

Masterarbeit

Optimale Auslegung von SCR-Katalysatoren unter Real Driving Emissions Bedingungen

erstellt für

BMW Motoren GmbH

Vorgelegt von: Kathrin Anna Fillaus 0735053 **Betreuer/Gutachter:**

Dipl.-Ing. Joachim Moser Dipl.-Ing. Dr. Oliver Heiml Dipl.-Ing Thomas Fortner Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.Ing.Markus Lehner

Leoben, 03.02.2014

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

DANKSAGUNG

Ich möchte mich bei folgenden Personen bedanken, die mich bei dieser Arbeit tatkräftig unterstützt haben:

- Bei meinen Betreuern von der Firma BMW Motoren GmbH: Dipl.-Ing. Joachim Moser und Dipl.-Ing. Oliver Heiml
- Herrn Dipl.-Ing. Thomas Fortner, der es mir überhaupt erst ermöglicht hat die Arbeit zu schreiben.
- Dank an Herrn Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.Ing.Markus Lehner, dass er sich die Mühe macht, die Arbeit zu lesen und zu beurteilen.
- Ein großer Dank gilt der ZM-E 37, die mich so herzlich in ihre Runde aufgenommen und immer ein offenes Ohr für Fragen gehabt haben.
- Dabei gleich noch ein Dankeschön an die ZM-E 36, die mich immer mit Versuchsteilen versorgt haben und auch bereit waren zusätzliche Hilfestellung zu geben.
- Natürlich auch bei den Prüfstandsfahrern, die meine Versuche ausführen durften.
- Auch weiteren Mitarbeitern möchte ich noch danken, die durch Tätigkeiten in diese Arbeit involviert waren.
- Ansonsten noch ein Dankeschön an die Menschen, die mich erst auf diesen Weg gebracht, begleitet und geprägt haben wie Freunde, Lehrer, Verwandte....
- Zum Schluss gilt der größte Dank natürlich meiner Familie, die mir immer beigestanden hat, nicht nur mit Wissen, sondern auch emotional. Nicht zu vergessen den Eltern auch ein Danke für die finanzielle Unterstützung. Ebenfalls einen Dank an meinen Freund, der nicht nur Beistand geleistet hat, sondern auch meine Sorgen angehört und mein Gejammer in dieser Zeit so tapfer ertragen hat.

Kurzfassung

Optimale Auslegung von SCR-Katalysatoren unter Real Driving Emissions Bedingungen

In dieser Arbeit sollen kleinere Volumen als bisher bei SCR-Katalysatoren näher untersucht werden. Diese würden sich wegen Platzmangel im Fahrzeug besser anbieten und könnten aufgrund weiter entwickelter Beschichtungen möglich sein. Gleichzeitig soll noch untersucht werden, ob ein Gegendruck optimierter SCR-Katalysator auch den Druck im Abgassystem verbessern kann. Untersucht werden der bisher verwendete 10 Zoll Katalysator, sowie 4,6 und 8 Zoll Katalysatoren. Damit bei den durchgeführten Untersuchungen am dynamischen Motorprüfstand reale Bedingungen herrschen, wird der Fahrzyklus in einem Programm so zugeschnitten, dass der Prüfstand den Zyklus nachfahren kann. Ebenfalls werden noch Versuche mit stationären Betriebspunkten durchgeführt, wobei hier zuerst auf Schlupf und anschließend eine Online Dosierung untersucht wird. Der Schlupf bei einem SCR-Katalysator bedeutet, dass überschüssig dosiertes Ammoniak aus dem Katalysator austritt. Die Online Dosierung beginnt mit einem leeren Katalysator, dem eine bestimmte definierte Menge dosiert wird. Dabei soll festgestellt werden, wie sich der Katalysator bei bestimmten Dosiermengen verhält.

Der reale Fahrzyklus besteht aus einer Stadt-, zwei Überland- und einer Autobahnphase. Bei diesem Versuch wird die Dosierung durch eigene Berechnungen im Steuergerät, das auch in den Fahrzeugen so verwendet wird, angesteuert. Für die Druckuntersuchung wird eine Vollastkurve verwendet.

Am Ende der Versuchsreihe kann festgestellt werden, dass für einen dynamischen Betrieb der 10 Zoll Katalysator am besten geeignet ist. Bei der Druckuntersuchung stellt sich heraus, dass der Gegendruck optimierten Katalysator tatsächlich den Druck reduziert.

Abstract

Ideal construction of a SCR catalytic converter under Real Driving Emissions conditions

In this master thesis smaller volumes of a SCR catalytic converter should be analysed. They would be better for the system, because there is a shortage of space and better coats could show same results with a smaller volume. Another theme of the thesis is, if a catalytic converter, which should be backpressure optimized, makes really a lower pressure in the exhaust system. Up to now a 10 inch tall catalytic converter is used and is analysed in this thesis. Also 4, 6 and 8 inch tall catalytic converter are used for the experiments. In this analyses should be real conditions, although the experiments are made at a dynamic engine test station. The real driving cycle is fitted by a program that the engine test station is able to drive this cycle. Also there are analyses with stationary operating points, which experiment with slip and online proportioning. Slip means, that a SCR catalytic converter has more dosed ammonia, which exits unreacted the catalytic converter. The online proportioning begins with an empty catalytic converter, which is dosed with a defined mass. It should discover, if the catalytic converter can manage with defined ammonia mass or not.

