in der Dieselmotorentechnik auf dem weltweiten Markt einzusetzen und den Dieselmotor auch in Ländern wie den USA zum Erfolg zu führen.

Um langfristig in den USA Erfolg zu haben ist es notwendig, dass die Fahrzeuge die US Federal Tier 2 BIN 5 Grenzwerte einhalten. Mit einem NOx Wert von 0,07 g/m (120k) ist die Herausforderung an die Abgasnachbehandlung hier noch größer als in Europa.

Entwicklungen auf der Motoren- und Katalysatorseite haben damit ein gemeinsames Ziel.

Neue Motoren mit optimierten Abgasrückführungen und optimierten Brennverfahren zeigen ein deutliches Potential zur Absenkung der NOx- und Partikel-Rohemissionen [3]. Doch trotz dieser Maßnahmen müssen die motorischen Stickoxidemissionen in den USA und zukünftig in Europa nochmals reduziert werden, um die strengen Emissionsvorschriften erfüllen zu können.

Ähnlich wie bei den PKW's sind auch die Anforderungen an die Nutzfahrzeuge. Die amerikanische US 2010 und die in Diskussion befindliche europäische EU VI Gesetzgebung bedeutet eine drastische NOx Reduktion im Vergleich zu den heutigen Standards [4]. Noch wichtiger als beim PKW ist beim Nutzfahrzeug der Kraftstoffverbrauch, da er einen direkten wirtschaftlichen Vorteil für den Betreiber bedeutet. Ziel muss es also sein, den Motor auf einen niedrigen Kraftstoffverbrauch

einzustellen und die damit erhöhten Stickoxidemissionen durch eine optimierte Stickoxidkatalyse zu kompensieren. Die verbleibende notwendige Partikelreduktion sollte in Hinblick auf die CO<sub>2</sub>-Emissionen mit einem kontinuierlich regenerierenden Nebenstromfilter erfolgen.

Ziel dieses Beitrags ist es auf Basis von Untersuchungen am synthetischen Gasreaktor und am Motorprüfstand ein ideales SCR-Katalysatorsystem zu entwickeln und anschließend im Fahrzeug zu verifizieren. Hierbei wird die Effektivität verschiedener Katalysatorstrukturen in unterschiedlichen Betriebszuständen bzw. Temperaturen untersucht.

## 2. Anforderungen an das SCR-Katalysatorsystem

Ein typisches SCR-System besteht aus einem Reduktionskatalysator, Bauteilen zur Harnstoffeindüsung und -Dosierung, sowie entsprechenden Leitungen und einem Vorratstank. Einige Systeme bestehen außerdem noch aus einem vorgeschalteten Oxidationskatalysator und einem Hydrolysekatalysator, sowie ggf. einem nachgeschalteten Ammoniak-Sperrkatalysator.

Als Katalysatoren werden heute im Nutzfahrzeugbereich überwiegend Vollextrudatkatalysatoren mit Vanadiumpentoxid als katalytisch aktiver Komponente eingesetzt. Da diese Katalysatoren eine begrenzte Temperaturstabilität aufweisen und zudem in einigen Ländern Vanadiumpentoxid als gesundheitlich bedenklich eingestuft wurde, wurden katalytische Beschichtungen auf Zeolithbasis entwickelt. Die Beschichtungstechnologie für die Träger entspricht den bekannten Prozessen, die bei 3-Wege- oder Oxidationskatalysatoren zum Einsatz kommen. Die erhöhte Temperaturstabilität wird insbesondere beim Einsatz eines SCR-Katalysators hinter einem aktiv zu regenerierenden Partikelfilter notwendig, da während der Filterregeneration vergleichsweise hohe Temperaturen entstehen. Zeolithkatalysatoren zeigen insbesondere bei niedrigen Temperaturen jedoch eine starke Sensitivität gegenüber dem NO<sub>2</sub> / NO Verhältnis des Abgases. Da die beste Effektivität bei einem Verhältnis von 1 / 1 erreicht wird, gehört zu einem Zeolith-SCR-System zwangsläufig auch ein Oxidationskatalysator, da der Motor selbst fast ausschließlich NO emittiert.

Eine Problematik aktueller SCR-Systeme liegt in der Eindüsung und der gleichmäßigen Verteilung der Harnstoff/Wasser-Lösung, die im flüssigen Zustand fein verteilt ins Abgas eingebracht wird. Je größer die hierbei erzielte Tropfengröße ist, desto länger dauert es bis zur Verdampfung des Tropfens im Abgas. Dadurch, und durch radial ungleichmäßige Tropfenkonzentrationen in der Gasphase, können auf der Katalysatoroberfläche Konzentrationsunterschiede auftreten, die wiederum zu reduzierten Umsatzraten führen.

Zur Vermeidung solcher Inhomogenitäten werden im Abgasrohr zusätzlich Mischer eingesetzt. Aufgrund des begrenzten Bauraums und der Anforderung einen möglichst geringen Druckverlust zu realisieren kann die Aufbereitung des Abgas-, Harnstoff-/Ammoniakgemischs nicht vollständig erfolgen. Aus diesem Grund sind Mischzonen im SCR Katalysator von Vorteil, um Strähigkeiten auszugleichen.

Im Folgenden sind die wesentlichen Anforderungen an einen SCR Katalysator aufgelistet:

- gute Niedertemperatureffektivitäten
- gute Hochtemperatureffektivitäten
- Mischeigenschaften
- geringer Druckverlust
- Unempfindlichkeit gegenüber Wasserschlag
- Langzeitstabilität

Zur Erfüllung dieser Anforderungen muss der Katalysatorträger und die katalytische Beschichtung optimal zusammenarbeiten. Beispielsweise erfordert bei heutigen SCR-Beschichtungen eine gute Niedertemperatureffektivität eine große Washcoatmenge. Eine größere Washcoatmenge bedeutet bei festgelegter Zelldichte aber auch eine dickere Beschichtung. „Dicke“ Beschichtungen haben jedoch den Nachteil eines schlechteren Stofftransports in die unteren Schichten des Washcoats [5] und zugleich bedeutet die größere Schichtdicke einen höheren Druckverlust und sind klassischer Weise empfindlicher gegen Wasserschlag. Besteht der SCR-Katalysatorträger aus strukturierten Mischerfolien sind aus Druckverlustgründen nur relativ niedrige Zelldichten realisierbar [6], wodurch die geometrische Oberfläche verringert wird und die Washcoatdicke weiter ansteigt. Aus diesen Überlegungen wird ersichtlich das ein optimaler SCR-Katalysator, basierend auf den heutigen Beschichtungstechnologien, idealer Weise aus 2 Stufen besteht.

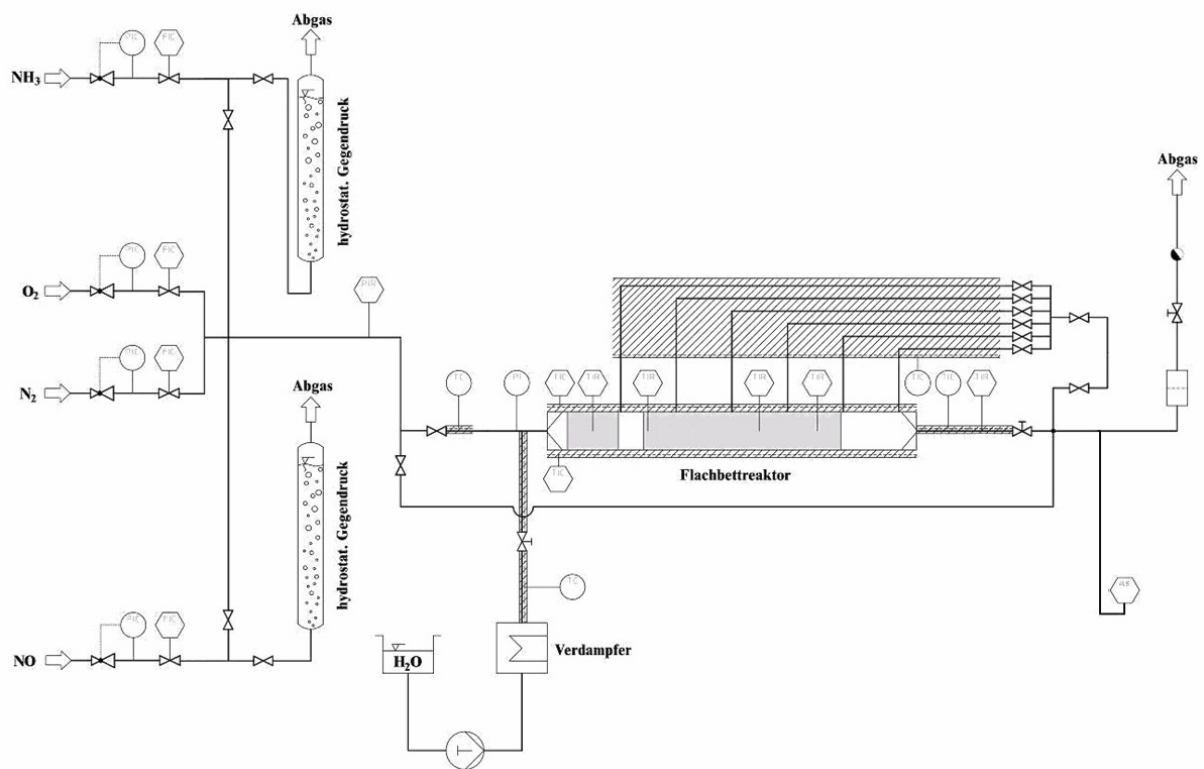
Die Aufgabe der ersten Stufe ist die Restverdampfung, Hydrolyse und Vermischen des Reduktionsmittels vor allem im Niedertemperaturbereich und die Aufgabe der 2. Stufe in diesem Temperaturbereich ist die NO<sub>x</sub> Reduktion. Da im Fahrzeug niedrige Temperaturen nur bei niedrigen Abgasmassenströmen auftreten sind die Raumgeschwindigkeiten entsprechend gering und die 2. Stufe alleine erreicht eine ausreichend hohe Effektivität. Bei höheren Abgasmassenströmen und damit höheren Raumgeschwindigkeiten steigen die Temperaturen und auch die 1. Stufe des SCR-Katalysators kann nun zur eigentlichen NO<sub>x</sub>-Reduktion beitragen. Zur besseren Charakterisierung des SCR Katalysators sind Messungen am synthetischen Gasprüfstand und am Motorprüfstand geplant. Untersuchungen am synthetischen Gasreaktor werden üblicherweise mit gasförmigem Ammoniak als Reduktionsmittel durchgeführt und die Strömungs- und Gemischverteilung ist als ideal anzusehen. Untersuchungen am Gasreaktor eignen sich demnach insbesondere für die 2. Stufe des SCR Katalysators.

