

Metallische SCR-Katalysatorsysteme; Kenngrößen für optimale Effektivität

Peter Hirth, Rolf Brück, Holger Stock; Emitec GmbH, Lohmar

Abstract

Innerhalb dieser Arbeit wurden verschiedene Aspekte beleuchtet, die Einfluss auf die Effizienz eines SCR-Systems nehmen. Dazu zählen nicht nur wichtige Betriebsrandbedingungen des gesamten SCR-Systems wie zum Beispiel die Qualität der Verdampfung der Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL) oder der Gleichverteilungsgrad des aus der HWL gebildeten Ammoniaks stromaufwärts des SCR-Katalysator, sondern auch Kriterien, die die beteiligten Katalysatoren wie z.B. den Diesel-Oxidations-Katalysator und den SCR-Katalysator betreffen.

Für beide Aspekte wurden detaillierte Untersuchungen an unterschiedlichen metallischen Katalysatorträgern durchgeführt. Sowohl bei der Aufbereitung der HWL, bei der Beaufschlagung des SCR-Katalysators mit Ammoniak als auch bei der Konvertierung von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen zeigten radial offene Trägerstrukturen deutliche Vorteile gegenüber Standardsubstraten mit glatten Kanälen. Durch ihre Verwendung kann die Leistungsfähigkeit eines Dieselskatalysatorsystems gesteigert werden.

1. Einleitung

Vor dem Hintergrund gesetzlicher Anforderungen für Abgasnachbehandlungssysteme von Verbrennungsmotoren und der teilweise schon bestehenden Anforderungen an die CO₂-Emissionen entsteht ein Wettbewerb zwischen Verbrennungsmotor und Elektroantrieb für das Antriebskonzept der Zukunft. Der Elektroantrieb wirbt vordergründig mit „Zero“-Emissionen. Dies ist allerdings nur lokal richtig, da bei der Herstellung des Stroms heute entsprechend dem Kraftwerksmix durchaus Emissionen und vor allem auch CO₂ entstehen.

Damit der Verbrennungsmotor auch in der Zukunft in diesem Wettbewerb bestehen kann, ist es notwendig, dass der Motor der Zukunft praktisch keine Schadstoffe mehr emittiert. Zur Erfüllung dieser Forderung insbesondere bei Dieselmotoren, und hier unabhängig vom Einsatz im PKW, LKW oder im Nonroad-Segment, ergibt sich die Notwendigkeit zur Funktionsverbesserung der Katalysator- und Filtersysteme.

Im Vergleich zu heutigen Applikationen sind dabei auch die geänderten Randbedingungen bei der zukünftig wachsenden Anzahl von Anwendungen in Hybrid- und Range-Extender-Konzepten im Zuge der zunehmenden Elektrifizierung zu beachten.

Solange jedoch ein Verbrennungsmotor im Antriebsverbund vorhanden ist, werden sich die zukünftigen Anforderungen an das Katalysatorsystem gegenüber den heutigen in mehrfacher Hinsicht ändern:

Eine möglichst vollständige katalytische Umsetzung hat höchste Priorität, denn der Verbrennungsmotor hat nur dann ein Zukunftspotential, wenn seine Emissionen

gegen Null tendieren, wenn also die Umsatzraten bzgl. aller limitierten Komponenten nahe 100% sind.

Um diese Aufgabe möglichst gut zu erfüllen, sind bekanntermaßen hohe Anforderungen an alle Komponenten eines SCR-Katalysatorsystems zu stellen [1, 2, 3]. Zu dessen Komponenten werden in diesem Zusammenhang nicht nur die benötigten Katalysatoren (Oxidationskatalysator, SCR-Katalysator) gezählt, sondern auch das Canning sowie Einbauten, die die Verdampfung der HWL und die Verteilung des Ammoniaks beeinflussen. Kann die Eindüsung selbst noch durch die Auslegung des Dosiersystems gesteuert werden (Einspritzdruck, Tropfenverteilung, Spraybild), stellen die beiden Kriterien Verdampfung und Ammoniakverteilung die wesentlichen wirkungsgradbestimmenden Parameter des Systems dar, die letztlich am und im SCR-Kat vorliegende Konzentrationsverteilung des Ammoniak grundlegend beeinflussen.

Zusätzlich dazu sind Einflussparameter zu beachten, die durch die Katalysatoren selbst vorgegeben werden [4]: Hierzu zählt beim Oxidationskatalysator sein Wirkungsgrad bezüglich der HC- und CO-Oxidation vor dem Hintergrund einer gleichzeitig hohen gewünschten NO₂-Aktivität, beim SCR-Katalysator insbesondere sein Verhalten bei vergleichsweise niedrigen und hohen Temperaturen.

Alle genannten Kriterien sind nicht nur, aber auch durch das Design des gewählten Katalysatorsubstrats beeinflussbar, daher werden nachfolgend verschiedene Substrattypen hinsichtlich ihrer Einflüsse untersucht.

2. Einfluss der HWL-Verdampfung

Im ersten Schritt wurde der Einfluss unterschiedlicher Katalysatorträger bzw. -strukturen auf die erreichbare Verdampfungsqualität der ins Abgassystem zudosierten HWL-Lösung untersucht. Um einen hohen Wirkungsgrad zu erzielen, ist es notwendig, dass die Harnstoff-Wasser-Lösung vor Auftreffen auf dem SCR-Katalysator möglichst schnell verdampft, und nicht in Tropfenform verbleibt. Prinzipiell existieren die Möglichkeiten der Dosierung ins Abgasrohr auf einen dem SCR-Katalysator vorgeschalteten Hydrolysekat oder direkt auf die Stirnfläche des SCR-Katalysators.

Es sollte untersucht werden, in wie weit das Aufsprühen auf metallische Katalysatorträger, die in Strömungsrichtung vor dem SCR-Katalysator angeordnet sind, diese Verdampfung unterstützt, insbesondere, welche der Strukturen besonders gut zur Unterstützung der Tropfenverdampfung geeignet sind, ob eine katalytische Beschichtung hilfreich ist, und bei welchen Randbedingungen (Temperatur, Massenstrom und Eindüsemenge) welche Ergebnisse erwartet werden können. Hierzu wurden entsprechende Versuche am Motorprüfstand durchgeführt.

2.1 Versuchsaufbau und Randbedingungen

Der prinzipielle Versuchsaufbau ist in Abbildung 1 gezeigt. Es stand ein 3l-Diesel-PKW-Motor zur Verfügung, in dessen Abgassystem die gezeigte Vorrichtung zur HWL-Dosierung, die Testkatalysatoren und die benötigte optische Analysebox integriert wurden. Das aus dem Prüfkatalysator austretende, mehr oder weniger

tropfenbeladene Abgas wurde in eine transparente Glasbox eingeleitet, in welcher die Strömung von zwei Stroboskopen angeblitzt wird. Waren dort Flüssigkeitstropfen enthalten, wurde das Blitzlicht daran gestreut bzw. reflektiert, und mit Hilfe einer auf der anderen Seite des Abgassystems positionierten Kamera aufgezeichnet. Die entstehenden Bilder wurden entsprechend einem nachfolgend beschriebenen Verfahren zur Ermittlung der Tropfenkonzentration ausgewertet (siehe Abschnitt 2.3).

Testaufbau:

- Motor: Diesel, 3 l Hubraum, R6
- Dosierpumpe: Membranpumpe, Einspritzdruck 8 bar
- Injektor: Tropfengrösse 58 µm SMD

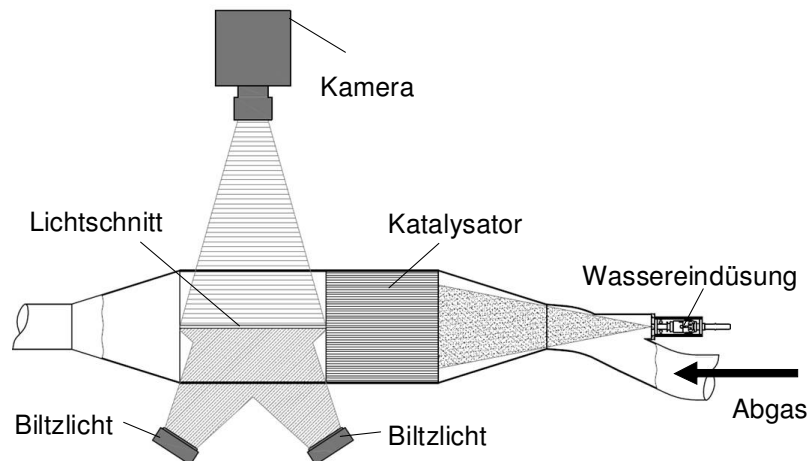


Abb. 1: Schematischer Versuchsaufbau bei der Untersuchung der Tropfenverdampfung an unterschiedlichen Katalysatoren am Motorprüfstand

Es wurden verschiedene Lastpunkte definiert, um den realen Betrieb im Motor abzubilden (vgl. Tabelle 1). Daher wurde neben dem Motormassenstrom und der Abgastemperatur vor Testkatalysator auch die zudosierte HWL-Menge verändert. Alle drei Parameter stellen zusammen wichtige Randbedingungen für die HWL-Verdampfung dar. Die Lastpunkte wurden in Anlehnung an reale Abgasmassenströme und Ammoniakdosiermengen eines LKW im ESC-Zyklus gewählt.

Die Testrandbedingungen wurden in folgenden Grenzen variiert:

- Abgasmassenstrom: 100 – 520 kg/h
- Temperatur vor Kat: 150 – 400 °C
- Eindüsemenge: 1 – 15 ml/min

Um während des Versuchs Ablagerungen von Pyrolyseprodukten des Harnstoffs zu vermeiden, wurde Wasser statt HWL dosiert.