The real driving cycle contains a town, an open land and a highway phase. The proportioning is calculated by a control module, which is also used in a car. For the pressure experiments a full-load curve is applied.

At the end of the test cycle the result is that a 10 inch tall catalytic converter is the best. The pressure experiment shows that a backpressure optimized catalytic converter really has a lower pressure than a normal catalytic converter.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1	EIN	ILEI	TUN	NG	4
	1.1	Pro	bler	nstellung	4
	1.2	Zie	lsetz	zung	5
2	LIT	ER	ATU	RSTUDIE	7
	2.1	Sta	ind o	der Technik	7
	2.1.	1	Ge	setzlich limitierte Schadstoffe	8
	2	.1.1.	.1	Kohlenmonoxid	8
	2	.1.1.	2	Kohlenwasserstoffe	8
	2	.1.1.	.3	Stickoxide	9
	2	.1.1.	.4	Partikelmasse (PM)	11
	2.1.	2	Ge	setzlich nicht limitierte Schadstoffe	11
	2	.1.2.	.1	Ammoniak	11
	2	.1.2.	.2	Isocyansäure	12
	2	.1.2.	.3	Schwefelverbindungen	12
	2.1.	3	Ma	ßnahmen zur Emissionsminderung bei Dieselmotoren	12
	2	.1.3	.1	Innermotorischen Maßnahmen	13
	2	.1.3	.2	Abgasnachbehandlungsverfahren	14
	2.2	SC	R-K	atalysator	17
	2.2.	1	Red	duktionsmittel HWL	17
	2	.2.1.	.1	Thermische Zersetzung von Harnstoff	19
	2	.2.1.	2	Folgereaktionen nach der Harnstoffzersetzung	20
	2	.2.1.	.3	Alterungsmechanismen der HWL	22
	2.2.	2	Auf	bau und Struktur vom SCR-Katalysator	23
	2.2.	3	Me	chanismen und chemische Abläufe des SCR-Katalysator	27
	2	.2.3.	.1	Chemische Abläufe	27
	2	.2.3.	2	Mechanismen	29
	2.2.	4	Alte	erung, Deaktivierung und Vergiftung des Katalysator	30
	2.2.	5	Am	moniak-Schlupf	31
	2	.2.5.	.1	Entstehung	31





Inhaltsverzeichnis

	2	.2.5.	2 Maßnahmen zur Schlupfvermeidung	.33
	2.3	Am	moniaksperrkatalysator	34
3	VE	RSU	CHSVORBEREITUNG	.35
	3.1	Ver	suchsaufbau	.35
	3.2	Ver	suchsdurchführuna	.37
	3.3	Ber	echnung der Ammoniakdosierung	.39
4	VF	RSU	ICHE	42
-	• - -	40	7-II Katalyaatar	40
	4.1	10.		.42
	4.1.	.1		.42
	4.1.	.2		.47
	4.1.	.3	Osterreich-Zyklus	.49
	4.1.	.4		.52
	4.2	10.		.52
	4.2	.1	Stationäre Betriebspunkte	.53
	4.2	.2	Druckuntersuchung	.54
	4.3	8 Z	oll Katalysator	.55
	4.3	.1	Stationäre Betriebspunkte	.55
	4.3	.2		.57
	4.3	.3	Osterreich Zyklus	.59
	4.4	6 Z	oll Katalysator	.61
	4.4	.1	Stationäre Betriebspunkte	.61
	4.4	.2	Online Dosierung	.63
	4.4	.3	Osterreich Zyklus	.65
	4.5	4 Z	oll Katalysator	67
	4.5	.1	Stationäre Betriebspunkte	.67
	4.5	.2	Online Dosierung	.69
	4.5	.3	Osterreich Zyklus	.71
5	ER	GEE	BNISSE / DISKUSSION	74
	5.1	Sta	tionäre Betriebspunkte	74
	5.2	Onl	ine Dosierung	79
	5.3	Öst	erreich Zyklus	79
	5.4	Rar	nking der Katalysatorvolumen	83





5.5	Volllastkurve	84
5.6	Resümee	86
6 ZU	ISAMMENFASSUNG	87
7 VE	RZEICHNISSE	90
7.1	Literatur	90
7.2	Abkürzungsverzeichnis	96
7.3	Tabellen	100
7.4	Abbildungen	101
	NG	I



1 Einleitung

Das Auto ist eines der häufigsten Fortbewegungsmittel unserer Zeit. Dabei wird noch immer am meisten der Verbrennungsmotor verwendet. Durch Industrie, Verkehr und Haushalte gelangen Emissionen in die Umwelt, die einen Klimawandel und eine Feinstaubproblematik verursachen können. Nachdem die größten Verursacher schon Maßnahmen zur Reduktion einsetzen müssen, wurden schließlich auch beim Auto Grenzwerte für Emissionen gesetzt. Schließlich werden so viele Fahrzeuge verwendet, dass eine minimale Änderung der Abgasemissionen eines Fahrzeuges in Summe eine große Einsparung bringen kann.