### **3. Untersuchungen am synthetischen Gasreaktor**

#### **3.1. Aufbau der Anlage, des Reaktors und der Katalysatorfolien**

Der Aufbau der für die Untersuchungen verwendeten Anlage ist in Abbildung 3 skizziert. Zur Gasdosierung werden Prüfgase über Massenstromregler zu einem synthetischen Abgas der gewünschten Zusammensetzung gemischt. Um schnelle Sprünge in den Zulaufkonzentrationen zu verwirklichen, werden die Massenstromregler kontinuierlich betrieben und das Gas über schnell schaltende Ventile in den Reaktor oder durch eine Druckhaltesäule geleitet. Wasser wird mit einer hochgenauen Pumpe über einen Mikroverdamper in den Gasstrom eingemischt.

Mittels eines Massenspektrometers kann das zu messende Gas über die Seitenabzüge des Flachbettreaktors oder am Austritt des Reaktors analysiert werden.



**Abbildung 3:** Skizze der Versuchsanlage

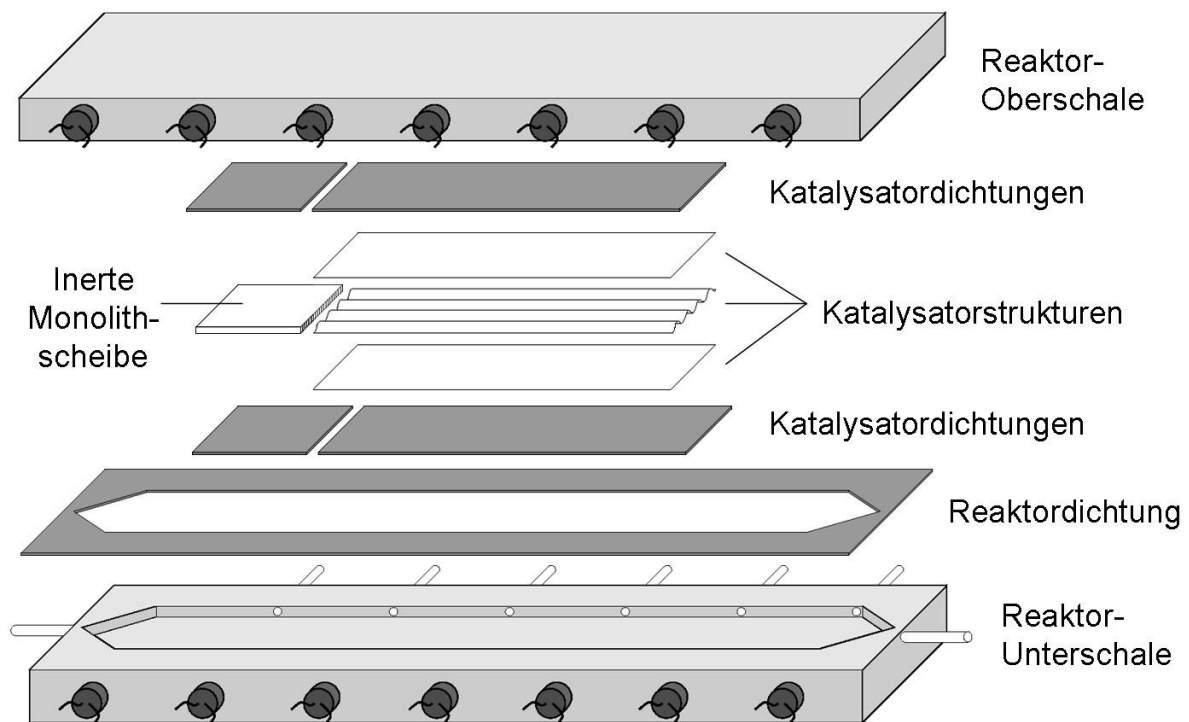
### 3.1.1. Reaktor

Kernstück der Anlage ist ein sogenannter Flachbettreaktor (Abb. 4), in dem unabhängig von der Wärmetönung der Reaktion eine weitgehend isotherme Fahrweise sichergestellt werden kann. Dies wird durch Einsatz von massiven Reaktorwänden mit einer hohen Wärmekapazität realisiert, in welche die notwendige

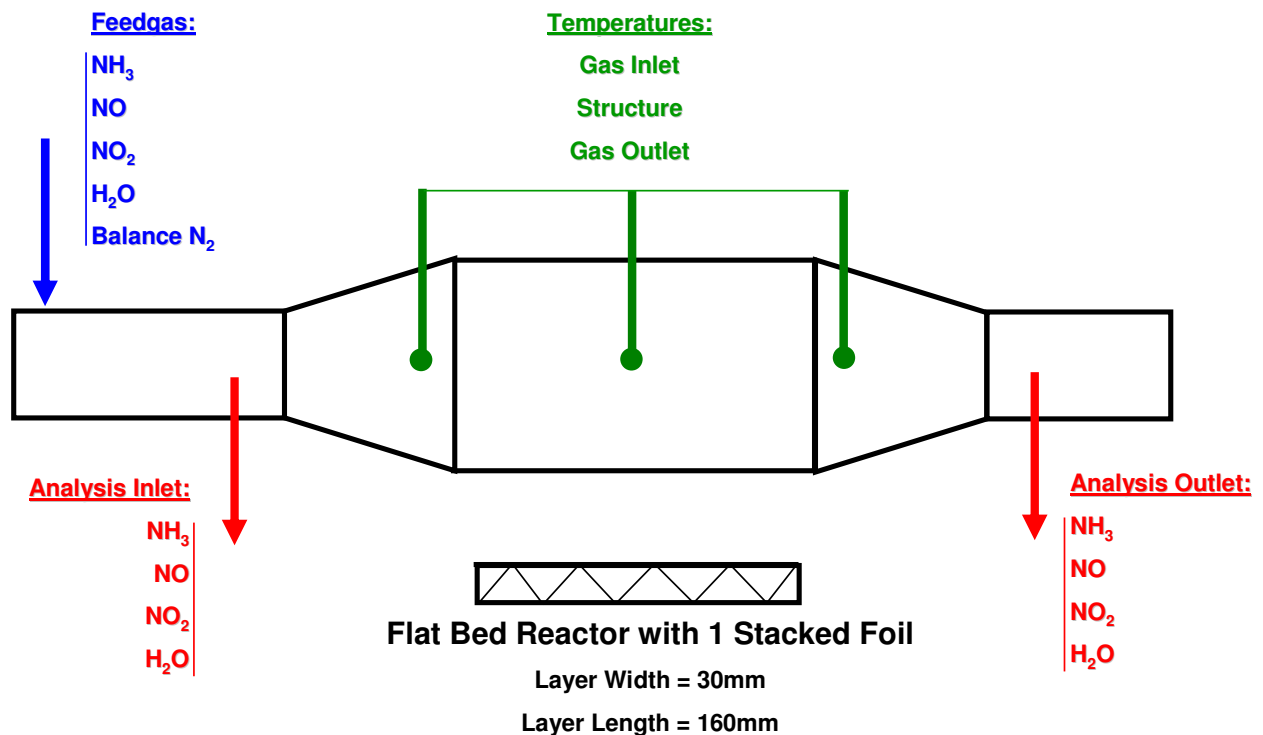
Heizleistung mittels in Bohrungen eingeschobener Heizpatronen eingetragen werden kann (vgl. Abb. 4).

Im Inneren des Reaktors wird eine inerte Monolithscheibe zur Vorheizung des eintretenden Gases sowie die geschichteten Katalysatorstrukturen zum Reaktor hin abgedichtet. [7]

Alle Messungen wurden bei konstanter Temperatur durchgeführt. Seitenabzüge im Reaktor im Abstand von 45 mm erlauben bei geeigneter Strukturierung des Katalysators die Messung von Probengas an verschiedenen Stellen über der Katalysatorlauflänge. Somit wird eine Aussage über den Reaktionsfortschritt entlang der Katalysatorlauflänge ermöglicht.