Massenstrom Luft [kg/h]	Temperatur vor Kat [°C]	NO _x -Emission [ppm]	Eingedüster Wassermassenstrom [ml/min]
100	150	200	1
150	150	270	2
200	300	300	3
300	300	200	3
400	400	500	10
520	400	580	15

Tabelle 1: Randbedingungen bzgl. Massenstrom, Temperatur und Eindüsemenge bei der Untersuchung der Tropfenverdampfung an unterschiedlichen Katalysatoren am Motorprüfstand

2.2 Untersuchte Katalysatorträger

Ziel war es, den Einfluss der Träger- und Kanalstruktur auf das Verdampfungsverhalten herauszufinden. Hier wurden insbesondere Einflüsse von Zelldichte, Beschichtung und Art / Oberfläche der Kanalwand erwartet (z.B. Metalldrahtvlies vs. glatte Wand). Zusätzlich wurden jeweils gleiche Strukturen in sieben Längenvariationen zwischen 8 und 150 mm Trägerlänge untersucht, um den Einfluss der Lauflänge auf die Verdampfungsqualität herauszufinden. Folgende Parameter blieben dabei unverändert:

- Durchmesser: 143 mm
- Zelldichte: 200 cpsi (bei MX nur 40 cpsi)
- Folienstärke: 65 µm
- Beschichtung: 150 g/l Hydrolyse-Beschichtung (bei PM: 40 g/l Al₂O₃)

Folgende Trägerparameter wurden variiert:

- Kanal-Struktur: STD, LSPE [5, 6], PE [5, 7], PM [8], MX
- Kat-Länge: 8 – 150 mm
- Beschichtung: ja / nein

In Tabelle 2 sind alle wichtigen Trägerparameter zusammengefasst:






Durchmesser [mm]	Länge [mm]	Struktur		Beschichtung [g/l]
143 mm	8 / 20 / 32 / 55 / 74 / 103 / 150	200 cpsi Standard (STD)		Unbeschichtet / 150 g/l Hydrolyse
143 mm	8 / 20 / 32 / 55 / 74 / 103 / 150	200 cpsi PE		Unbeschichtet / 150 g/l Hydrolyse
143 mm	8 / 20 / 32 / 55 / 74 / 103 / 150	200/400 cpsi LSPE		Unbeschichtet / 150 g/l Hydrolyse
143 mm	8 / 20 / 32 / 55 / 74 / 103 / 150	200 cpsi PM		Unbeschichtet / 40 g/l Al ₂ O ₃
143 mm	8 / 20 / 32 / 55 / 74 / 103 / 150	40 cpsi MX		Unbeschichtet / 150 g/l Hydrolyse

Tabella 2: Spektrum der verwendeten Katalysatoren bei der Untersuchung der Tropfenverdampfung am Motorprüfstand

2.3 Auswertung

Jeder Lastpunkt wurde angefahren und so lange konstant gehalten, bis Temperatur und Massenstrom konstant waren. Dann erfolgte die Eindüsung von Wasser für einen Zeitraum von 60 s. Nach jeweils konstanter Zeit (Delayzeit zwischen Eindüsebeginn und Auslösung der Kamera) wurden zehn Aufnahmen in Folge gemacht. Diese wurden als Binärbilder (Graustufenbilder) ausgegeben und anschließend mittels einer speziellen Auswertesoftware addiert, wodurch ein neues Bild generiert wurde, das die örtliche Häufigkeitsverteilung der Tropfen enthält. Unterschiedliche Auftretenswahrscheinlichkeiten entsprechen dabei verschiedenen Farben. In Abbildung 2 ist beispielhaft das Ergebnis der Addition von Graustufenaufnahmen und einer dabei entstehenden Summendatei gezeigt. Störende Spiegelungen, wie sie z.B. noch in der Rohdatei zu sehen sind, etc. wurden ebenfalls durch die Software entfernt. Außerdem berechnet das Programm die von den Tropfen benetzte Fläche, und gibt diese in Prozent (bezogen auf den gesamten Bildausschnitt) an. Für die Bewertung dieser „Summenbilder“ gab es demnach zwei Kriterien:

- Mit Tropfen beaufschlagte Fläche: Je kleiner der Wert (und damit die benetzte Fläche), desto besser ist das Verdampfungsergebnis.
- Die gemittelte Tropfenhäufigkeit: An jeder Stelle auf dem Summenbild (Pixel) kann ein Tropfen 0 bis 10 mal auftreten. Diese Häufigkeit wird mit verschiedenen Farbstufen dargestellt. Auch hier gilt, je kleiner der Wert, desto besser ist die Verdampfung.

Aus der Multiplikation beider Faktoren (Fläche Tropfen x gemittelte Tropfenhäufigkeit) ergab sich die lastpunktabhängige resultierende Bewertungszahl einer jeden Katalysatorvariante.

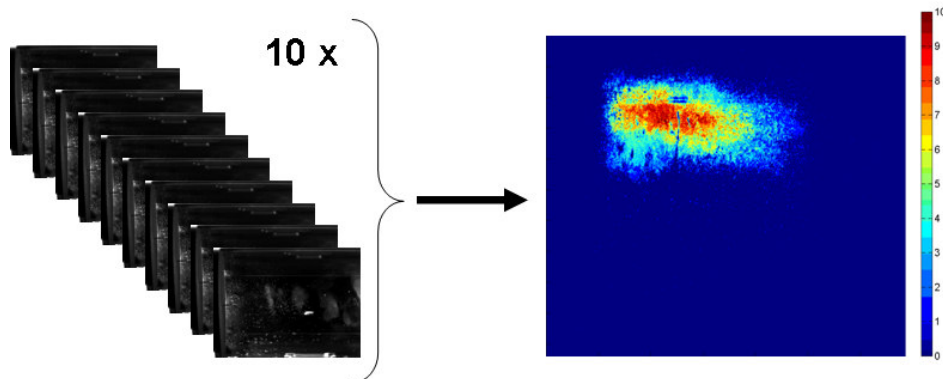


Abb. 2: Addition von 10 Graustufenaufnahmen (links) und die dabei entstehende Summendatei (rechts) stromabwärts der Katalysators bei der Untersuchung der Tropfenverdampfung am Motorprüfstand

Nachfolgend werden exemplarisch Ergebnisse eines mittleren Lastpunkts (300°C / 300 kg/h mit einer Dosiermenge von 3 ml/min) gezeigt, da sich dieses Lastkollektiv als eines der kritischsten bezüglich der Verdampfungsqualität erwies. Bei den höheren Lastpunkten wurde trotz der deutlich höheren Dosiermengen von 10 bzw. 15 ml/min eine generell geringere Tropfenkonzentration hinter Kat gemessen. Offensichtlich führt die deutlich höhere Abgastemperatur hier zusammen mit dem durch den höheren Massenstrom (Reynoldszahl) verbesserten Kontakt zwischen Tropfen und Abgas zu einer gesteigerten Verdampfungsrate.

2.4. Ergebnis

In Abbildung 3 sind exemplarisch die Ergebnisse der Tropfenhäufigkeit stromabwärts von unterschiedlich langen und beschichteten PE- und PM-Trägern dargestellt. Die Tropfenkonzentration nach 8 mm Länge entspricht etwa der Konzentration vor Kat. Man erkennt, dass die PM-Struktur bereits nach 20 mm Länge eine signifikante Verringerung der Konzentration erzielen kann, während im Falle der PE-Struktur auch nach 32 mm und sogar nach 150 mm noch sichtbar Tropfen auftreten. Offensichtlich stellen Faktoren wie optische Dichte (Schaufeln im Kanal bei PM) in Verbindung mit saugfähigen kapillaraktiven Substratoberflächen (Drahtvlies im PM-Metalit) eine günstige Voraussetzung für gute Verdampfungsraten dar.

PM und PE stellten die beiden Extreme in diesem Vergleich dar. Nachfolgend sind die Bewertungszahlen (Tropfenfläche x Häufigkeit) einiger weiterer geprüfter Strukturen im Vergleich über deren Länge aufgetragen. Abbildung 4 zeigt diesen Vergleich wiederum bei Lastpunkt 300 kg/h / 300°C / 3 ml/min.

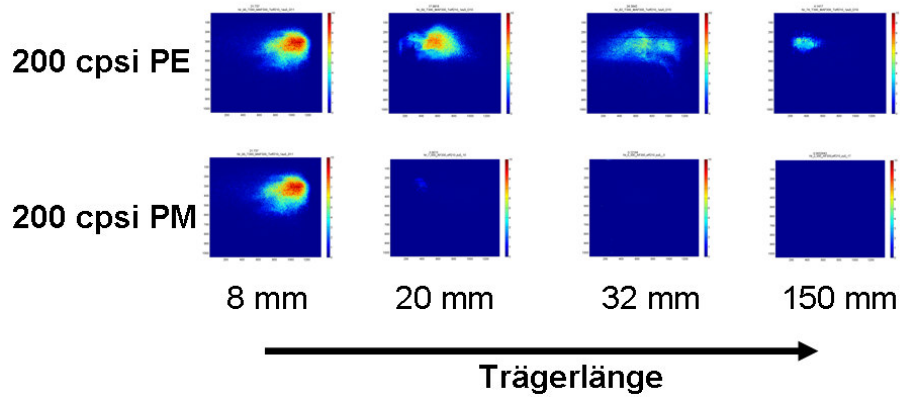


Abb. 3: Vergleich der Summenbilder (Tropfenhäufigkeit) stromabwärts von unterschiedlich langen PE- und PM-Substraten (beschichtet, 150 g/l bzw. 40 g/l beim PM), Lastpunkt 300 °C / 300 kg/h / 3 ml/min

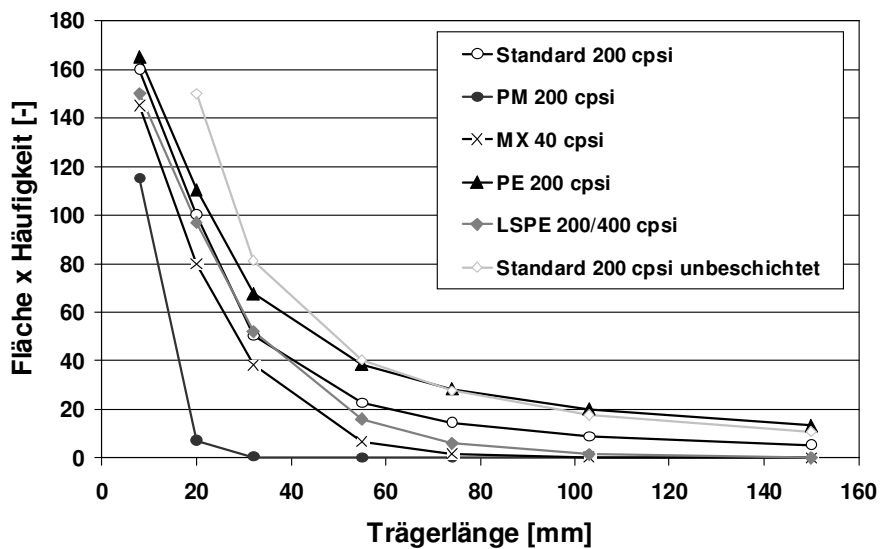


Abb. 4: Vergleich der Bewertungszahlen (Fläche x Häufigkeit) der untersuchten Strukturen stromabwärts als Funktion der Trägerlänge (alle mit 150 g/l beschichtet, 40 g/l beim PM, Standard zusätzlich unbeschichtet), 300 °C / 300 kg/h, 3 ml/min

Erwartungsgemäß nimmt die Verdampfungswahrscheinlichkeit im Träger mit dessen Länge zu. Auch das Vorhandensein einer Beschichtung hat einen deutlich positiven Einfluss auf die Verdampfung (in Abb. 4 exemplarisch am Standardsubstrat gezeigt). Bei allen Strukturen erreichen die unbeschichteten Träger schlechtere Werte.