Der Autohersteller hat heute die Aufgabe, dass seine Fahrzeuge diese Grenzwerte unter den festgelegten Prüfungen einhalten können. Ansonsten wird das Fahrzeug nicht zugelassen. Da sich die Technik immer weiter entwickelt und verbessert, werden die Normen immer erneuert und die Grenzwerte erniedrigt.

Heute werden die Autos nach der Euro 6 Abgasnorm entwickelt, die beim Serienauto ab September 2014 in Kraft tritt. Innermotorisch allein können die heutigen Grenzwerte nicht mehr erreicht werden. Es müssen Abgasreinigungssysteme verwendet werden. Dazu braucht es heute immer mehr Bestandteile in der Abgasreinigung um die Grenzwerte zu erreichen. Dieselpartikelfilter, Oxidationskatalysatoren oder Speicherkatalysatoren sind aus den Fahrzeugen gar nicht mehr wegzudenken. Da Stickoxid-Grenzwerte von 80 mg/km mit diesen Maßnahmen noch immer nicht eingehalten werden können, wurde ein weiteres System für die Automobilindustrie entdeckt: der SCR-Katalysator. Dieser Katalysator hat sich schon in der Industrie für deren Abgase bewährt und wird von den Autoherstellern zur Stickoxidminimierung übernommen.

In dieser Arbeit werden nur der SCR-Katalysator und seine Fähigkeit der Stickoxid-Minderung betrachtet.

1.1 Problemstellung

Das Abgasreinigungssystem in Fahrzeugen beansprucht immer mehr Platz aufgrund immer strenger werdender Grenzwerte. Platzmangel ist im Auto allerdings ein altes Problem. Es müssen ständig neue Teile ins Auto eingebaut werden, obwohl eigentlich nicht mehr Raum dafür vorhanden ist. Dabei soll nicht nur eine Verbesserung des Wirkungsgrades weiterhin forciert werden, sondern es stellt sich mit der Zeit die Frage, ob es nicht aufgrund der besseren Beschichtungen möglich wäre, das Volumen währenddessen noch zu reduzieren.

Zusätzlich zu diesem Problem existiert aufgrund des SCR-Katalysators plötzlich ein höherer Gegendruck im Abgassystem. Dieser Gegendruck begrenzt die motorische Leistung und wirkt nachhaltig auf Fahrbarkeit und Verbrauch aus.





1.2 Zielsetzung

Es soll untersucht werden, ob ein Katalysator mit einem kleineren Volumen in ein Fahrzeug eingebaut werden kann. Der Katalysator soll einen akzeptablen Wirkungsgrad erreichen, damit die Stickoxid-Grenzwerte eingehalten werden können. Ziel ist daher eine vergleichbare Stickoxid-Reduktion bei kleinerem Volumen, wobei nur ein Ammoniak-Schlupf wie beim aktuellen Serien-SCR-Katalysator erreicht werden soll.

Neben Volumenvarianten soll ein Gegendruck optimierter Katalysator untersucht werden. Damit soll das Problem des Gegendruckes im Abgassystem gelöst werden. Ziel ist es festzustellen, ob dieser Katalysator wirklich den Gegendruck minimieren kann.





2 Literaturstudie

In diesem Kapitel soll auf die Grundlagen eingegangen werden, die für das Verständnis späterer Versuche notwendig sind. Damit auch alles nachvollziehbar ist, wird zuerst der Stand der Technik bei Dieselkraftfahrzeugen beleuchtet. Erst anschließend werden der SCRund der Ammoniaksperrkatalysator genauer betrachtet.

2.1 Stand der Technik

Bei der Verbrennung eines idealen Motors entsteht, neben Stickstoff und Sauerstoff, ein Abgas mit folgenden Hauptbestandsteilen: Wasserdampf und Kohlendioxid. Das sind alles Produkte, die bei einer vollständigen Verbrennung eines kohlenstoffbasierten Brennstoffes entstehen. Da in einem Motor allerdings keine homogenen Mischungen von Brennstoff und Luft herrschen, kommt es in manchen Bereichen zu einer unvollständigen Verbrennung. Dadurch entstehen unerwünschte Schadstoffe wie Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Ruß. Bei Bereichen, wo eher ein Sauerstoffüberschuss herrscht, wie es gerade bei Dieselmotoren die meiste Zeit der Fall ist, entstehen Stickoxide. Eine genaue Prozentangabe ist schwer zu treffen, da mit der Motorweiterentwicklung die Verbrennung des Diesels immer besser optimiert wird und dadurch sich die Zusammensetzung von Motor zu Motor doch unterscheidet. Die Schadstoffe machen insgesamt gesehen einen geringen Prozentsatz aus. Zur besseren Übersicht wird ein Tortendiagramm abgebildet, damit die Zusammensetzung ungefähr erfasst werden kann. Prozente werden keine angegeben, da nur grob die Zusammensetzung und die Hauptbestandteile dargestellt werden sollen. In Abbildung 1 werden die Zusammensetzung des Abgases und von den Schadstoffen im Rohabgas dargestellt. [1]