**Abbildung 4:** Skizze / Aufbau des Versuchsreaktors mit einlegbaren Katalysatorfolien



**Abbildung 5:** Messstellenplan

### 3.1.2 Katalysatorfolien

Die zu untersuchenden Katalysatorfolien, die sich in der Struktur unterscheiden hatten in jedem Versuch prinzipiell denselben Aufbau. Es wurde jeweils eine strukturierte Folie eingesetzt die oben und unten von einer jeweils einseitig beschichteten glatten Lage abgedeckt wird. Die Glattlagen stellen den thermischen Kontakt zur Reaktorwand her. Die Unterschiede in der Folienstrukturen sind im folgenden Kapitel näher beschrieben.

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Strukturen. Wie beschrieben, wird pro Variante eine beschichtete gewellte Lage und zwei einseitig beschichtete glatte Lagen eingesetzt. Bei jeweils konstanter Breite und Lagenlänge (30 bzw. 160 mm) werden im Zuge der Strukturvariation glattkanalige Folien (Standard) mit Folien von strukturierten Kanälen (LS-Struktur [8]) verglichen, wobei die Varianten in unterschiedlichen Zelldichten (200, 400 und 800 cps) eingesetzt werden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit tragen alle Folien dabei dieselbe Katalysatormenge desselben Beschichtungstyps.

<b>Pos.</b>	<b>Struktur</b>	<b>Länge [mm]</b>	<b>Breite [mm]</b>	<b>Beschichtung</b>
1	200cpsi Standard	160	30	Zeolith Typ A
2	400cpsi Standard	160	30	Zeolith Typ A
3	800 cpsi Standard	160	30	Zeolith Typ A
4	200/400 LS	160	30	Zeolith Typ A

**Tabelle 1:** Verwendete Folienstrukturen für den Gasreakortest

Alle Folien wurden mit der gleichen Beschichtungsmasse beschichtet. Da im späteren Versuch die Raumgeschwindigkeit konstant gehalten wird, also der Gasvolumenstrom dem Zellquerschnitt angepasst wird, werden damit reale Katalysatoren gleicher Größe simuliert. Bezogen auf den realen Katalysator steigt mit zunehmender Zelldichte die Washcoatmasse je Katalysatorvolumen, die Washcoatdicke bleibt jedoch konstant. Der Vergleich der 200/400 LS Struktur mit der 200 cpsi Normalstruktur zeigt den Einfluss des Stofftransports, da beide Strukturen sowohl die gleiche geometrische Oberfläche wie auch die gleiche Washcoatmasse sowohl im Gasreaktor als auch hochgerechnet auf einen realen Katalysator haben. Da moderne SCR-Beschichtungen heute schon bei niedrigen Temperaturen sehr hohe Umsatzraten erzeugen, wurde zur Verbesserung der Auswertbarkeit ein Washcoat mit verminderter Effektivität eingesetzt.

### 3.2. Messprogramm

Bei der Variation der Versuchsparameter sollen insbesondere folgende Einflüsse untersucht werden:

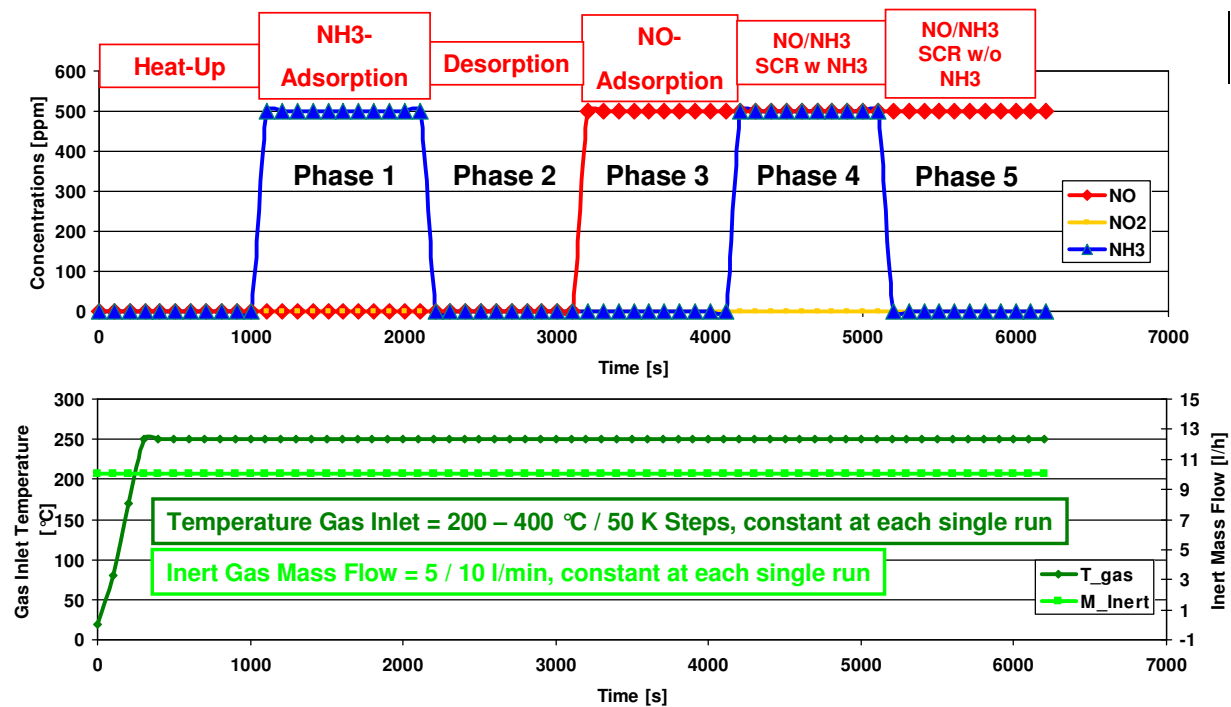
- Die Adsorption von Ammoniak an der Katalysatoroberfläche
- Die Geschwindigkeit der Reaktion von NO mit Ammoniak

Dabei werden die Randbedingungen in folgenden Grenzen variiert:

- Reaktor-Bett-Temperatur: 200 – 400 °C
- Konzentrationen von NO und NH<sub>3</sub>: 0 – 500 ppm
- Abgasmassenströme entsprechend einer GHSV von 30 000

Zu Beginn des Versuchs wird der Reaktor auf die Zieltemperatur aufgeheizt. Bei einer Raumgeschwindigkeiten (GHSV) von 30 000h<sup>-1</sup> wird zunächst 1000 s lang 500 ppm Ammoniak adsorbiert und anschließend 1000 s mit Inertgas (10% O<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>O, Rest N<sub>2</sub>) gespült (Abb. 6). Maßgeblich ist hierbei die Fähigkeit des Katalysators, Ammoniak zu binden ohne dabei Zerfallsreaktionen zu N<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O oder NO<sub>2</sub> zu begünstigen. Hieraus sind Rückschlüsse auf die Sorptionskinetik und die Speicherkapazität möglich. Nach dem Desorptionsschritt wird die Probe 1000 s lang mit 500 ppm NO beaufschlagt, dann werden zusätzlich für weitere 1000 s 500 ppm Ammoniak zugeschaltet und im Nachlauf für weitere 1000 s die NO-Beaufschlagung

aufrechterhalten bei abgeschaltetem Ammoniak. Dabei können die SCR-Reaktionsraten bzw. der stationäre NO-Umsatz bei mit NO vorbelegter Katalysatoroberflächen untersucht werden, wobei aufgrund der instationären Be- und Entladevorgänge insbesondere Aussagen über die Zugänglichkeit des Katalysatormaterials erwartet werden. Dieses Experiment wird für Temperaturen zwischen 200°C und 400°C in einem Raster von 50 K für alle Katalysatortypen wiederholt (Abbildung 6).



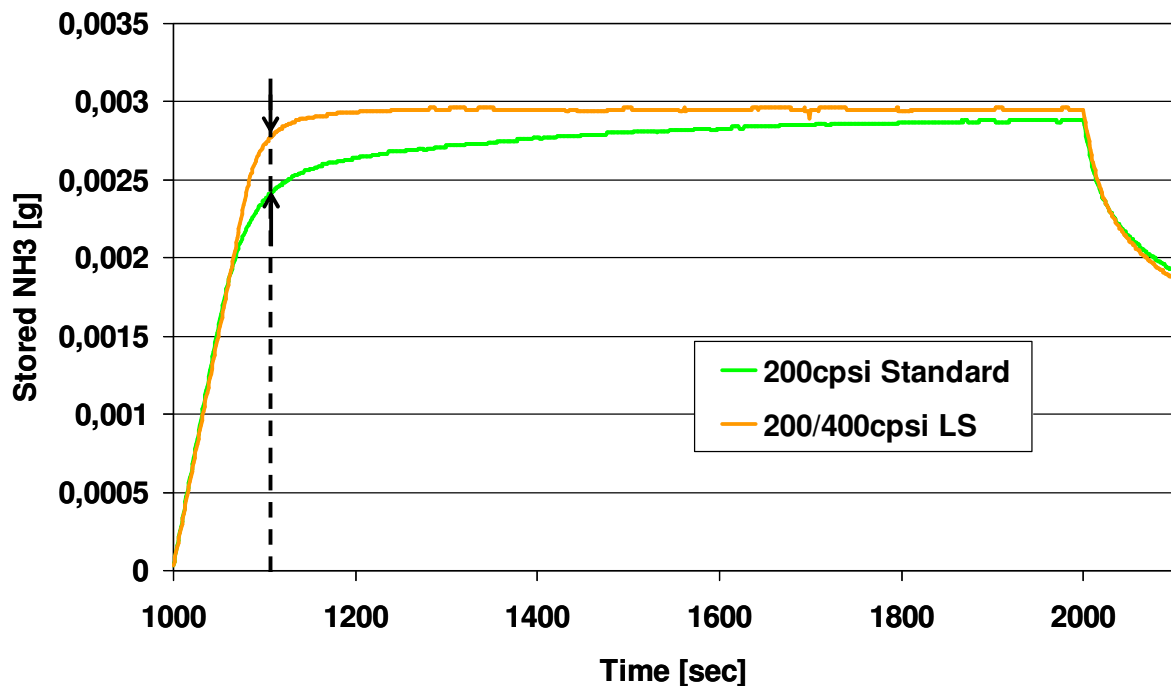
**Abbildung 6:** Testablauf: Ad- und Desorption von Ammoniak, SCR-Reaktion mit NO bei unterschiedlichen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten

Wie schon beschrieben, wurde die Raumgeschwindigkeit und damit die Strömungsgeschwindigkeit bei allen Testvarianten konstant gehalten.