Trotzdem lassen sich deutlich erkennbare Struktureinflüsse finden: Das mit Abstand beste Ergebnisse wurde wie gesagt mit der PM-Struktur ermittelt, bei der bereits nach 20 mm kaum Tropfen mehr auftraten. Mit der 40 cpsi-MX Struktur sowie LSPE 200/400 cpsi waren oberhalb einer Trägerlänge von 70 bzw. 100 mm keine Tropfen mehr nachzuweisen (jeweils in beschichtetem Zustand), bei allen anderen Strukturen waren selbst nach 150 mm Lauflänge noch Durchbrüche detektierbar. Je höher die optische Versperrung des Kanals in Verbindung mit Speicherfähigkeit der Kanalwand für Flüssigkeit ausgeprägt ist, umso wirksamer können offensichtlich Flüssigkeiten verdampft werden.

Dieses Ergebnis zeigt, dass strukturierte Metallträger - und hier insbesondere der PM-Metalit - sehr gut dazu geeignet sind, innerhalb eines SCR-Katalysatorsystems stromabwärts der Eindüsestelle positioniert zu werden, und dort die Verdampfung und Hydrolyse der HWL wirkungsvoll zu unterstützen.

3. Einfluss der Ammoniakverteilung

Bei der HWL-Eindüsung ins Abgasrohr muss auch bei Verwendung von unterstützenden Maßnahmen zur HWL-Verdampfung wie des PM-Metalit oder eines Mischers davon ausgegangen werden, dass die resultierende Ammoniakverteilung über Eintrittsquerschnitt des nachfolgenden SCR-Katalysators nicht optimal gleichmässig sein wird.

Verbesserungen der Gleichverteilung könnten hier nur mittels grosser Lauflängen und verschiedener Umlenkungen der Strömung erzielt werden, Maßnahmen, die aus Platz- und Gegendruckgründen oftmals nicht wählbar sind.

Daher ist es sehr hilfreich, wenn der SCR-Katalysator selbst eine gewisse Vergleichsmässigung der Ammoniakkonzentration über seine Lauflänge zulässt. Die Fähigkeit von verschiedenen Trägerstrukturen, eine radiale Vermischung über Katlänge zuzulassen, wurde im folgenden Teil dieser Arbeit untersucht.

3.1 Versuchsaufbau und Randbedingungen

Abbildung 5 zeigt den hierbei gewählten Versuchsaufbau, der weitgehend identisch mit dem in Abschnitt 2.1 war. Motor, Abgasanlage, Canning-Geometrie inklusive des Aufbaus der Dosierstelle entsprachen dem oben beschriebenen Aufbau. Anstelle des HWL-Injektors wurde jedoch eine axial verschiebbare Gaslanze für die Dosierung von gasförmigem Ammoniak verwendet. Dies ermöglichte die Justierung der Mischstrecke bzw. der Güte der Ammoniakverteilung vor dem SCR-Katalysator. Die Dosierung des Messgases erfolgte mittels eines Massendurchflussreglers, bei dem die zu dosierende Menge vorgegeben wurde, und einer Düse mit 4 x 0,5 mm großen Austrittsöffnungen. Die Distanz zwischen Düse und Trägerstirnfläche wurde in Vorversuchen im Bereich zwischen 0 und 20 mm verändert. In dieser Hinsicht stellte der Versuchsaufbau ein Worst-Case-Szenario bezüglich der Ammoniakverteilung vor dem SCR-Kat dar.

Wie im vorhergehenden Versuch waren die Testkatalysatoren tauschbar angebracht. Direkt stromabwärts vom Katalysator war eine Gassonde positioniert, die in zwei Achsen parallel zur Ebene des Katalysatoraustritts verfahren werden konnte. Mit dieser Vorrichtung ließen sich automatisiert die gewünschten Messraster abfahren. Die Ammoniakkonzentration wurde mittels eines FTIR-Analysators gemessen.

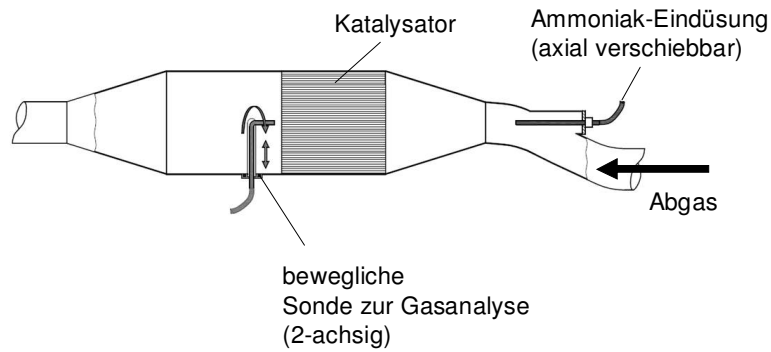


Abb. 5: Schematischer Versuchsaufbau bei der Untersuchung der radialen Ammoniakverteilung bei verschiedenen Katalysatoren am Motorprüfstand

Es wurden die in Abschnitt 2 verwendeten Lastpunkte angefahren, um den realen Betrieb am Motor abzubilden. In Tabelle 3 sind die zugehörigen dosierten NH_3 -Massenströme dargestellt.

Massenstrom Luft [kg/h]	Temperatur vor Kat [°C]	NH_3 -Konzentration [ppm]	Zudosierter Ammoniakmassenstrom [g/h]
100	150	200	12
150	150	270	24
200	300	300	36
300	300	200	36
400	400	500	120
520	400	580	270

Tabelle 3: Randbedingungen bzgl. Massenstrom, Temperatur und zudosierter Ammoniakmassenstrom bei der Untersuchung der radialen Ammoniakverteilung bei verschiedenen Katalysatoren am Motorprüfstand

3.2 Untersuchte Katalysatorträger

Die verwendeten Katalysatoren waren eine Teilmenge der in Abschnitt 2 getesteten. Um Einflüsse durch adsorbierten Ammoniak zu vermeiden, wurden nur unbeschichtete Träger verwendet. In Tabelle 4 sind die Katalysatoren beschrieben.




Durchmesser [mm]	Länge [mm]	Struktur	Beschichtung [g/l]
143 mm	74,5 und 150 mm	200 cpsi Standard 	Unbeschichtet
143 mm	74,5 und 150 mm	200/400 cpsi LS 	Unbeschichtet
143 mm	74,5 und 150 mm	200/400 cpsi LSPE 	Unbeschichtet

Tabelle 4: Spektrum der verwendeten Katalysatoren bei der Untersuchung der radialen Ammoniakverteilung am Motorprüfstand

3.3 Auswertung

Die dargestellten Lastpunkte wurden angefahren, und nach Konstanz aller Temperaturen die Dosierung von Ammoniak gestartet. Nachdem eine stabile Konzentration am Austritt des Kats erreicht war, wurde die Messwertaufnahme per FTIR und Verfahreinrichtung gestartet.

Je nach Abstand zwischen Düse und Katoberfläche wurde ein mehr oder weniger großer Anteil der Katoberfläche beaufschlagt, so dass es sinnvoll erschien, auch die Größe des Messrasters und den Abstand der Punkte innerhalb des Rasters an diese Fläche anzupassen. Die Messungen wurden teils mit 5 mm bidirektionalem Punkteabstand (593 Messpunkte), teils mit 18 mm Abstand (37 Messpunkte) getätigt. Im Laufe der Messungen hat sich das Raster mit 37 Messpunkten und 18 mm Punktabstand als ausreichend herausgestellt (vgl. Abschnitt 3.4).

Die erhaltenen Messwerte wurden 2-dimensional dargestellt, und dienten numerisch als Basis zur Ermittlung des Gleichverteilungsindex, der wiederum die Beurteilungsgröße für die Güte der Strömungsgleichverteilung darstellte.

Der Uniformity Index (UI), als Maß für die Gleichverteilung des NH₃ nach Kat, wurde anhand folgender Zusammenhänge bestimmt [9]:

Uniformity Index:
$$\gamma = 1 - \frac{\bar{\omega}}{2}$$

Globaler non-Uniformity Index:
$$\bar{\omega} = \frac{\sum_{i=1}^n \omega_i}{n}$$

Lokaler non Uniformity Index:
$$\omega_i = \frac{\sqrt{(c_i - \bar{c})^2}}{\bar{c}}$$

gemittelte Konzentration:
$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$$

n = Anzahl der Messwerte []
 c_i = Konzentration im Messpunkt [ppm]

In Abbildung 6 ist exemplarisch ein Ergebnis dargestellt, das den Einfluss des Messgrids auf den Uniformity-Index wiedergibt. Randbedingungen waren ein Abstand von 20 mm zwischen Injektorspitze und Kat sowie ein Massenstrom von 520 kg/h.