Abbildung 1: Zusammensetzung des Abgases und seine Schadstoffe [1]

Es gibt noch andere Komponenten, die bei der Verbrennung entstehen können, wie Sulfate, Ammoniak und viele andere, aber deren Anteil ist sehr gering und werden derzeit nicht durch Richtlinien und Gesetze limitiert. [1]





2.1.1 Gesetzlich limitierte Schadstoffe

2.1.1.1 Kohlenmonoxid

Durch eine unvollständige Verbrennung entsteht unter anderem Kohlenmonoxid. Es ist ein farb- und geruchloses Gas. Dadurch, dass sich CO sehr stark an das Hämoglobin bindet ("325 mal stärker als Sauerstoff" [2]), wird der Sauerstofftransport blockiert. Ab einer bestimmten Konzentration und nach einer gewissen Aussetzungszeit kann es so zur Erstickung kommen (z.B. 3000 ppm *30 min potentiell letal [3]).

Im Dieselmotor kann CO auch im mageren Bereich entstehen. Dabei dissoziiert Kohlendioxid zu Sauerstoff und CO. Ist Sauerstoff stöchiometrisch vorhanden, kann das vorhandene Kohlenmonoxid mit Wasser reagieren.

$$CO+H_2O \leftrightarrow CO_2+H_2$$
 Gleichung 1

Während des Luftüberschuss reagiert CO bei der Expansion auch mit Sauerstoff.

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO_2$$
 Gleichung 2

Je tiefer die Temperatur im Abgas ist, desto langsamer verläuft die Reaktion. Im mageren Betrieb (λ >1) sind die Abgastemperaturen sehr niedrig. Eine zu niedrige Temperatur stoppt die Reaktion und so entsteht Kohlenmonoxid auch bei Sauerstoffüberschuss. [4]

2.1.1.2 Kohlenwasserstoffe

Zu den Kohlenwasserstoffen zählen gesättigte, ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Ketone und Aldehyde. Zur Kohlenwasserstoffbildung im Abgas kommt es, wenn Diesel unvollständig verbrennt. Nicht verbrannte oder teilverbrannte Kohlenwasserstoffe treten in so geringen Konzentrationen auf, dass keine unmittelbare Vergiftungsgefahr besteht. Es kann allerdings zu Reizungen führen. Des Weiteren sind Kohlenwasserstoffe unter anderem an der Smog-Bildung beteiligt. Gesättigte Kohlenwasserstoffe (z.B. Paraffine) sind geruchslos und besitzen zum Teil eine narkotische Wirkung. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (z.B. Olefine und Azetylen) riechen schwach süßlich und können bei Vorhandensein von Stickoxiden bodennahes Ozon bilden. Aromatische Kohlenwasserstoffe haben einen stechenden Geruch und können krebserregend sein. Aldehyde riechen ebenfalls stechend und können zu Reizungen der Schleimhäute führen. [5]

Bei magerem Motorbetrieb können Kohlenwasserstoffe entstehen, wenn die Verbrennungstemperatur unterschritten wird und so die Oxidation frühzeitig zum Erliegen kommt. Gerade an den Motorwänden kann das passieren. Es besteht die Möglichkeit, dass nicht verbrannter Brennstoff so ins Abgas gelangt. Ist die Abgastemperatur hoch genug,





kann er hier noch vollständig zu Kohlendioxid und Wasser reagieren, ansonsten werden Kohlenwasserstoffe am Auspuff emittiert. [4]

2.1.1.3 Stickoxide

Beim Begriff Stickoxide handelt es sich um Verbindungen, die aus Stickstoff und Sauerstoff gebildet werden. Im Autoabgas betrifft es Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Distickstoffmonoxid. In kleinen Konzentrationen treten auch noch N_2O_3 und N_2O_5 auf. [6]

Stickstoffmonoxid ist farb- und geruchlos. In Anwesenheit von Sauerstoff kann es zu Stickstoffdioxid weiterreagieren. Stickstoffdioxid ist ein rotbräunlich, stechend riechendes Gas, das die Schleimhäute reizt [3]. Unter atmosphärischen Bedingungen kann Stickstoffdioxid zu salpetriger Säure oder Salpetersäure reagieren und kann so zum sauren Regen beitragen. [5]

Es gibt verschieden Arten von Stickstoffmonoxiden: das thermische, das prompte und das Brennstoff-Stickstoffmonoxid. [6]