### 3.3. Adsorption / Desorption von Ammoniak ohne NO; Phase 1 + Phase 2

Abbildung 7 zeigt den Vergleich der eingespeicherten NH<sub>3</sub>-Masse am Reaktorausgang während des Adsorptions- und Desorptionsteils der Testprozedur des 200 cpsi Standard zum 200/400 LS Katalysator über 1000 Sekunden.

Der Vergleich des 200 cpsi Standard zum 200/400 LS (Abbildung 8) zeigt aufgrund des besseren Stofftransports des 200/400 LS Katalysator ein schnelleres „befüllen“ des LS Katalysators. Der maximale NH<sub>3</sub> Füllstand wird bereits nach 200 Sekunden erreicht, wohingegen der 200 cpsi Katalysator mit gleicher Fläche aber geringerem Stofftransport 800 Sekunden benötigt.

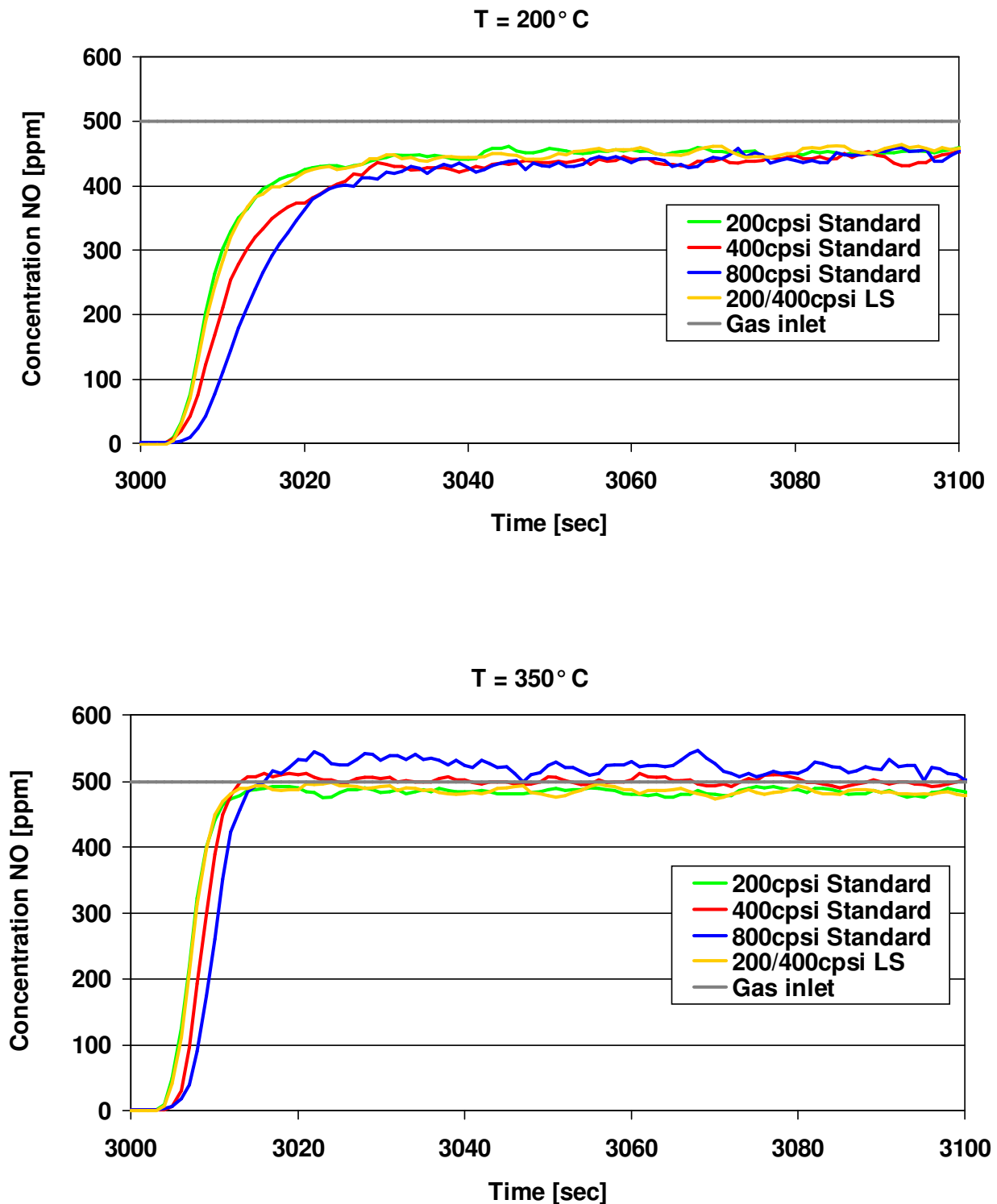


**Abbildung 7:**  $\text{NH}_3$  Speicherung bei der Adsorption / Desorption auf Katalysatoren mit 200 cpsi Standard und 200/400LS Struktur;  $\text{NH}_3$ -Eingangskonzentration von 0-500 ppm, Temperatur = 200 °C, RG = 30000 1/h Phase 1 und 2

Die Auswertung der kumulierten gesamten  $\text{NH}_3$  Menge über die Adsorptionsphase ergab bei allen Versuchsträgern entsprechend der Washcoatmenge einen annähernd konstanten Wert.

### 3.4 SCR Reaktion ohne Zugabe von $\text{NH}_3$ ; Phase 3

Im Anschluss an die Desorptionsphase wurde der Katalysator mit 500ppm NO beaufschlagt. In Abhängigkeit der Zelldichte (Washcoatmasse) und der Temperatur ergeben sich bei 200 °C für die ersten 35 Sekunden NO Reduktionen durch den noch eingespeicherten Restammoniak. Bei einer Temperatur von 350 °C ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt (10 s), da der gesamte Ammoniak bereits desorbiert ist. Die Reaktionsraten sind primär durch die Washcoatmasse beeinflusst. (Abb. 8)