3.4 Ergebnisse

Einfluss des Messgrids auf den Uniformity-Index

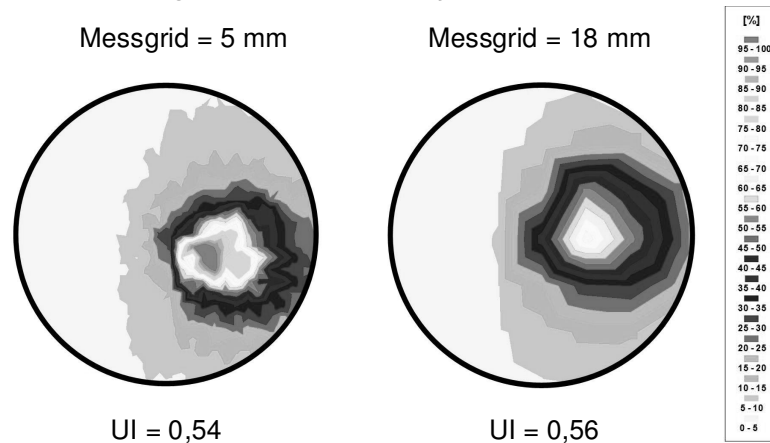


Abb. 6: Ammoniakverteilung nach Träger Ø 143 x 150 mm, 200 cpsi STD, 520 kg/h, 400 °C, 15 g/h NH₃; Links: Messgrid = 5 mm, Rechts: Messgrid = 18 mm

Trotz des unterschiedlichen Messgrids und der resultierenden Messpunktzahl von 593 (Bild links, 5 mm Grid) und 37 (Bild rechts, 18 mm Grid) kann eine große optische Ähnlichkeit festgestellt werden. Insbesondere der aus diesen Daten errechnete Uniformity-Index ist nahezu identisch. Deshalb war es möglich, bei den nachfolgenden Messungen den Grid zu reduzieren.

Einfluss der Mischstrecke vor Katalysator auf den Uniformity-Index

Bei der Prüfung der unterschiedlichen Trägerarten und -längen sollte ein Worst-Case-Szenario bezüglich der Ammoniakverteilung bzw. eine Strähigkeit vor SCR-Kat angenommen werden, um möglichst große Unterschiede zwischen den Trägerkonzepten herauszufinden. Deshalb wurde der Abstand zwischen Injektorspitze und Katstirnfläche variiert. In Abbildung 7 sind die Ergebnisse dieser Messungen in Form von Gleichverteilungszahlen als Funktion des Abstands und des Lastpunkts dargestellt.

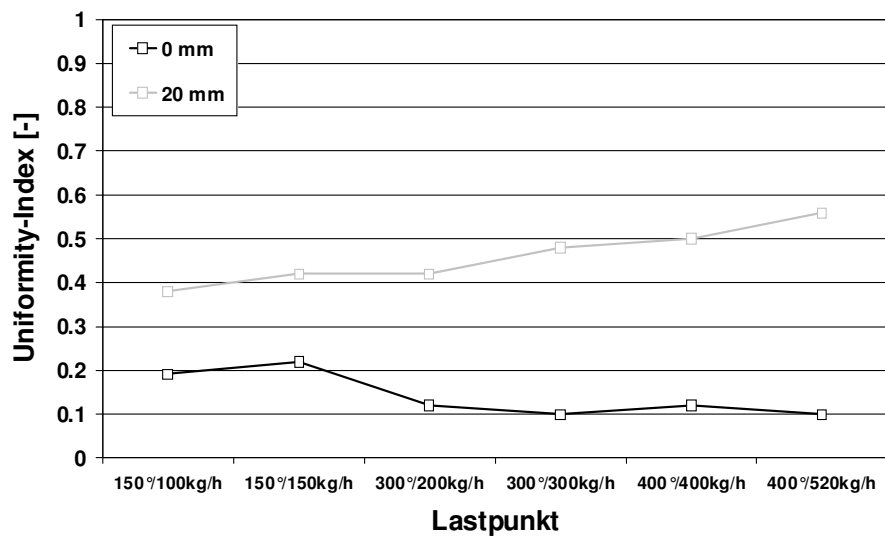


Abb. 7: Ammoniakverteilung nach Träger \varnothing 143 x 150 mm, 200 cpsi STD als Funktion des Abstands zwischen Injektor und Katstirnfläche, verschiedene Lastpunkte

Bereits bei einem Abstand von 20 mm wurde die Gleichverteilung insbesondere bei Lastpunkten mit hoher Strömungsgeschwindigkeit deutlich verbessert. Deshalb wurden - im Sinne des Worst-Case-Ansatzes - die nachfolgenden Untersuchungen mit einem Abstand zwischen Injektor und Katfläche von 0 mm durchgeführt. Dabei wurde das Messgas im Prinzip in wenige Zellen eidosiert.

Einfluss der Katalysatorstruktur auf den Uniformity-Index

Unter Anwendung der oben festgelegten Randbedingungen (0 mm Abstand zum Kat, Grid = 18 mm) wurden nun die Vergleiche der verschiedenen Trägerstrukturen gefahren. In Abbildung 8 sind die Gleichverteilungsindizes dreier Beispiele (Standard, LS [5, 6, 7, 10, 11] und LSPE) mit einer Trägerlänge von je 150 mm gezeigt. Die LS-Struktur zeigt eine sehr geringe Tendenz zur radialen Strömungsvergleichmässigung, die sich kaum von der des Standardkanals unterscheidet. Dies gilt für alle Lastpunkte und resultiert aus der Tatsache, dass das LS Folienpaket nur parallel zu den Glattlagen radial durchströmbar ist. Anders die LSPE-Struktur: Aufgrund der perforierten Glattlagen ist hier auch eine Durchströmung senkrecht zum Folienpaket möglich. Bei Lastpunkten mit niedriger Strömungsgeschwindigkeit ist der Effekt zunächst gering, oberhalb von 150 kg/h zeigt sich jedoch ein stetig wachsender Vorteil der LSPE-Struktur im Sinne einer drastisch verbesserten Ammoniakgleichverteilung nach Kat, verglichen mit der Standardstruktur.

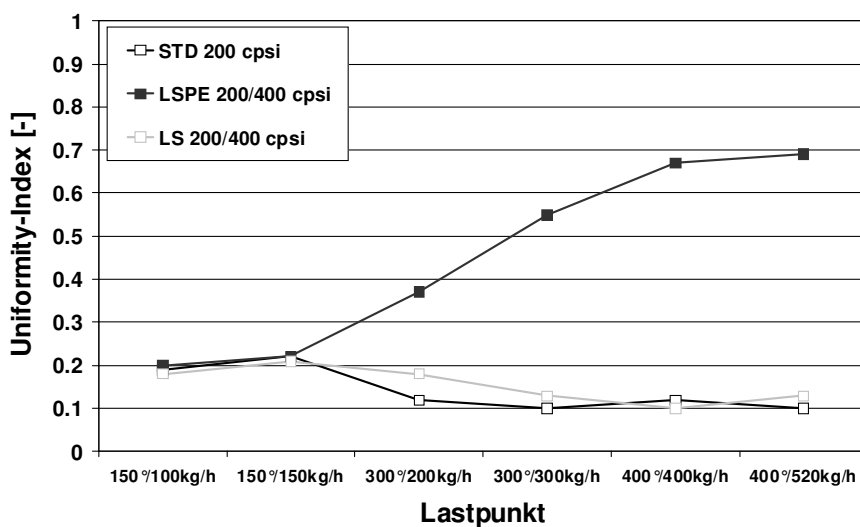


Abb. 8: Einfluss der Trägerstruktur auf die radiale Ammoniakverteilung nach Träger \varnothing 143 x 150 mm, Abstands zwischen Injektor und Katstirfläche = 0 mm, verschiedene Lastpunkte

Damit bietet sich die LSPE-Struktur als ideale Substratlösung zumindest für den ersten Teil eines SCR-Katalysators an, da Ammoniak im Katalysator selbst noch radial verteilt werden kann, und damit die Ausnutzung des Katalysators deutlich verbessert werden kann. Bei ungünstigen Ammoniakbeaufschlagungen können somit höhere SCR-Raten realisiert werden.

Darüber hinaus zeigen die in der LSPE-Struktur verwendeten LS-Schaufeln (Einprägungen in der Kanalwand) Vorteile hinsichtlich des Stoffübergangs der Schadstoffe an die Kanalwand, die auch den Ablauf der SCR-Reaktion positiv beeinflussen. Entsprechende Untersuchungen sind in den Abschnitten 4 und 5 dieser Arbeit gezeigt.

4. Einfluss des Oxikats auf die SCR-Reaktion

Neben der Ammoniakverteilung ist die Effektivität des SCR-Kat natürlich abhängig vom Ammoniakangebot, aber auch insbesondere von den Eigenschaften des Katalysators hinsichtlich der Oxidation von Ammoniak (Hochtemperatureffektivität) sowie seiner Niedertemperaturaktivität. Hier zeigen jeder der drei bekannten Katalysatortypen Fe- und Cu-Zeolith sowie Vanadium-Pentoxid individuelle Vor- und Nachteile [1, 2, 3, 4]. Generell aber gilt, dass der Einfluss des NO/NO₂-Verhältnisses im tiefen Temperaturbereich signifikant ist [1]. Viele Konzepte zeigen Vorteile, wenn dieses Verhältnis nahe 1:1 ist, denn dann kann die sogenannte Fast-SCR-Reaktion ablaufen. Dies sicherzustellen, ist auch Aufgabe des DOC. Es ist jedoch bekannt, dass die Oxidation von NO zu NO₂ am DOC durch ebenfalls im Abgas enthaltene Kohlenwasserstoffe und auch durch CO gehemmt wird. Das bedeutet, entlang des Katalysatorkanals wird NO erst dann umgesetzt, wenn HC und CO weitgehend von der Oberfläche entfernt sind. Katalysatoren und Träger, die sicherstellen, dass beide Abgaskomponenten bereits nach kurzen Lauflängen umgesetzt sind, bereiten somit die Voraussetzung für die Darstellung eines hohen NO₂-Anteils vor SCR-Katalysator. Eine optimale SCR-Konvertierung wird also von einem Oxidationskatalysator gestützt, der wirkungsvoll HC umsetzt.

Aus diesem Grund wird in diesem Abschnitt zunächst der hemmende Einfluss von Kohlenwasserstoffen und CO auf die NO-Oxidation überprüft. Anschließend wird die HC-Konvertierung an unterschiedlich strukturierten Oxidationskatalysatoren untersucht.