Thermisches Stickstoffmonoxid:

Ab einer Verbrennungstemperatur von ungefähr 1000°C ist es möglich, dass atmosphärischer Stickstoff zu Stickstoffmonoxid oxidiert. Durch diesen Mechanismus emittiert am meisten NO, auch wenn der Brennstoff selbst keinen Stickstoff enthält. Es gibt drei wichtige Elementarreaktionen, wobei Gleichung 5 in brennstoffreichen Zonen auftritt:

$O+N_2 \leftrightarrow NO+N$	Gleichung 3
N+O ₂ ↔NO+O	Gleichung 4
N+OH ↔ NO+H	Gleichung 5

Je höher die Temperatur desto schneller ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Geschwindigkeitsbestimmend ist das Aufbrechen der Dreifachbindung des Stickstoffs. Das thermische NO macht ungefähr 90-95% der NO-Bildung aus.[6] [7]

Promptes Stickstoffmonoxid:

Diese Art von Stickstoffmonoxid entsteht sehr schnell, wodurch auch der Name Promptes Stickstoffmonoxid entstanden ist. Es ist sehr stark abhängig vom Brennstoff/Sauerstoff-Verhältnis und bildet sich an der Flammenfront. Dort kommt es zu sauerstoffarmen Vormischflammen, in denen Kohlenwasserstoffradikale entstehen, welche die Dreifachbindung von N_2 aufspalten können. [5]



N_2 +CH ₂ \leftrightarrow HCN+NH	Gleichung 6
N_2 +CH \leftrightarrow HCN+N	Gleichung 7

Daraus resultieren die Folgereaktionen:

Gleichung 8	$HCN\text{+}H\leftrightarrowH_2\text{+}CN$
Gleichung 9	$CN+CO_2 \leftrightarrow NCO+CO$
Gleichung 10	NCO+O ↔ NO+CO

Bei einer motorischen Verbrennung werden ungefähr 5-10% promptes NO erzeugt. [6] [7]

Brennstoff Stickstoffmonoxid:

Wie der Name schon sagt, entsteht Brennstoff NO aus dem, im Brennstoff enthaltenen, Stickstoff. Er entsteht erst bei Temperaturen von über 800°C und wird durch Folgereaktionen gebildet. Zuerst wird der Stickstoff in Radikale und Cyan-Verbindungen umgewandelt. Anschließend oxidieren diese mit Sauerstoff zu NO. Insgesamt trägt dieses Stickstoffmonoxid wenig zur NO-Emission bei (ungefähr 1%), weil der Stickstoff-Anteil im Brennstoff sehr gering ist. [6] [7]

Stickstoffdioxid:

In der Flammenfront wird durch die Reaktion von NO mit OH- oder Hydroperoxyl-Radikalen Stickstoffdioxid gebildet. Es gibt auch noch weitere Reaktionen, aber diese werden zum größten Teil aus Stickstoff gebildet und finden in einem Motor eher nicht statt. Am wahrscheinlichsten ist noch diese Reaktion:

$$NO+HO_2 \leftrightarrow NO_2+OH$$
 Gleichung 11

Stickstoffdioxid kann nicht nur im Brennraum entstehen, sondern auch im Abgas oder in der Atmosphäre.[7] [8]

Distickstoffoxid:

Die Bildung von Distickstoffoxid (Lachgas) im Auto ist noch nicht vollständig geklärt. Aber es werden diese Reaktionen als wahrscheinlich angenommen:

NO+NH ↔ N ₂ O+H	Gleichung 12
NO+NCO ↔ N ₂ O+CO	Gleichung 13



Distickstoffoxide sind sehr instabil. Sie sind im Abgas nur dann vorhanden, wenn es durch die Umgebung schnell genug abkühlt. Erst seit Katalysatoren im Fahrzeug verwendet werden, ist die Konzentration von Distickstoffoxiden gestiegen, weil mancher Katalysator ihre Bildung begünstigt. [6] [9]

2.1.1.4 Partikelmasse (PM)

Die Definition, was alles unter den Begriff Partikel verstanden wird, wurde von der EPA (Environmental Protection Agency) festgelegt. Partikel sind feste Bestandteile bestehend aus organischen und anorganischen Anteilen. Der organische Teil besitzt ungefähr 95% der Gesamtmasse und besteht in erster Linie aus Ruß- und Kohlenwasserstoffanteilen. Der anorganische Anteil besteht unter anderem aus Phosphor, Schwefel und Additive aus dem Schmieröl. Auch metallischer Abrieb und in der Ansaugluft enthaltene, mineralische und keramische Feststoffe gehören zu den Partikeln. [10]

Rußpartikeln entstehen bei schlechter Durchmischung von Luft und Diesel aufgrund von Sauerstoffmangel. Es tritt dabei thermisches Cracken auf. Anschließend wird immer mehr Wasserstoff abgespalten, bis nur noch Kohlenstoffketten übrig bleiben. Mit Acetylen und weiterer Polymerisation entstehen kohlenstoffhaltige Ketten, die zu Rußteilchen zusammenwachsen. Daran können sich dann organische und anorganische Verbindungen ablagern, die das Teilchen noch größer machen. [11]