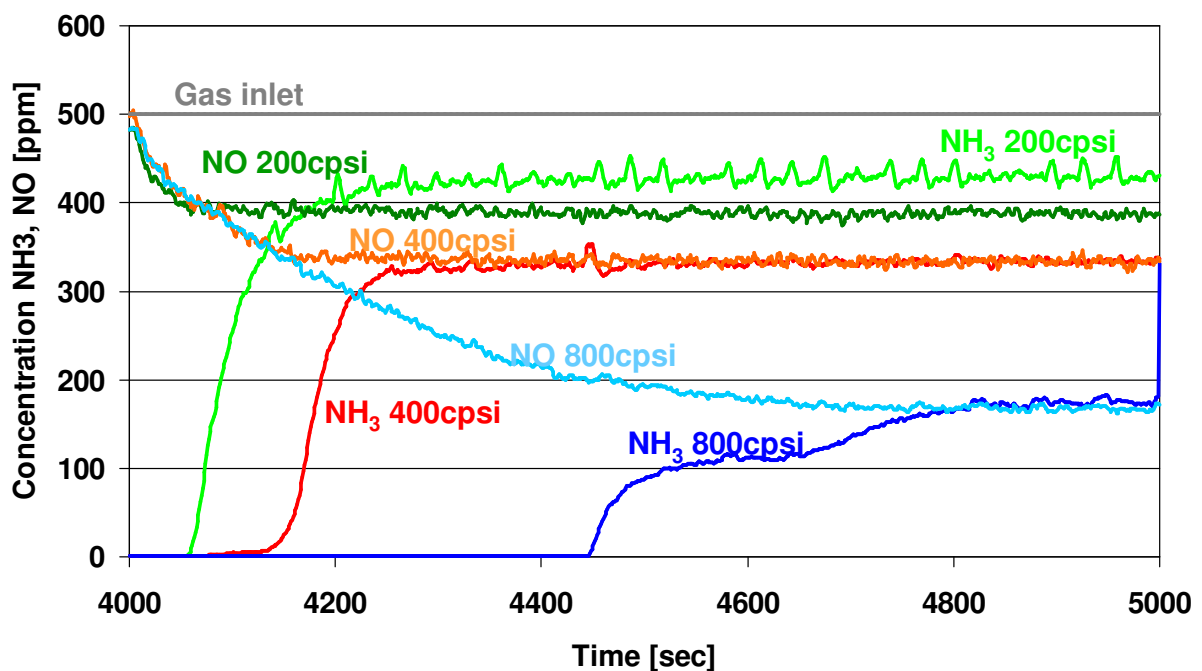


**Abbildung 8:** SCR Reaktion aufgrund des noch eingespeicherten „Rest“ Ammoniakgehalts bei 200 und 350 °C. Phase 3

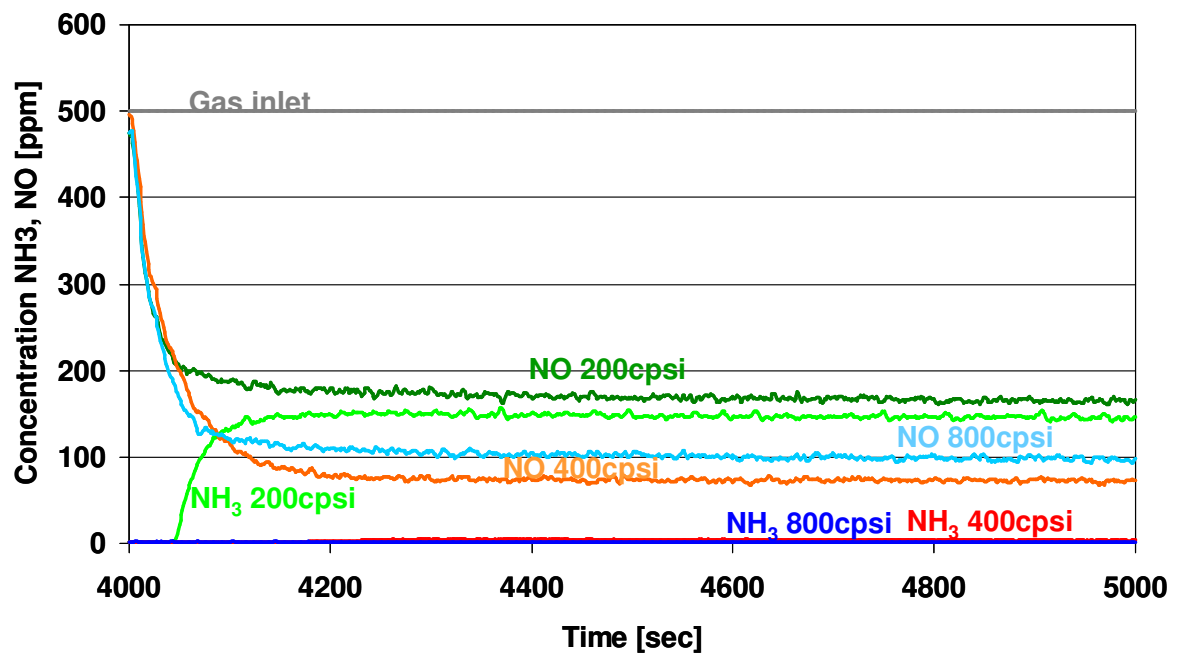
### 3.5. SCR-Reaktion mit 500 ppm NO und 500 ppm NH<sub>3</sub>; Phase 4

Im Gegensatz zu einem mit NO unbelegten Katalysator wird im folgenden Versuch NH<sub>3</sub> mit einer mit NO belegten Oberfläche in Kontakt gebracht. Die Resultate bzgl. der Konzentrationen von NH<sub>3</sub> und NO am Reaktorausgang sind in Abbildung 9 bei 200 °C und Abbildung 10 bei 350 °C dargestellt.

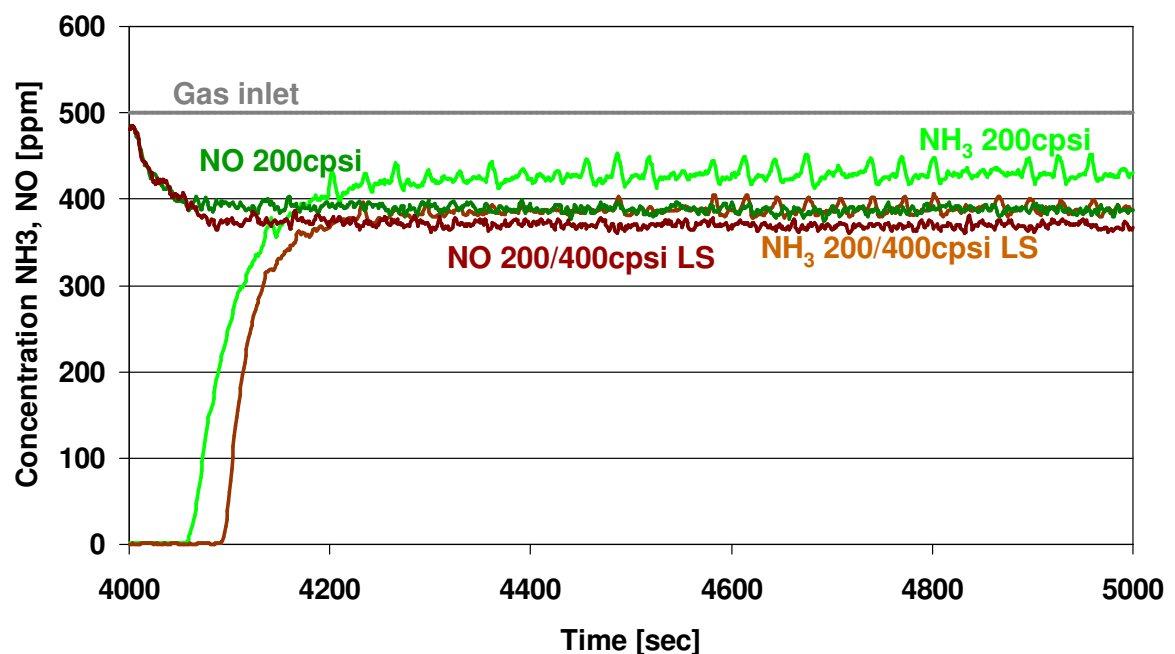
Die Auswertung der verschiedenen Zelldichten ergibt einen Vorteil zugunsten der höheren Zelldichten. Bei 200 °C zeigt der 800 cpsi Träger mit der größeren Washcoatmenge eine um 43 % bessere Konvertierung. Bei 350 °C beträgt der Vorteil nur 19%. Der direkte Vergleich des 200 cpsi und des 200/400LS Trägers zeigt einen Vorteil der LS Struktur mit einer bei 200 °C um 5% und bei 350 °C um 13%-Punkte verbesserte Umsatzrate aufgrund des besseren Stofftransports.



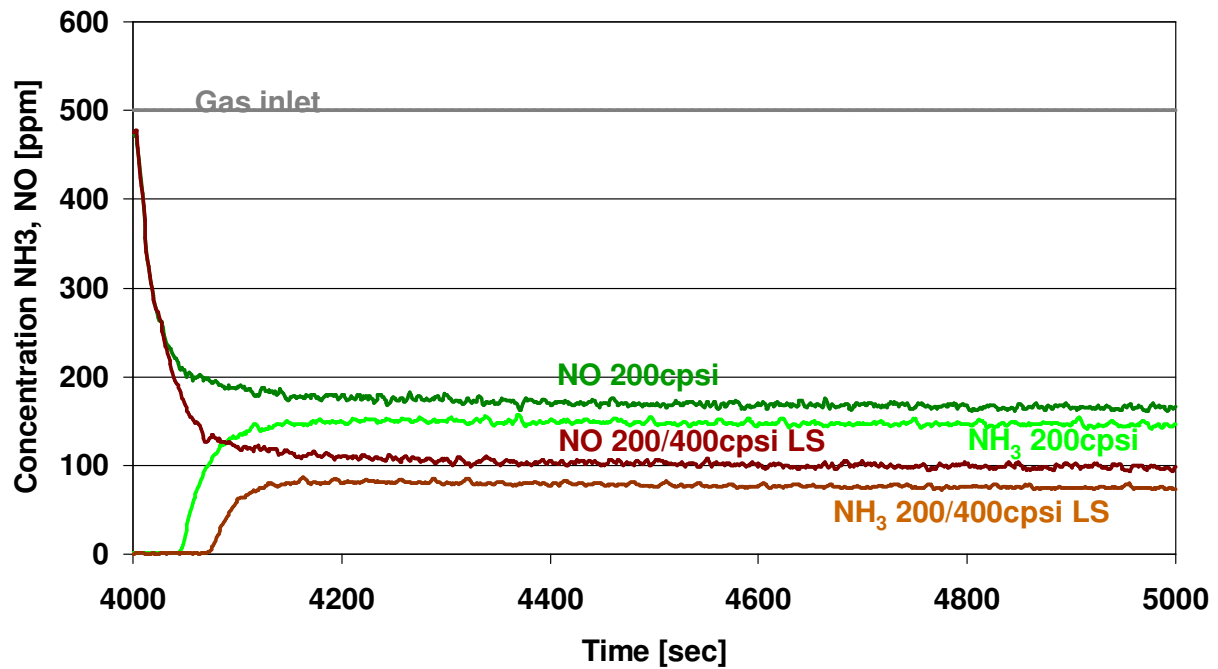
**Abbildung 9a** Konzentrationen von NH<sub>3</sub> und NO bei der Adsorption / SCR-Reaktion auf Katalysatoren mit Trägern unterschiedlicher Zelldichte; NH<sub>3</sub>- und NO-Eingangskonzentration von 0-500 ppm, Temperatur = 200 °C, RG = 30000 1/h