Aufbau der Anlage und des Reaktors

Der Aufbau der für die Untersuchungen verwendeten Anlage ist in Abbildung 9 skizziert. Zur Gasdosierung wurden Prüfgase über Massenstromregler zu einem synthetischen Abgas der gewünschten Zusammensetzung gemischt. Um schnelle Sprünge in den Zulaufkonzentrationen zu verwirklichen, wurden die Massenstromregler kontinuierlich betrieben, und das Gas über schnell schaltende Ventile in den Reaktor oder durch eine Druckhaltesäule geleitet. Wasser wurde mit einer hochgenauen Pumpe über einen Mikroverdampfer in den Gasstrom eingemischt.

Mittels eines Massenspektrometers und eines FTIR-Analysators konnte das zu messende Gas über die Seitenabzüge des Flachbettreaktors oder am Austritt des Reaktors analysiert werden.

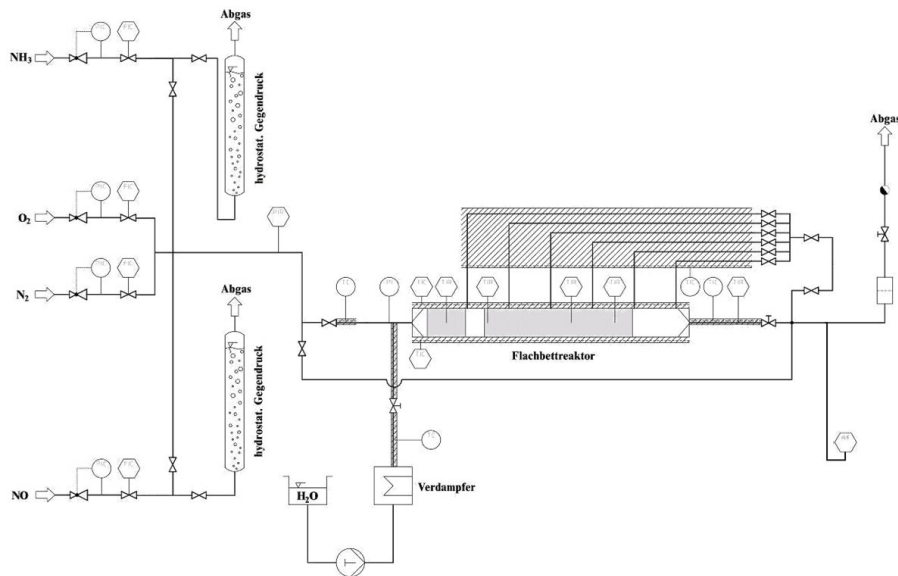


Abb. 9: Skizze der Versuchsanlage

Kernstück der Anlage ist ein sogenannter Flachbettreaktor (Abb. 10), in dem unabhängig von der Wärmetönung der Reaktion eine weitgehend isotherme Fahrweise sichergestellt werden kann. Dies wurde durch den Einsatz von massiven Reaktorwänden mit einer hohen Wärmekapazität realisiert, in welche die notwendige Heizleistung mittels in Bohrungen eingeschobener Heizpatronen eingetragen werden kann.

Im Inneren des Reaktors wird eine inerte Monolithscheibe zur Vorheizung des eintretenden Gases eingesetzt. Die geschichteten Katalysatorstrukturen sind mittels geeigneter Dichtungen zum Reaktor hin abgeschottet.

Alle Messungen wurden bei (über die Katlänge) 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.

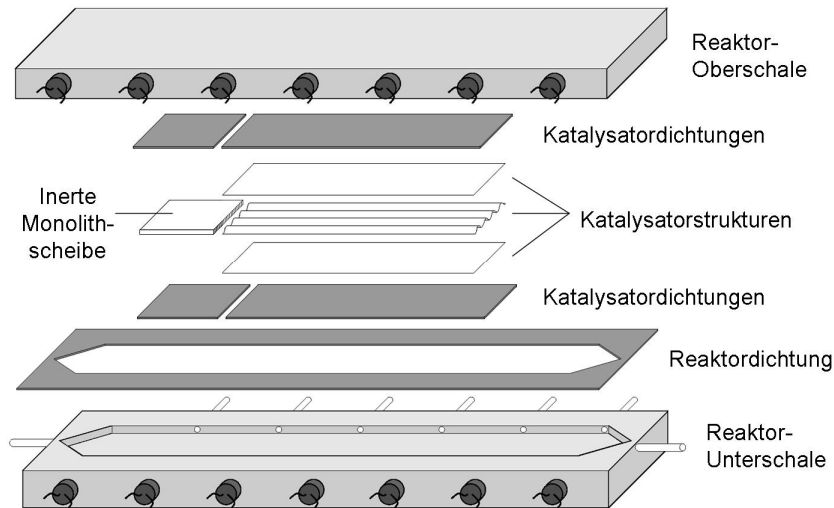


Abb. 10: Skizze / Aufbau des Versuchsreaktors mit einlegbaren Katalysatorfolien

4.1 Einfluss der Abgaszusammensetzung auf die NO-Oxidation

Verwendeter Katalysator / Versuchsdurchführung

Der Stapel der zu untersuchenden Katalysatorfolien hatte prinzipiell folgenden Aufbau: Es wurden jeweils zwei gewellte Folien eingesetzt, die oben und unten von einer jeweils einseitig beschichteten glatten Lage abgedeckt wurden, und zwischen den gewellten Lagen fand eine beidseitig beschichtete Glattlage Platz. Die äußeren Glattlagen stellten den thermischen Kontakt zur Reaktorwand her.

Tabelle 5 zeigt die Daten des in diesem Test verwendeten Oxidationskatalysators. Bei einer Breite und Lagenlänge von 30 bzw. 160 mm wurde eine 400 cpsi Standardstruktur mit glatten Kanälen verwendet. Die Folien trugen eine Beschichtungsmenge, die einer Washcoat-Beladung von 150 g/l äquivalent war. Die Platinbeladung betrug 50 g / ft³. Der Katalysator wurde vor den Tests für 3 h bei 450°C in einem Gasgemisch gemäß der Feedgaszusammensetzung 1 in Tabelle 6 stabilisiert.

Katalysator	Abmessungen [mm]	Zelldichte [cps]	Folie [μm]	Volumen [ml]	Beschichtung
1	30 x 160	400	50	13,5	DOC, Pt-only, 50g/ft ³ , 150g/l

Tabelle 5: Verwendete Folien für den Gasreakortest, Katalysator in stabilisiertem Zustand (jeweils 2 Welllagen und 3 Glattlagen)

Die Versuche wurden bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen durchgeführt, um jeweils die Stärke der Hemmung der NO-Oxidation durch Propen und / oder CO

zu überprüfen. Grundlage war jeweils eine dem Dieselabgas ähnliche Gasmischung mit 10% O₂ und 5 % Wasser (vgl. Tabelle 6).

Gaszusammensetzung	NO	Propen	CO	H ₂ O	O ₂
1	500 ppm	0 ppm	0 ppm	5%	10%
2	500 ppm	250 ppm	0 ppm	5%	10%
3	500 ppm	0 ppm	250 ppm	5%	10%
4	500 ppm	250 ppm	250 ppm	5%	10%
5	0 ppm	250 ppm	0 ppm	5%	10%

Tabelle 6: Variation der Feedgaszusammensetzung für den Gasreaktor

Ergebnisse

In Abbildung 11 sind die erzielten NO₂/NO_x-Verhältnisse an einem 400 cpsi – Katalysator für Fälle gezeigt, wenn nur NO im Feedgas vorlag, zusätzlich Propen oder CO beigemischt wurde, oder NO zusammen mit CO und Propen dosiert wurde (Gasmischungen 1-4).

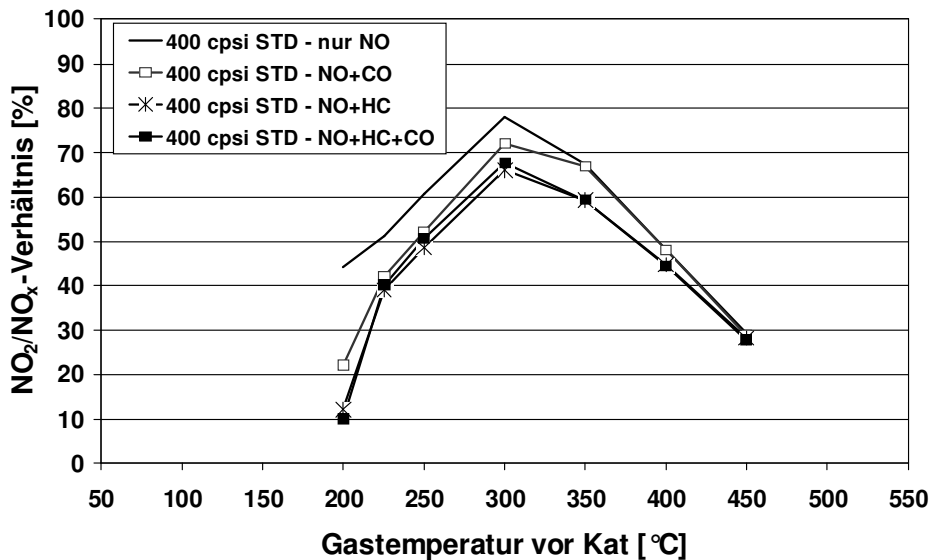


Abb. 11: Einfluss der Feedgaszusammensetzung auf die Oxidation von NO zu NO₂ (5% H₂O, 10% O₂, Gasmischungen 1, 2, 3 und 4, GHSV = 30000; 400 cpsi, Pt-Katalysator 50 g/ft³)

Ein Vergleich der Kurven mit jeweils unterschiedlichen Gasmischungen zeigt, dass die höchste Umsatzrate beim Vorliegen von nur einer zu oxidierenden

Gaskomponente (NO) erreicht wird. Die Umsatzunterschiede bei Variation der Gaskonzentration sind im unteren Temperaturbereich am größten. Die niedrigsten NO₂-Produktkonzentrationen wurden immer im Beisein von Propen erzielt, unabhängig davon, ob zusätzlich auch CO anwesend war. Die alleinige Anwesenheit von CO beeinflusste die NO-Oxidation nur bis etwa 350 °C, darüber nicht mehr. Die Hemmung durch CO erschien bis 350 °C leicht schwächer als die durch Propen verursachte Umsatzreduktion von NO. Offensichtlich ist vor allem Propen in der Lage, NO von der Katalysatoroberfläche zu verdrängen bzw. bereits gebildetes NO₂ wieder zu NO zu reduzieren.