2.1.2 Gesetzlich nicht limitierte Schadstoffe

Gesetzlich nicht limitierte Schadstoffe wurden deswegen noch nicht mit Grenzwerten versehen, weil ihr Anteil sehr gering ist und sie zum Teil sowieso zu gesetzlich limitierten Schadstoffe weiterreagieren oder zerfallen. Zum Teil gibt es auch Schadstoffe, die für eine Abgasnachbehandlung genutzt werden können, damit andere Schadstoffe reduziert werden können (z.B. Ammoniak). Zur Vollständigkeit werden sie daher in diesem Kapitel beschrieben.

2.1.2.1 Ammoniak

Ammoniak ist ein stechend riechendes, farbloses Gas. Es hat einen MAK-Wert von 20 ppm (14 g/m³) und einen KZW-Wert von 50 ppm (36 g/m³). Es wirkt reizend auf Schleimhäute und Atemwege. Am wahrscheinlichsten ist das Einatmen, vor allem weil der Siedepunkt bei minus 33,4°C liegt. Schäden am Körper sind hauptsächlich Probleme der Atemwege (Husten, Atemnot etc.) oder Reizungen der Augen. [3] [12]





2.1.2.2 Isocyansäure

Isocyansäure entsteht bei der Thermolyse mit Ammoniak aus Harnstoff. Über 0°C neigt sie zur Polymerisation. Dabei bildet sich ein weißer Feststoff aus Cyanursäure und Cyamelid. Es riecht stechend und kann zu Hautreizung und Blasenbildung führen. [1]

2.1.2.3 Schwefelverbindungen

Im Dieselkraftstoff enthaltender Schwefel reagiert bei Verbrennung des Kraftstoffes zu Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid, Schwefelwasserstoff und Carbonsulfid.

Schwefeldioxid wirkt reizend auf Lebewesen, führt bei Pflanzen zum Absterben und leistet einen Beitrag zum sauren Regen. [1]

2.1.3 Maßnahmen zur Emissionsminderung bei Dieselmotoren

Aufgrund der Umweltauswirkung einiger Schadstoffe beschloss die EU verschiedene Verordnungen zur Regelung einzuführen. Der Stand der Technik bei Fahrzeugen hat sich immer mehr weiterentwickelt und durch Verordnungen werden immer strengere Grenzwerte eingeführt. Derzeit gilt bei Kraftfahrzeugen die Euro-5. Nach der Typprüfung ab 1.Septemper 2014 [13] und nach Erstzulassung ab 1.September 2015 [13] gilt die Euro-6. Eine Übersicht über die Grenzwerte wird in der Tabelle 1 dargestellt.

		Euro-5		Euro-6	
		PI ¹⁾	Cl ²⁾	PI ¹⁾	CI ²⁾
СО	mg/km	1000	500	1000	500
THC	mg/km	100	-	100	-
NMHC	mg/km	68	-	68	-
NO _x	mg/km	60	180	60	80
THC+NO _x	mg/km	-	230	-	170
PM	mg/km	4,5 ³⁾	4,5	4,5	4,5
PN	#/km	-	6,0×10 ¹¹	6,0×10 ^{11 3)}	6,0×10 ¹¹

Tabelle 1: Euro-5 und Euro-6 Grenzwerte [13]

1)Fremdzündungsmotor: Ottomotor (Benziner)

2)Selbstzündungsmotor: Dieselmotor

3) gilt nur bei Fahrzeugen, dessen Fremdzündungsmotor eine Direkteinspritzung hat



12



2.1.3.1 Innermotorischen Maßnahmen

Zu Beginn der Verbrennung herrschen hohe Temperaturen und lange Verweilzeiten. Neben der Reduzierung der Verbrennungstemperatur steckt hier ein Potential zur Minimierung. Zur Reduktion der Verbrennungstemperaturen gibt es verschiedene Möglichkeiten: Einspritzung, Ladeluftkühlung oder Abgasrückführung. Weitere Möglichkeiten sind die optimale Brennraumgestaltung, Variation des Einspritzdruckes, Formung der Ladebewegung und Staffelung der Einspritzung. Diese Varianten beeinflussen stark die Gemischverteilung und Verbrennung. Problematisch ist dabei allerdings, dass der Wirkungsgrad sinken kann und somit der Kraftstoffverbrauch und andere Emissionen ansteigen. Der Hersteller muss bei der Motorentwicklung Kompromisse eingehen. Der Motor sollte einerseits einen guten Wirkungsgrad haben, andererseits weniger Emissionen ausstoßen. [14]

Brennraumgestaltung:

Die Brennraumgestaltung hat einen großen Einfluss auf den Kraftstoffverbrauch und der Emissionsbildung. Heute sind Direkteinspritzer die gängigste Methode, da der Wirkungsgrad aufgrund geringer Wärmeverluste, geringere Strömungswiderstände und einer besseren Durchmischung von Brennstoff und Sauerstoff höher ist. Der Nachteil dadurch ist allerdings die Ausbildung von Temperaturspitzen und somit eine erhöhte Konzentration an Stickoxiden. Ein besseres Durchmischungsverhalten kann anhand des Einsatzes von Vierventiltechnik und einer besseren Einlass- und Kolbengeometrie erreicht werden. Dadurch lassen sich Stickoxide und Partikel reduzieren. [1] [6]

Einspritzung

Gemischbildungsparameter zwischen Diesel und Luft haben einen Einfluss auf die Bildung von Schadstoffen. Mit einem späten Einspritzbeginn kann die Temperatur der Verbrennung erniedrigt und somit Stickoxide minimiert werden. Je später allerdings der Einspritzbeginn ist, desto mehr Ruß und Kohlenwasserstoffe entstehen und desto mehr Kraftstoff wird verbraucht.

Mittlerweile werden Hochdruckeinspritzungssysteme verwendet. Diese können einen Einspritzdruck von bis zu 2000 bar erzeugen. Aufgrund des hohen Druckes wird der Kraftstoff fein zerstäubt und ermöglicht so eine bessere Durchmischung von Diesel und Luft. Es erfolgt eine gestaffelte Einspritzung. Zuerst wird eine geringe Kraftstoffmenge zu Beginn eingespritzt. Dadurch wird die Temperatur angehoben und ermöglicht bei der Haupteinspritzung eine bessere Verbrennung. So können Kohlenwasserstoff-Emissionen begrenzt werden. Beim modernen Common-Rail-Diesel kann der Druck variiert und so Vor-, Haupt- und Nacheinspritzung optimal eingestellt werden. Die Stickoxide nehmen ab, da es durch dieses System geringere Temperaturspitzen gibt.

Die Düse selbst kann durch ihre Geometrie und der Lochanzahl die Kraftstoffverteilung beeinflussen. Der Kraftstoff erhält beim Einspritzen einen Drall. Dadurch kann die



Verbrennung beeinflusst werden. Je größer der Drall, desto weniger Treibstoff wird verbraucht. Stickoxide nehmen allerdings zu. [1] [6]

Abgasrückführung:

Wie der Name schon sagt, wird ein Teil des Abgases wieder der Verbrennung zugeführt. Es gibt zwei Varianten der AGR. Einerseits kann Abgas intern zurückgesaugt werden oder es wird extern teilweise zurückgeleitet. Für eine Temperaturabsenkung kann ein Wärmetauscher genutzt werden. Dadurch kann das Abgas gekühlt werden. Aufgrund der niedrigeren Temperatur kommt es zu einer Auskühlung im Verbrennungsbereich, wodurch weniger Stickoxid entsteht. Nachdem einiges vom Abgas rückgeführt wird, nehmen der Abgasstrom und die Schadstoffemissionen nach dem Motor ab. Die Abgasrückführung ist allerdings limitiert, da mit zunehmender Abgasrückführung mehr CO und Kohlenwasserstoffe entstehen können. [1] [15]

Aufladung und Ladeluftkühlung:

In den heutigen PKWs gibt es einen Abgasturbolader. Dieser nutzt die Abgasenergie um die angesaugte Luft zu verdichten. Dadurch kann der Zylinder mit einer höheren Frischluftmasse gefüllt werden Damit kann mehr Kraftstoff in den Zylinder gebracht werden, wodurch es zur Leistungs- und Drehmomentsteigerung kommt. Allerdings erwärmt sich durch die Verdichtung die Frischluft und erhöht somit wiederum die Verbrennungstemperatur. Deshalb kommt es zu einer erhöhten Stickoxid-Bildung. Mit Hilfe der Ladeluftkühlung soll diesem Effekt entgegen gesteuert werden. Wird nur ein Teil der Luftmassenerhöhung für die Leistungssteigerung verwendet, kann die Temperatur abgesenkt werden und so das Stickoxid gemindert werden. [6]

2.1.3.2 Abgasnachbehandlungsverfahren

In der Abgasnachbehandlung wird versucht die Schadstoffe, soweit der Stand der Technik es ermöglicht, durch Reaktionen in Produkte, die unkritisch sind, umzuwandeln. Da in Fahrzeugen die Verweilzeit des Abgases sehr gering ist, müssen Systeme verwendet werden, die eine schnelle Reaktion ermöglichen. Außerdem gibt es einige Reaktionen, die eine hohe Aktivierungsenergie haben und deshalb gar nicht ablaufen würden. Darum werden in Fahrzeugen häufig katalytische Nachbehandlungsmethoden verwendet.



Oxidationskatalysator:

Der Oxidationskatalysator wandelt CO und Kohlenwasserstoffe in Wasser und Kohlendioxid um. Zusätzlich können organisch lösliche Anteile von Partikeln ebenfalls reagieren und so entfernt werden. Der Katalysator wird bei ungefähr 150°C aktiviert.