**Abbildung 9b:** Konzentrationen von NH<sub>3</sub> und NO bei der Adsorption / SCR-Reaktion auf Katalysatoren mit Trägern unterschiedlicher Zelldichte; NH<sub>3</sub>- und NO-Eingangskonzentration von 0-500 ppm, Temperatur = 350 °C, RG = 30000 1/h

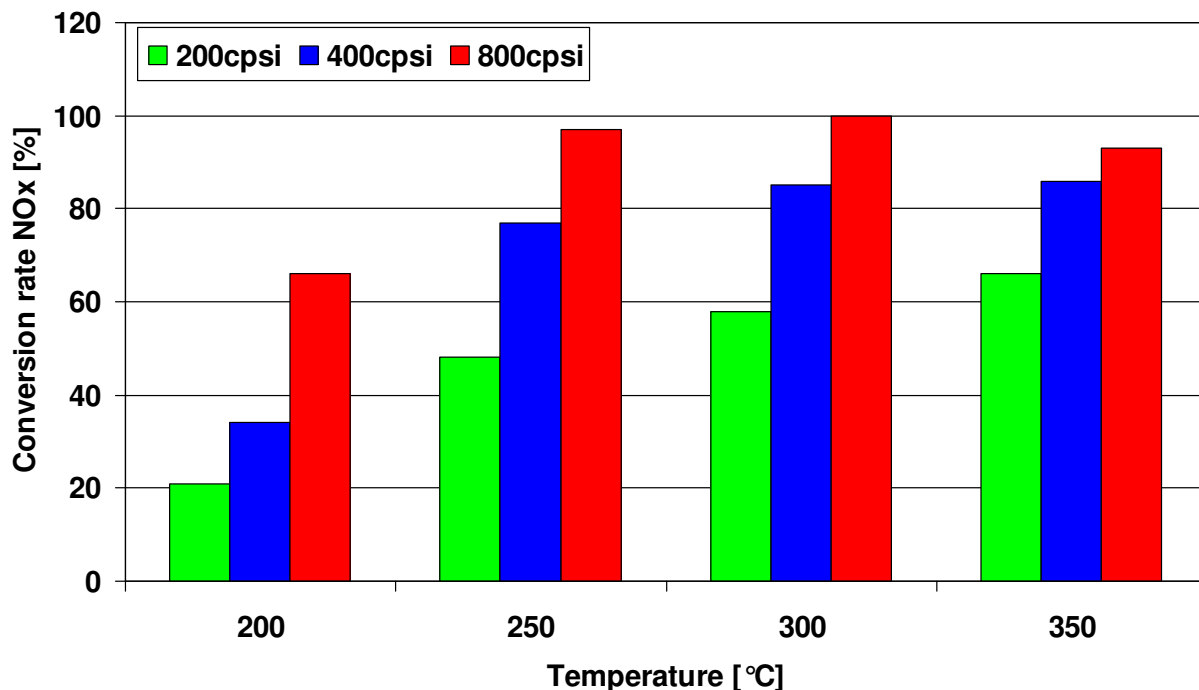


**Abbildung 10a** Konzentrationen von NH<sub>3</sub> und NO bei der Adsorption / SCR-Reaktion auf Katalysatoren mit /ohne LS-Struktur; NH<sub>3</sub>- und NO-Eingangskonzentration von 0-500 ppm, Temperatur = 200 °C, RG = 30000 1/h

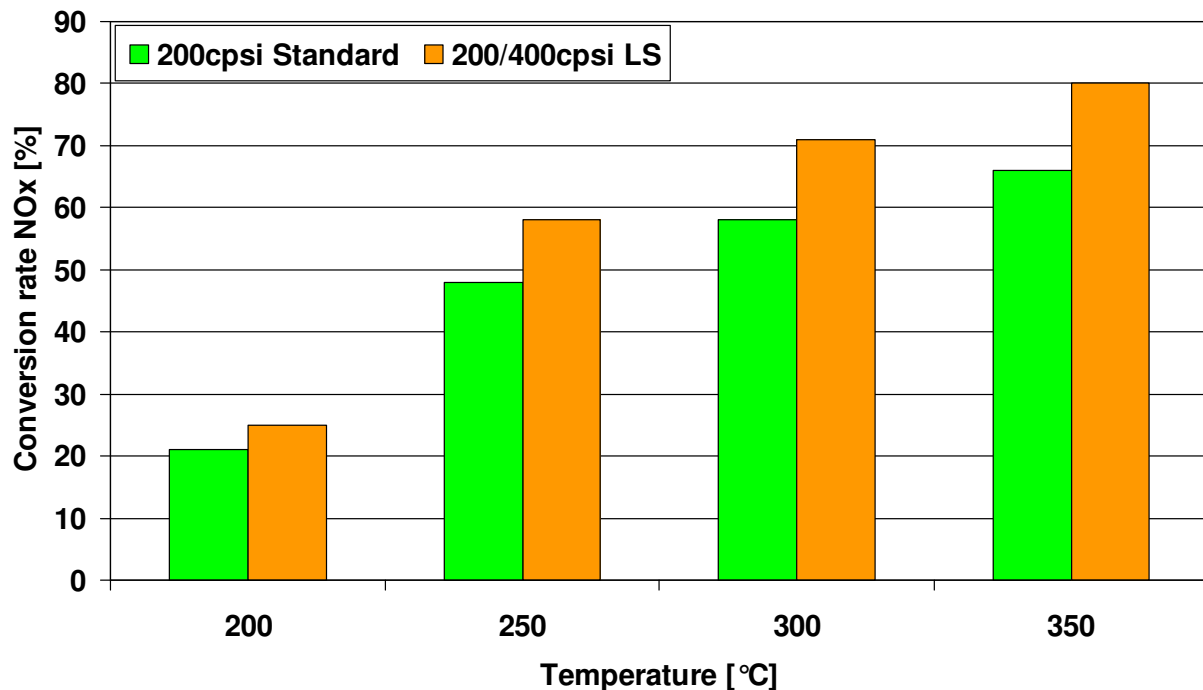


**Abbildung 10b** Konzentrationen von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  bei der Adsorption / SCR-Reaktion auf Katalysatoren mit /ohne LS-Struktur;  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NO}$ -Eingangskonzentration von 0-500 ppm, Temperatur = 350 °C, RG = 30000 1/h

In Abbildung 11a,b sind zusammenfassend die gemittelten Umsatzraten über die letzten 500 Sekunden der Phase 4 des Versuchsprogramms dargestellt. Wie eingangs bereits erwähnt hat die Washcoatmenge bei den niedrigen Temperaturen den größten Einfluss, aber im relativen Vergleich wird auch der Vorteil des verbesserten Stofftransports der LS Struktur deutlich.



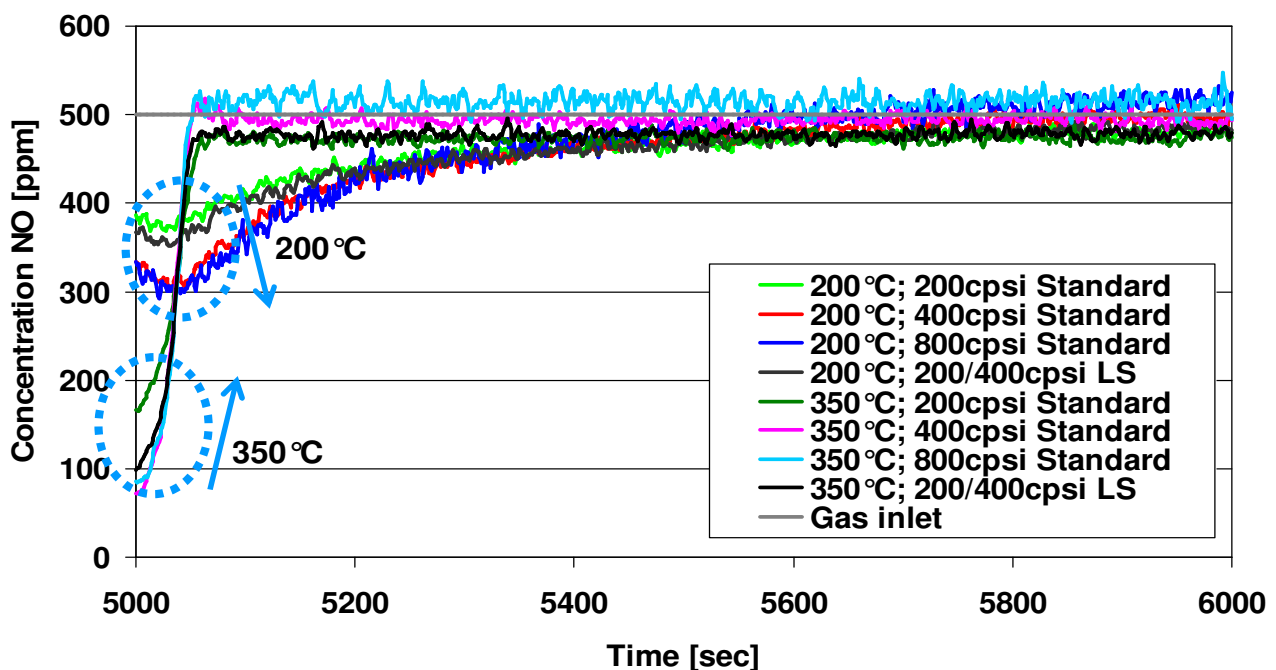
**Abbildung 11a:** Gemittelte  $\text{NO}$  Umsatzraten über die letzten 100 Sekunden der Phase 4 des Untersuchungsprogramms: Vergleich der Zelldichten.