Das bedeutet, dass es zur Darstellung eines hohen NO₂/NO_x-Verhältnisses, vor allem bei niedrigen und damit bei abgastestrelevanten Temperaturen, wichtig ist, einen Oxidationskatalysator einzusetzen, der sehr wirksam HC umsetzt. Welche Strukturen hierzu besonders gut geeignet sind, wurde im Abschnitt 4.2 untersucht.

4.2 Einfluss unterschiedlicher Kanalstrukturen des Oxikats auf die HC-Konvertierung

Verwendete Katalysatoren / Versuchsdurchführung

Der Aufbau der zu untersuchenden Katalysatorfolien, die sich in der Struktur der Kanäle und in der Zelldichte unterschieden, hatte auch in diesem Versuch prinzipiell denselben Aufbau wie der Katalysator in Abschnitt 4.1 (Tabelle 5), die Kanallänge war jedoch auf 50 mm reduziert. Tabelle 7 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Oxidationskatalysatoren. Bei jeweils konstanter Lagenbreite und Lagenlänge (30 bzw. 50 mm) sowie Zelldichte von 200 cpsi wurden im Zuge der Strukturvariation glattkanalige Folien (Standard) mit Folien von LS-strukturierten Kanälen [5, 6, 7, 10, 11] und solchen mit perforierten Folien (PE-Struktur) [5, 7] verglichen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit trugen wiederum alle Folien eine Beschichtungsmenge, die einer Washcoat-Beladung von 150 g/l äquivalent war. Auch die Edelmetallmenge (50 g / ft³) sowie die Vorbehandlung der Katalysatoren war entsprechend zum Katalysator in Abschnitt 4.1.

Katalysator	Abmessungen [mm]	Zelldichte [cpsi]	Folie [µm]	Volumen [ml]	Beschichtung
1	30 x 50	200	50	6,1	DOC, Pt-only, 50g/ft ³ ,150g/l
2	30 x 50	200 PE	50	6,1	DOC, Pt-only, 50g/ft ³ ,150g/l
3	30 x 50	200/400 LS	50	6,1	DOC, Pt-only, 50g/ft ³ ,150g/l

Tabelle 7: *Verwendete Folienstrukturen für den Gasreaktortest, Katalysatoren in stabilisierten Zustand (jeweils 2 Welllagen und 3 Glattlagen pro Set)*

Die Versuche wurden bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten und jeweils gleichen Kanallängen durchgeführt. Die Geschwindigkeiten und resultierenden Raumgeschwindigkeiten sind vergleichbar mit Bedingungen, wie beispielsweise im Diesel-PKW bei niedriger und mittlerer Last herrschen.

Ergebnisse

In Abbildung 12 sind die Umsatzraten der drei Strukturtypen 200 cpsi STD, 200/400 cpsi LS und 200 cpsi PE miteinander verglichen. Im kinetisch kontrollierten Bereich und im Light-Off-Bereich sind die Ergebnisse sehr gut miteinander vergleichbar. Im massentransportkontrollierten Bereich oberhalb 250 °C jedoch wurde schon beim niedrigen Lastpunkt Vorteile von 2-3 % Punkten für die LS-Struktur gegenüber dem Standardkat gefunden. Auch das PE-Design profitiert vom verbesserten Stoffübergang, der durch die Lochkanten hervorgerufen wird, und zeigt etwa 1% Punkt bessere Umsätze.

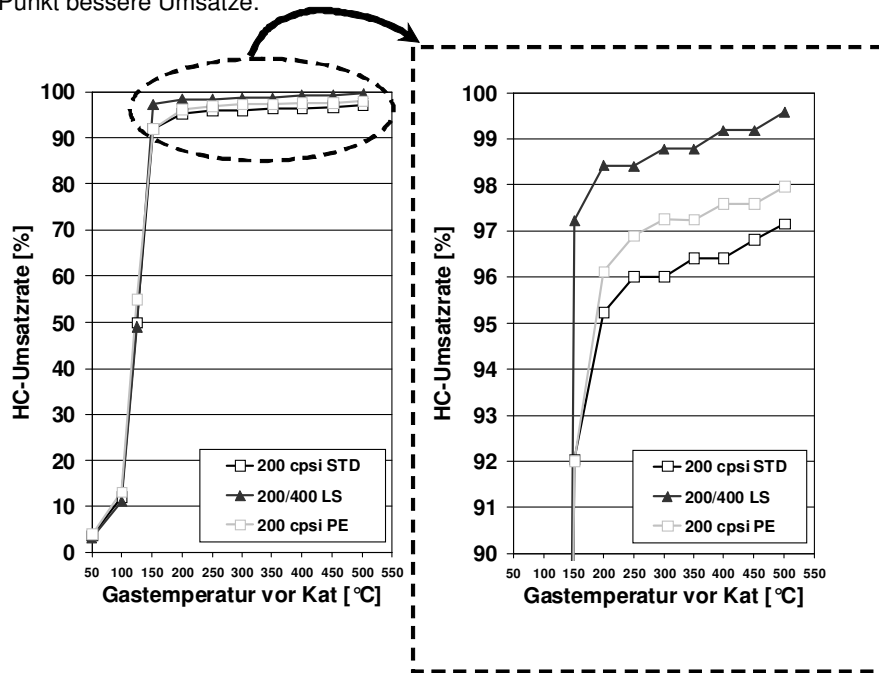


Abb. 12: Einfluss von Temperatur und Kanalstruktur auf die Propen-Umsatzrate (5% H_2O , 10% O_2 , Gasmischung 5, $GHSV = 60000$; Pt-Katalysator 50 g/ft^3)

Analoge Versuche wurden für höhere Raumgeschwindigkeiten wiederholt. Abbildung 13 zeigt die Ergebnisse bei einer $GHSV$ von $180\,000 \text{ 1/h}$, die bei der hier gewählten Kanallänge einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. $3,5 \text{ m/s}$ (bei T_{norm}) und damit etwa einem mittleren Motorlastpunkt entspricht.

Im Vergleich zur niedrigen Raumgeschwindigkeit ist zu erkennen, dass sich die Vorteile der Strukturen bei höherer Last noch einmal vergrößert haben, auf 10 % für LS gegenüber dem Standard und ähnliche Werte für PE.

Damit sind die Voraussetzungen von strukturierten Trägern für die Bildung von hohen NO_2/NO_x -Verhältnisse gegeben.

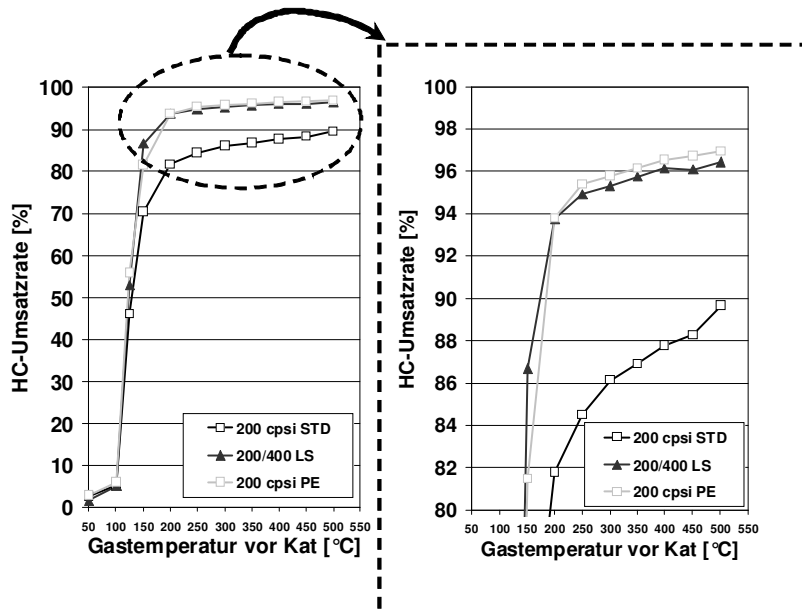


Abb. 13: Einfluss von Temperatur und Kanalstruktur auf die Propen-Umsatzrate (5% H_2O , 10% O_2 , Gasmischung 5, GHSV = 180 000; Pt-Katalysator 50 g/ft³)

Angewandt auf den Einsatz in einem SCR-Gesamtsystem bedeutet die Verwendung von strukturierten Folien, dass insbesondere bei Applikationen mit höheren HC- und CO-Rohemissionen, wie zum Beispiel bei Motoren mit HC-CI-Brennverfahren, einen Vorteil im NO_2 -Gehalt im niedrigen Temperaturbereich und damit ein günstigeres SCR-Light-off erwartet werden kann, wie Abbildung 14 zeigt.

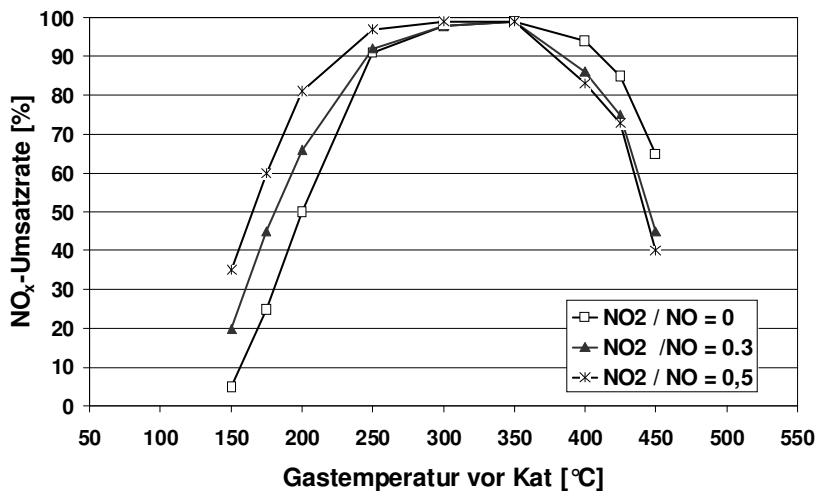


Abb. 14: Exemplarischer Einfluss des NO_2 -Anteils am NO_x bei der SCR-Reaktion an einem Fe-Zeolith-Katalysator (GHSV = 30 000, gealtert)

5. Einfluss des SCR-Katalysators

Aufbau der Anlage, des Reaktors und der Katalysatorfolien

Auch für die SCR-Untersuchungen wurde der in Abschnitt 4 bereits beschriebene Reaktor verwendet. Abgesehen vom verwendeten Katalysator und der Zusammensetzung der Feedgase war die Versuchsanlage bzw. die Durchführung ähnlich.