**Abbildung 11b:** Gemittelte NO Umsatzraten über die letzten 100 Sekunden der Phase 4 des Untersuchungsprogramms: Einfluss der LS-Struktur.

### 3.6. NO Reaktion nach Abschalten der $\text{NH}_3$ -Zuführung; Phase 5

Diese Phase des Versuchsprogramms ist für den realen Anwendungsfall von besonderem Interesse, da die Reduktionsmittelzuführung entsprechend des errechneten Bedarfs und den Betriebstemperaturen bei Bedarf zu oder abgeschaltet



**Abbildung 12:** NO Reaktion in Phase 5 des Untersuchungsprogramms nach Abschalten der Reduktionsmittelzuführung bei 200 °C und 350 °C.

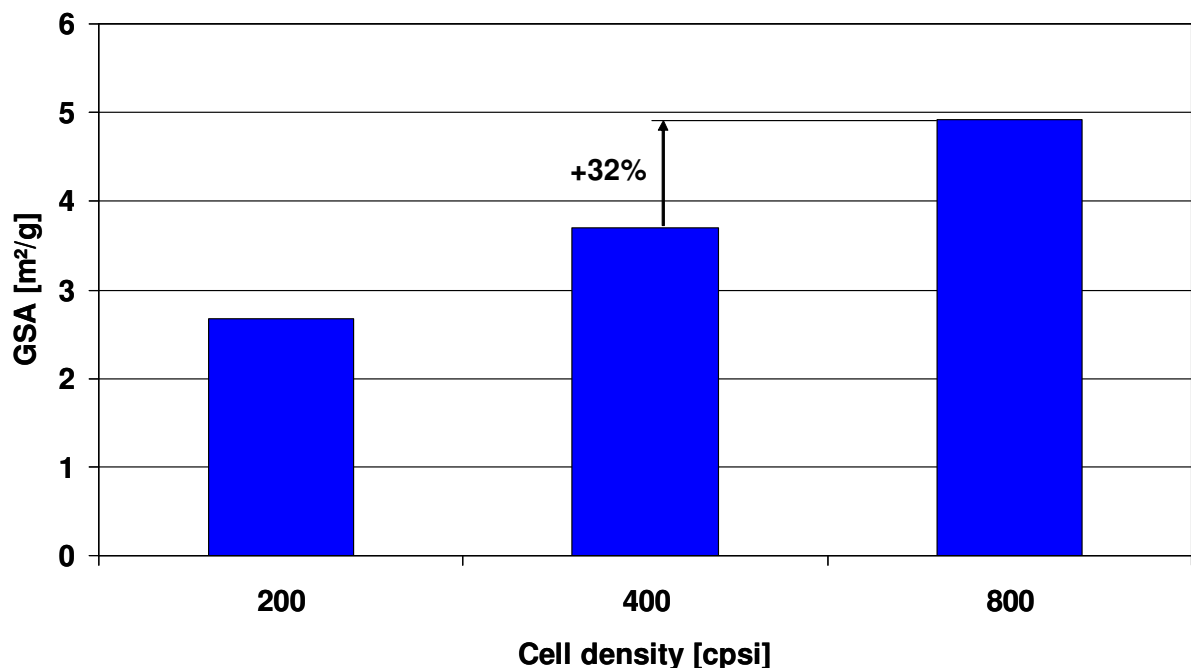
wird. Vor allem bei niedrigen Temperaturen ist eine Inhibierung der NO-Reaktion aufgrund des eingelagerten und des im Abgas befindlichen Ammoniaks bekannt.

Abbildung 12 zeigt den Verlauf der NO-Reaktion in den ersten 1000 Sekunden nach Abschalten der Reduktionsmittelzuführung.

Bei 200 °C wird der beschriebene Effekt der Inhibierung deutlich. Hier steigt nach Abschalten der Reduktionsmittelzufuhr bei allen Trägern zunächst die Reaktionsrate an bevor sie mangels NH<sub>3</sub> wieder absinkt. Bei 350 °C tritt der Effekt nicht mehr auf.

### 3.7. Zusammenfassung und Schlussfolgerung der Ergebnisse am synthetischen Gasreaktor

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass bei der getesteten Beschichtung bei niedrigen Temperaturen die Washcoatmenge den größten Einfluss auf die NO Effektivität hat. Da die Washcoatdicke bei höheren Zelldichten und damit größerer geometrischer Oberfläche bei konstanter Washcoatmasse dünner wird bietet sich der Einsatz von höheren Zelldichten in Trägern für die 2. Stufe des SCR Katalysators an. Metallträger haben hier den Vorteil einer höheren spezifischen Oberfläche. (Abbildung 13)



**Abbildung 13:** Spezifische Oberflächen von metallischen Katalysatorträgern bei verschiedenen Zelldichten.

Aufgrund der größeren geometrischen Oberfläche höherer Zelldichten können gleiche Washcoatmengen mit geringeren Schichtdicken aufgebracht werden. Es wird deutlich dass die Washcoatdicke auf einem 800 cpsi Träger im Vergleich zum 400 cpsi Träger um 32 % geringer ist. Entsprechend sind im Light-Off Bereich höhere Effektivitäten aufgrund der günstigeren Porendiffusion zu erwarten.

Für die erste Stufe des SCR Katalysators zeigen radial offene Strukturen aufgrund ihres erhöhten Stofftransports bei niedrigen Temperaturen (250°C) eine um 10 % günstigere NO-Konvertierung (Abbildung 11b). Der Vorteil der zusätzlichen Vermischung bzw. Verteilung des Reduktionsmittels konnte am Gasreaktor nicht simuliert werden. Aufgrund dessen wurden am Motorprüfstand weitere Untersuchungen durchgeführt.

#### 4. Untersuchungen am Motorprüfstand

An einem Motorprüfstand wurden unterschiedliche Strukturen bezüglich Ihrer NOx Konvertierungsleistung überprüft. Als Reduktionsmittel diente Ammoniak. Die Untersuchungen erfolgten bei konstanter Raumgeschwindigkeit wobei die Temperaturvariationen durch Anhebung der Last und der Drehzahl erreicht wurden. Um die Raumgeschwindigkeit hierbei konstant halten zu können wurde der durch den Prüfling strömende Abgasmassenstrom durch einen Bypass konstant gehalten.

Als Versuchskatalysatoren wurden Katalysatorträger mit den folgenden Zellstrukturen verwendet:

- 300 cpsi
- 300/600 LS PE

Beide Katalysatoren waren mit der gleichen Washcoatmenge pro Volumen beschichtet.

Die Regelung der Reduktionsmittelmenge erfolgte auf 10 ppm Ammoniakschlupf, wurde also nicht konstant gehalten, um die Mischeffekte und die dadurch ggf. verbesserte Effektivität der radial offenen LS/PE Struktur im Vergleich zur Standardstruktur mit durchgängigen Zellkanälen bewerten zu können.

Die Messung der NOx Konvertierung erfolgte im Bereich von 175 – 450°C.

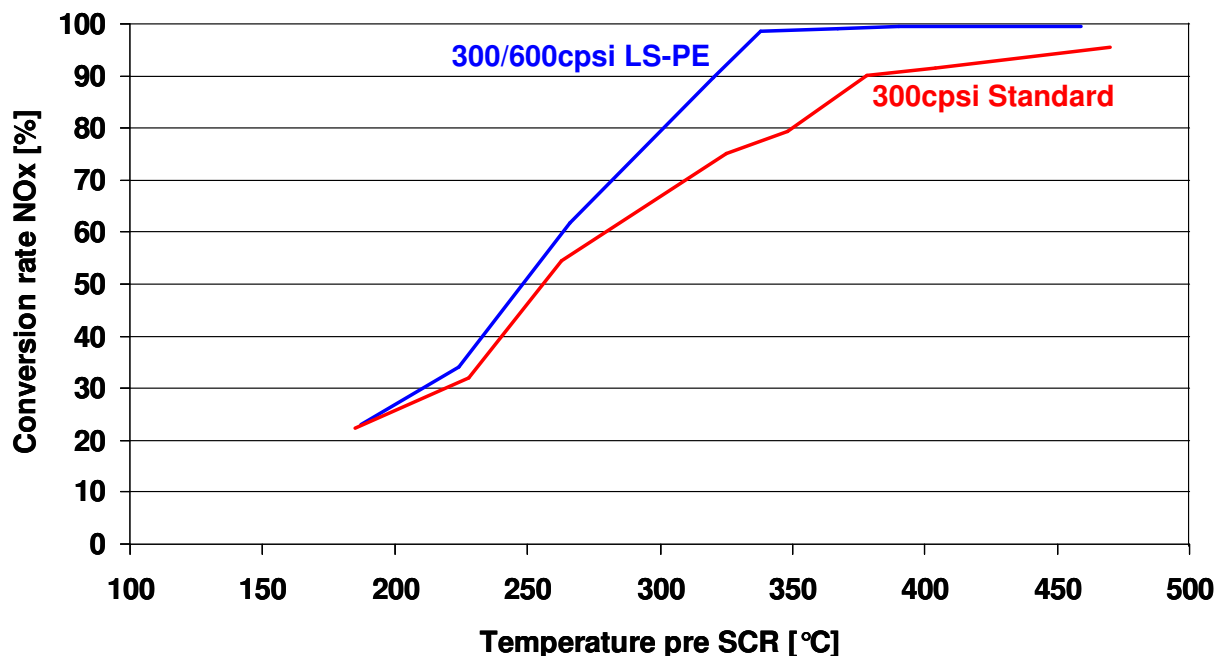
Aufgrund des vorgeschalteten Oxidationskatalysators stellten sich die in Tabelle 2 gezeigten NO<sub>2</sub> /NOx Verhältnisse ein

**Tabelle 2:** NO<sub>2</sub> / NOx Verhältnis in den einzelnen Temperaturstufen des

<i>Raumgeschwindigkeit: 100.000h<sup>-1</sup></i>								
Temperatur [°C]	185	225	260	315	335	360	385	455
NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> [%]	23	26	28	34	32	25	16	6

In Abbildung 14 ist die Umsatzraten im gesamten untersuchten Temperaturbereich bei einer Raumgeschwindigkeit von 100.000h<sup>-1</sup> dargestellt.