Tabelle 8 zeigt eine Übersicht über die in diesem Versuchsteil verwendeten Strukturen. Im Unterschied zu den DOC-Untersuchungen wurden hier pro Variante jeweils eine beschichtete gewellte Lage und zwei einseitig beschichtete glatte Lagen eingesetzt. Es wurden im Zuge der Strukturvariation wiederum glattkanalige Folien (Standard) mit Folien von strukturierten Kanälen (LS-Struktur) verglichen, wobei erstere in unterschiedlichen Zelldichten (200, 400 und 800 cps) eingesetzt wurden. Im Unterschied zu den Versuchen beim Oxikat und aus Gründen der verfahrenstechnischen Machbarkeit bei den SCR-Katalysatoren trugen hier alle Folien dabei dieselbe Katalysatormenge desselben Beschichtungstyps.

Katalysator	Abmessungen [mm]	Zelldichte [cps]	Folie [µm]	Volumen [ml]	Beschichtung
1	30 x 160	200	50	10,1	Fe-Zeolith, 11,0 g/l
2	30 x 160	400	50	7,5	Fe-Zeolith, 14,5 g/l
3	30 x 160	800	50	5,3	Fe-Zeolith, 21,0 g/l
4	30 x 160	200/400 LS	50	10,1	Fe-Zeolith, 11,0 g/l

Tabelle 8: Verwendete Folienstrukturen für den Gasreakortest (jeweils 1 Welllage und 2 Glattlagen pro Set, Katalysator aktivitätsreduziert)

Da im Versuch die Raumgeschwindigkeit konstant gehalten wurde, also der Gasvolumenstrom dem Zellquerschnitt angepasst wurde, wurden damit reale Katalysatoren gleicher Größe simuliert. Aufgrund der konstanten Washcoat-Dicke steigt jedoch, bezogen auf den realen Katalysator, im Versuch mit zunehmender Zelldichte die Washcoat-Masse je Katalysatorvolumen. Das bedeutet, dass hohe Zelldichten über einen überproportional hohen Washcoat-Anteil verfügen und dadurch im Vorteil sind. Der Vergleich der 200/400 LS-Struktur mit der 200 cps Standardstruktur ist direkt möglich, und zeigt den Einfluss des Stofftransports, da beide Strukturen sowohl die gleiche geometrische Oberfläche wie auch die gleiche Washcoat-Masse 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 Aktivität eingesetzt.

Bei der Variation der Versuchsparameter soll insbesondere die Geschwindigkeit der Reaktion von NO mit Ammoniak untersucht werden. Dabei werden die Randbedingungen in folgenden Grenzen variiert:

- Reaktor-Bett-Temperatur: 200 – 400 °C
- Konzentrationen von NO und NH₃: 0 – 500 ppm
- Abgasmassenströme entsprechend einer GHSV von 30 000 1/h

Zu Beginn des Versuchs wurde der Reaktor auf die Zieltemperatur aufgeheizt. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 30 000 1/h wurde zunächst 1000 s lang 500 ppm Ammoniak adsorbiert und anschließend 1000 s mit Inertgas (10% O₂, 5% H₂O, Rest N₂) gespült (Abb. 15). Maßgeblich ist hierbei die Fähigkeit des Katalysators, Ammoniak zu binden, ohne dabei Zerfallsreaktionen zu N₂, NO, N₂O oder NO₂ zu begünstigen. Hieraus sind Rückschlüsse auf die Sorptionskinetik und die Speicherkapazität möglich. Nach dem Desorptionsschritt wurde die Probe 1000 s lang mit 500 ppm NO beaufschlagt, dann wurden zusätzlich für weitere 1000 s 500 ppm Ammoniak zugeschaltet, und im Nachlauf für weitere 1000 s die NO-Beaufschlagung aufrechterhalten bei abgeschaltetem Ammoniak. Dabei konnten 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 wurde für Temperaturen zwischen 200 °C und 400 °C in einem Raster von 50 K für alle Katalysatortypen wiederholt.

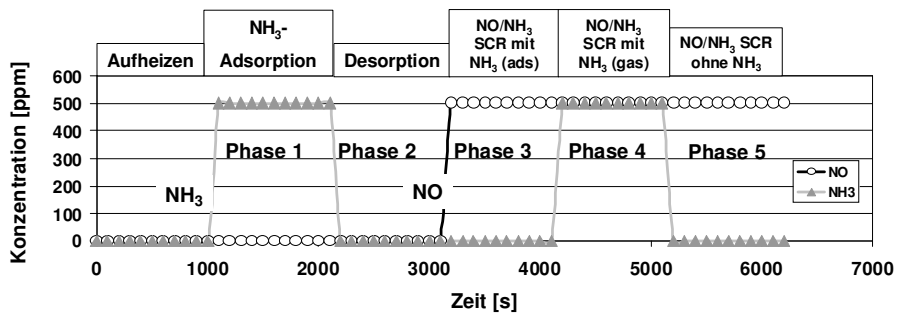


Abb. 15: Testablauf: Ad- und Desorption von Ammoniak, SCR-Reaktion mit NO bei unterschiedlichen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten

Wie schon beschrieben, wurde die Raumgeschwindigkeit und damit die Strömungsgeschwindigkeit bei allen Testvarianten konstant gehalten. Der Einfachheit halber wird im Folgenden nur auf die Phasen 1 und 4 der Testprozedur, nämlich auf die Adsorption von NH₃ am unbelegten Katalysator sowie auf die SCR-Reaktion NH₃ mit NO am mit NO vorbelegten Katalysator eingegangen.

Ergebnisse bei der NH₃-Adsorption (Phase 1)

Abbildung 16 zeigt den Vergleich der eingespeicherten NH₃-Masse am Reaktorausgang während des Adsorptionsanteils der Testprozedur des 200 cpsi Standard zum 200/400 LS Katalysator über 1000 Sekunden.

Der Vergleich des 200 cpsi Standard zum 200/400 LS zeigt aufgrund des besseren Stofftransports des 200/400 LS Katalysator ein schnelleres „befüllen“ des LS Katalysators. Der maximale NH_3 -Füllstand von 0,003 g wird bereits nach 200 Sekunden erreicht, wohingegen der 200 cpsi Katalysator mit gleicher katalytischer Oberfläche, aber niedrigerem Stofftransportkoeffizienten 800 Sekunden benötigt.

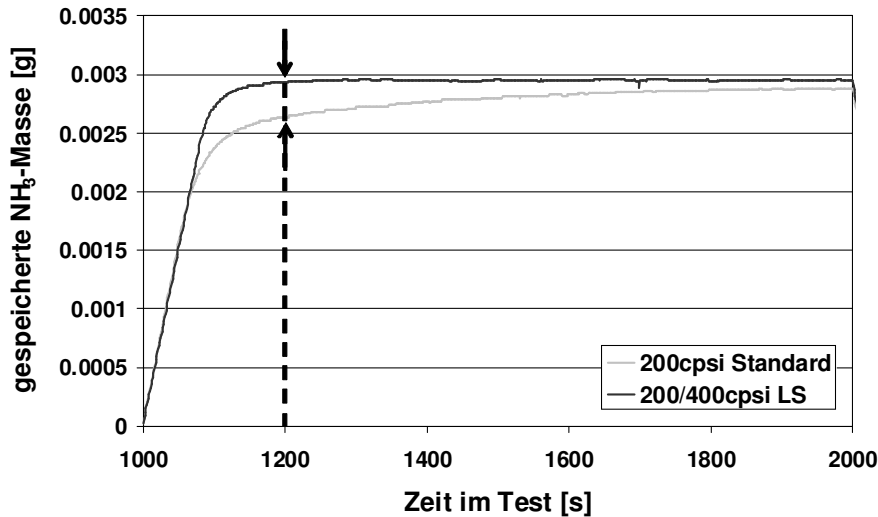


Abb. 16: NH_3 - Einspeicherung bei der Adsorption an Katalysatoren mit 200 cpsi Standard und 200/400 LS Struktur (NH_3 -Eingangskonzentration = 0-500 ppm, Temperatur = 200 °C, GHSV = 30 000 1/h, Phase 1)

Die Auswertung der kumulierten gesamten NH_3 -Menge während der Adsorptionsphase ergab bei allen Versuchsträgern entsprechend der jeweils vorliegenden Washcoat-Masse einen annähernd konstanten Wert.

Ergebnisse bei der SCR-Reaktion (Phase 4)

Im folgenden Versuchsteil (Phase 4) wurde NH_3 mit einer mit NO vorbelegten Katalysatoroberfläche in Kontakt gebracht. Die Auswertung der verschiedenen Zelldichten ergibt einen Vorteil zugunsten der höheren Zelldichten (Abbildung 17). Bei 200 °C zeigt der 800 cpsi Träger mit der größeren Washcoat-Menge eine um 45 % Punkte bessere Konvertierung als der 200-Zeller. Bei 350 °C beträgt der Vorteil noch 27% Punkte.

Der direkte Vergleich des 200 cpsi und des 200/400 LS-Trägers zeigt einen Vorteil der LS Struktur mit einer bei 200 °C um 4% und bei 350 °C um 14%-Punkte verbesserte Umsatzrate aufgrund des besseren Stofftransports (Abbildung 18).