Bereits aus den Ergebnissen in Kapitel 3 wurde ersichtlich das die NO<sub>x</sub> Konvertierungsrate bei niedrigeren Temperaturen bei der verwendeten Beschichtung primär von der Washcoatmasse abhängt. Im Temperaturbereich 175 – 250 °C wurde dieses Ergebnis am Motorprüfstand bestätigt. Die Vorteile des verbesserten Stofftransports der LSPE-Struktur verbessern die Effektivität nur um ca. 5%. Bei Temperaturen größer 250°C vergrößert sich der Vorteil der radial offenen Struktur aufgrund des vergrößerten Einfluss des Stofftransports auf die gesamte Reaktionskette und zusätzlich aufgrund des möglichen internen Konzentrations- und Strömungsausgleichs. Die erhöhte Umsatzleistung bei gleichem Ammoniakslupf [10 ppm] zeigt die Vorteile der LSPE-Struktur.



**Abbildung 14:** NO<sub>x</sub> Konvertierung der untersuchten Strukturen bei einer Raumgeschwindigkeit von 100.000h<sup>-1</sup>

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

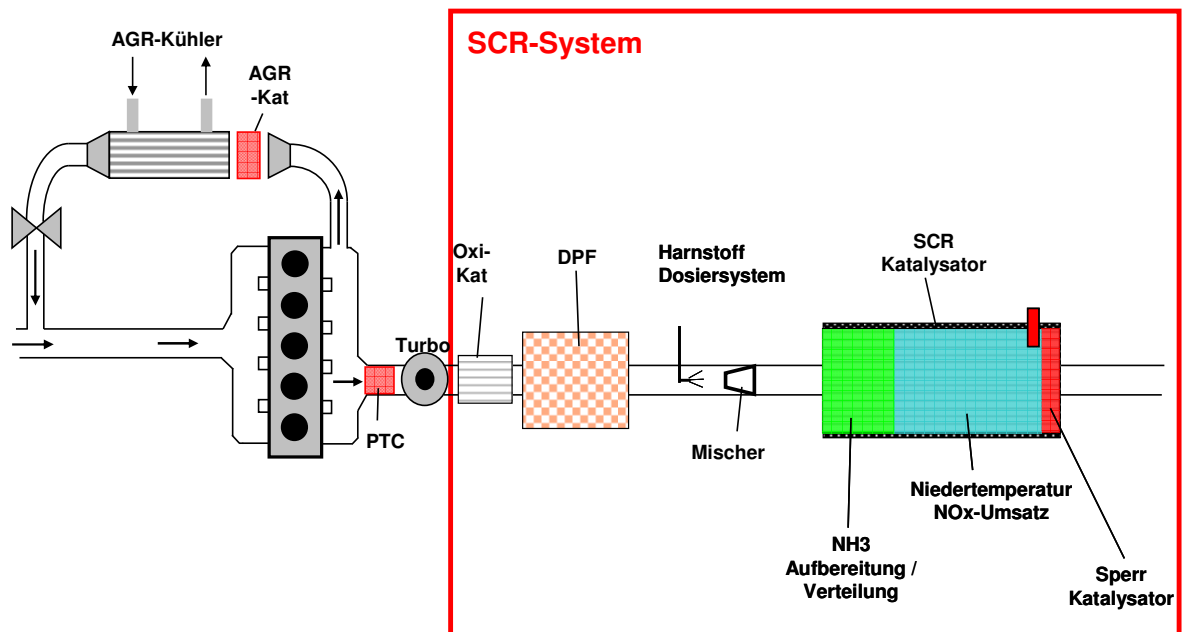
Die Untersuchungen am synthetischen Gasreaktor simulierten einen ideal angeströmten Katalysator mit perfekter Verteilung des Reaktionsmittels. Es wurde deutlich dass basierend auf dem verwendeten Washcoat die Washcoatmasse vor allem im Niedertemperaturbereich zwischen 200 und 300 °C den größten Einfluß auf die Effektivität hat. So zeigt der 800 cpsi Träger im Vergleich zum 400 cpsi Träger bei 200°C eine um 30% verbesserte Umsatzrate. Die auf das Katalysatorvolumen bezogene Washcoatmasse war 35 % größer. Bei einer Temperatur von 350°C läuft die Reaktion bereits so schnell ab, dass der Vorteil des 800 cpsi Trägers von 8% auf den verbesserten Stofftransport zurückzuführen ist (Abbildung 11).

Im Vergleich des 200 cpsi zum 200/400LS Trägers mit gleicher Washcoatmasse konnte dieser Effekt nochmals verdeutlicht werden. So zeigt der strukturierte LS Träger bei 200°C nur einen Vorteil von 5% wohingegender Vorteil bei 350 °C 13 % beträgt.

Die Motorprüfstandsversuche unterstützten dieses Ergebnis, wobei aufgrund der Möglichkeit der Vermischung des Reduktionsmittels im Träger noch ein zusätzlicher positiver Effekt hinzukommt. Der radial offenen LSPE Katalysator zeigte im Temperaturbereich um 350°C eine Verbesserung der Effektivität von 20%. Bei höheren Temperaturen, größeren Volumenströmen und damit verbesserter Strömungsverteilung reduziert sich dieser Vorteil auf 10% bei 400°C bzw. 5% bei 450°C.

Im realen Fahrzeug sind heute sowohl die Niedertemperatureffektivität als auch die Strömungs-/ Konzentrationsverteilung von Bedeutung. Basierend auf den heutigen Washcoats ergibt sich damit für den SCR Katalysator ein 2-stufiger Ansatz. (Abbildung 15) In der ersten Stufe wird der noch nicht verdampfte Harnstoff verdampft und ggf. vorhandene Konzentrationsstrahlen vergleichmäßiggt. Aufgrund des verbesserten Stofftransports ist dieser Teil bei hohen Raumgeschwindigkeiten und damit hohen Temperaturen besonders effektiv und leistet damit einen wesentlichen Anteil an der Gesamteffektivität. In der 2. Stufe wird möglichst viel Fläche zur Verfügung gestellt um trotz hohen Washcoatmengen möglichst geringe Schichtdicken realisieren zu können. Metallträger leisten hier einen wesentlichen Beitrag, da aufgrund der Zellgeometrie größere geometrische Oberflächen bei niedrigeren Druckverlusten zur Verfügung gestellt werden können.

Für zukünftige Abgasnachbehandlungsanlagen sind SCR Systeme bereits fest eingeplant. Da neben der NOx Reduktion auch der Kraftstoffverbrauch und damit die CO<sub>2</sub> Emissionen immer weiter an Bedeutung gewinnen werden Lösungen die den Gegendruck in der Abgasanlage reduzieren von strategischer Bedeutung sein.



**Abbildung 15:** SCR-System mit 2-stufigem SCR Katalysator

## 6. Literatur

- [1] GERINGER, B.  
Pressefrühstück Feinstaub und Verkehr: Fakten und Aufklärung  
Technische Universität Wien  
Wien, 2005
- [2] GROOTE, M.  
Draft Report on the proposal for a regulation of the European Parliament and of the Council on type approval of motor vehicles with respect to emissions and on access to vehicle repair information, amending Directive 72/306/EEC  
Committee on the Environment, Public Health and Food Safety  
Brüssel, 2005
- [3] STEIN, J.O.; DÜRNHOLZ, M.; WIRBELEIT, F.; KOPP, C; BENZ, C.  
Homogene dieselmotorische Verbrennung zur Darstellung niedrigster Emissionen  
13. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik  
Aachen, 2004
- [4] LAGUNA-GOMEZ, J.  
EU Legislative Perspective  
Heavy Duty Diesel Emissions Control Symposium  
Göteborg, 2007
- [5] MAUS, W.; BRÜCK, R.; HIRTH, P.  
Grundlagen der „laminaren“ und „turbulenten“ Katalyse; „Turbulent“ schlägt „Laminar“  
27. Internationales Wiener Motorensymposium 2006  
Wien, 2006
- [6] JACOB, E.  
Perspektiven der mobilen SCR-Technik  
15. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik  
Aachen, 2006
- [7] BRINKMEIER, C.; OPFERKUCH, F.; TUTTLIES, U.; SCHMEIBER, V.,  
BERNNAT, J. EIGENBERGER, G.;  
Autoabgasreinigung, eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik  
Chemie-Ingenieur-Technik 77 (2005), 1333-1355  
Weinheim, 2005
- [8] MAUS, W.; BRÜCK, R.  
Die Zukunft der heterogenen Katalyse im Automobil; „Turbulente“ Katalysatoren für Otto- und Dieselanwendungen  
26. Internationales Wiener Motorensymposium 2005  
Wien, 2005