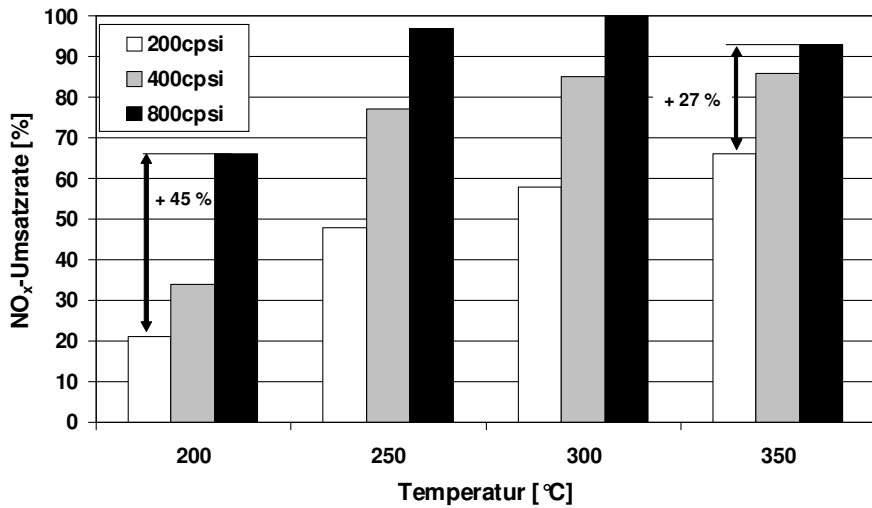


Abb. 17: Gemittelte NO-Umsatzraten über die letzten 100 Sekunden der Phase 4 des Untersuchungsprogramms: Vergleich der Zelldichten (NH_3 -Eingangskonzentration = 0-500 ppm, GHSV = 30 000 1/h, Phase 4)

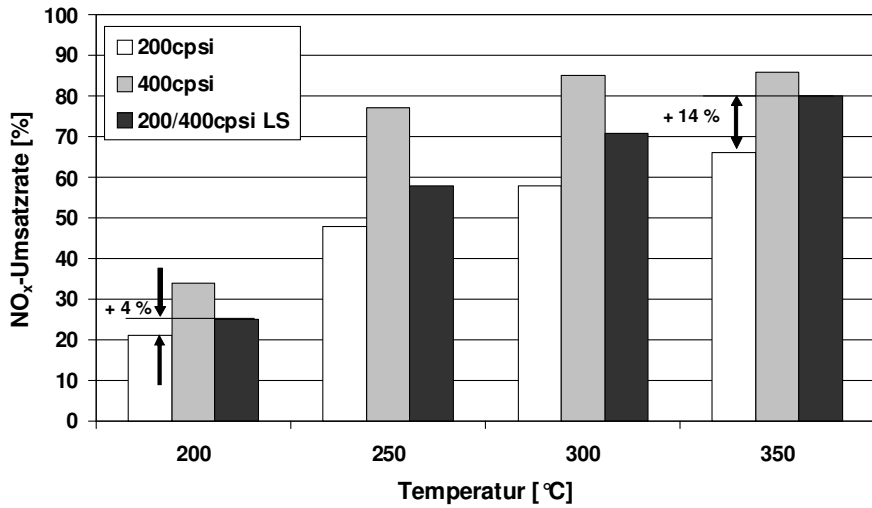


Abb. 18: Gemittelte NO-Umsatzraten über die letzten 100 Sekunden der Phase 4 des Untersuchungsprogramms: Einfluss der LS-Struktur (NH_3 -Eingangskonzentration = 0-500 ppm, GHSV = 30 000 1/h, Phase 4)

Die Ergebnisse zeigen, dass strukturierte Folien wie LS im Bereich niedriger Temperaturen (SCR-Light-Off) von etwa 200 °C eine ähnliche bzw. schon leicht bessere Leistungen zeigen wie Katalysatoren gleicher Zelldichte und glatten Kanälen. Mit Zunahme der Temperatur nähert sich die Leistung immer weiter jener von Katalysatoren mit doppelter Zelldichte und glatten Kanälen an, um diese schließlich bei 350-400 °C annähernd zu erreichen. Der Umsatzunterschied zwischen 200/400 LS und 400 STD beträgt bei 350 °C nur noch 5% Punkte (Abb. 18). Dabei muss berücksichtigt werden, dass der 400 cpsi Katalysator eine überproportional große Katalysatormenge besitzt, was seine Leistung im direkten Vergleich überbewertet. Somit lassen sich auch im Einsatz als SCR-Katalysator Vorteile für strukturierte Folien nachweisen.

6. Zusammenfassung / Ausblick

Innerhalb dieser Arbeit wurden verschiedene Aspekte beleuchtet, die Einfluss auf die Effizienz eines SCR-Systems nehmen. Dazu zählen nicht nur wichtige Betriebsrandbedingungen des gesamten SCR-Systems wie zum Beispiel die Qualität der Verdampfung der Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL) oder der Gleichverteilungsgrad des aus der HWL gebildeten Ammoniaks stromaufwärts des SCR-Katalysators, sondern auch Kriterien, die die beteiligten Katalysatoren wie z.B. den Dieseloxydationskatalysator und den SCR-Katalysator betreffen.

Für beide Aspekte wurden detaillierte Untersuchungen an unterschiedlichen metallischen Katalysatorträgern durchgeführt. Sowohl bei der Aufbereitung der HWL, bei der Beaufschlagung des SCR-Katalysators mit Ammoniak als auch bei der Konvertierung von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen zeigten radial offene Katalysatorstrukturen deutliche Vorteile gegenüber Standardsubstraten mit glatten Kanälen. Durch ihre Verwendung kann die Leistungsfähigkeit eines Dieseloxydationskatalysatorsystems gesteigert werden.

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Verdampfung von HWL insbesondere der PM-Metalit sehr gut dazu geeignet ist, innerhalb eines SCR-Katalysatorsystems stromabwärts der Eindüsenstelle positioniert zu werden und dort die Verdampfung und Hydrolyse der HWL wirkungsvoll zu unterstützen.

Wenn es darum geht, eine hohe Gleichverteilung gasförmigen Ammoniaks über dem Querschnitt des SCR-Katalysators zu gewährleisten, ist aufgrund ihrer perforierten Folien der Einsatz einer LSPE-Struktur vorteilhaft, denn damit kann die Ausnutzung des Trägers deutlich verbessert werden, wodurch auch bei ungünstigen Ammoniakbeaufschlagungen höhere SCR-Raten zu realisieren sind.

Untersuchungen am Oxidationskatalysator haben gezeigt, dass offensichtlich vor allem Kohlenwasserstoffe in der Lage sind, NO von der Katalysatoroberfläche zu verdrängen bzw. bereits gebildetes NO₂ wieder zu NO zu reduzieren, und dass somit eine hohe HC-Aktivität des Oxidationskatalysators eine Voraussetzung für die Darstellung eines hohen NO₂-Anteils vor SCR-Katalysator ist. Oberhalb 250 °C sind bei der HC-Umsetzung insbesondere Strukturen wie die LS- und PE-Struktur vorteilhaft, auch schon bei niedrigen und mittleren Kanal- und Raumgeschwindigkeiten.

Unter Berücksichtigung dieser Detailergebnisse folgt, dass eine in dieser Hinsicht optimierte SCR-Katalysatoranlage aus folgenden Komponenten aufgebaut ist:

- Oxidationskat auf Basis der LS- oder PE-Struktur
- Eindüsung der HWL vor PM-Metalit
- Erster Träger des SCR-Katalysators auf Basis der LSPE-Struktur
- Zweiter Träger des SCR-Katalysators auf Basis der LS-Struktur

Referenzen

- [1] O. Kröcher: Paul Scherrer Institut; Haus der Technik, MinNO_x, 2007; „New Challenges for Urea-SCR Systems: From Vanadia-Based to Zeolite-Based SCR Catalysts“
- [2] S. Malmberg, M. Votsmeier, J. Gieshoff, N. Söger, L. Mußmann: Umicore AG; A. Schuler, A. Drochner: TU Darmstadt; CTI-Abgastechnik, Januar 2007; „Untersuchung und Simulation der NH₃-SCR Reaktion an FE-Zeolithen; Experimental Investigation and Simulation of NH₃-SCR Reaction on FE-Exchanged Zeolites“
- [3] I. Nova: Politecnico di Milano; Haus der Technik, MinNO_x, 2007; „Mechanism and Modelling of the NO/NO₂/NH₃-SCR Reactions for Aftertreatment of Diesel Exhausts“
- [4] P. Spurr, M. Pfeifer, F.-W. Schütze: Umicore AG & Co. KG; CTI-Abgastechnik, Januar 2007; „Anforderungen an den DOC & DPF in Dieselaugsnachbehandlungssystemen mit NO_x Nachbehandlung“
- [5] W. Maus, R. Brück: Emitec GmbH; 26. Internationales Wiener Motorensymposium, 2005; „Die Zukunft der heterogenen Katalyse im Automobil: Turbulente Katalysatoren für Otto- und Diesel-Anwendungen“
- [6] U. Pfahl, M. Rice, J. Kramer, C. Bruestle: Emitec, Inc.; SAE 2009-01-1073; „Advanced Catalyst Substrate Technology Development for Cost Efficient Exhaust Gas Aftertreatment Systems“
- [7] W. Maus, R. Brück, P. Hirth: Emitec GmbH; 10. Internationales Stuttgarter Symposium 2010; „SCR- und Partikel-Abgasnachbehandlungssysteme für Heavy Duty EU VI und NRMM Stufe VI“
- [8] M. Rice, J. Kramer: Emitec, Inc.; R. Müller, K. Müller-Haas: Emitec GmbH; SAE 2008-01-1321; „Development of an Integrated NO_x and PM Reduction Aftertreatment System: SCRiTM for Advanced Diesel Engines“
- [9] H. Weltens, H. Bressler, F. Terres, H. Neumaier, D. Rammoser: Heinrich Gillet GmbH & Co.; SAE 930780; „Optimisation of Catalytic Converter Gas Flow Distribution by CFD Prediction“
- [10] W. Maus, R. Brück, P. Hirth: Emitec GmbH; O. Deutschmann, N. Mladenov: TU Karlsruhe; 27. Internationales Wiener Motorensymposium, 2006; „Grundlagen der laminaren und turbulenten Katalyse; turbulent schlägt laminar“
- [11] M. Bollig, J. Liebl, R. Zimmer: BMW Group; M. Kraum, O. Seel, S. Siemund: Engelhard Technologies GmbH; R. Brück; J. Diringer; W. Maus: Emitec GmbH; SAE 2004-01-1488; „Next Generation Catalysts are turbulent: Development of Support and Coating“