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO_2$$
 Gleichung 14
 $C_m H_n + (m + \frac{n}{4})O_2 \leftrightarrow m CO_2 + \frac{n}{2}H_2O$ Gleichung 15

Bei späteren Abgasnachbehandlungen wird Stickstoffdioxid benötigt. Die Stickoxide enthalten allerdings nur 5-10% davon. Der Oxidationskatalysator und der DPF bilden Stickstoffdioxid, um diesen Prozentsatz für den SCR-Katalysator auf 50% zu erhöhen.

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow NO_2$$
 Gleichung 16

Damit Stickoxid genügend umgesetzt wird, wird eine hohe Edelmetallbeladung im Katalysator benötigt. Häufig wird ein mit Platin beschichteter Zeolith verwendet. [16]

DeNOx-Katalysator:

NOx-Speicherkatalysator:

In diesem Katalysator wird, während dem mageren Betrieb Stickoxid in Form von Nitraten gespeichert. Stickstoffdioxid reagiert zu Nitrat und wird an den Speichermaterialien gespeichert, indem es daran reversibel gebunden ist. Als Speicherkomponenten kommen Alkali- und Erdalkalimetalle vor. Ziemlich häufig wird Barium verwendet, weshalb auch Barium zur Erläuterung der Reaktion verwendet wird. Das Barium liegt dabei im Speicherkatalysator als Bariumoxid bzw. –Carbonat vor. [16] [17]

$$2 \operatorname{NO}_2 + \frac{1}{2} \operatorname{O}_2 + \operatorname{BaO} \leftrightarrow \operatorname{Ba(NO}_3)_2$$
 Gleichung 17

Wenn die Speicherkapazität ausgeschöpft ist, beginnt die Regeneration. Es wird auf fetten Betrieb umgestellt und die Nitrate werden mit Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff reduziert. Als Beispiele sollen Gleichung 18 und Gleichung 19 dienen. [16] [18]

$$Ba(NO_3)_2 + 3 CO \leftrightarrow BaCO_3 + 2 NO + 2 CO_2 \qquad \qquad \text{Gleichung 18}$$

$$2 NO + 2 CO \leftrightarrow N_2 + 2 CO_2 \qquad \qquad \text{Gleichung 19}$$

SCR-Katalysator:





Auf diese Abgasnachbehandlung wird erst im Kapitel 2.2 näher eingegangen.

NSCR-Technologie:

Bei diesem Katalysator werden die Stickoxide mit Hilfe von Kohlenwasserstoffen reduziert. Die Kohlenwasserstoffe werden hierfür aus dem Kraftstoff gewonnen. Dazu wird Kraftstoff ins Abgas eingedüst oder durch eine Nacheinspritzung während des Expansionshubes direkt in den Zylinder eingebracht. Da Kohlenwasserstoffe allerdings mit dem Restsauerstoff im Abgas bevorzugt reagieren, müsste genügend Kraftstoff zugeführt werden. Die Umsätze des Katalysators sind allerdings so gering, dass auf den Kraftstoffmehrverbrauch lieber verzichtet wird und dieses System sich nicht durchgesetzt hat. [16] [19]

Ammoniaksperrkatalysator:

Auf diese Abgasnachbehandlung wird erst im Kapitel 2.3 näher eingegangen.

Dieselpartikelfilter (DPF):

Continuous Regenerating Trap:

Der Name dafür kommt dadurch, dass Ruß hier kontinuierlich verbrannt wird. Dazu reagiert generiertes Stickstoffdioxid aus dem Oxidationskatalysator mit im Filter gespeichertem Kohlenstoff (Ruß).

$$2 \text{ NO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2 \text{ NO} + \text{CO}_2 \qquad \qquad \text{Gleichung 20}$$

$$\text{NO}_2 + \text{C} \leftrightarrow \text{NO} + \text{CO} \qquad \qquad \text{Gleichung 21}$$

Ein Problem ist die Schmierölasche. Sie kann die Poren des Filters verkleben. Dadurch kann der Abgasgegendruck steigen und der Kraftstoffverbrauch wird erhöht. Durch konstante Rußoxidation können Temperaturspitzen vermieden werden und so die Lebensdauer des Filters erhöht werden. Bei PKWs besteht das Problem, dass sehr viele in einem eher niedrigen Lastbereich fahren, da ein Großteil in der Stadt unterwegs ist. Hier können dann die benötigten Temperaturen nicht erreicht werden. Daher wird er bei PKWs eher nicht verwendet. [16] [20] [21]

Rußabbrennfilter:

Ruß kann mittels Filter aufgefangen werden. Beim DPF besteht der Filter aus Keramik (Monolithen). Die Kanäle werden im Filter wechselseitig geschlossen. Dadurch muss das Abgas durch die porösen Wände und der Ruß bleibt an den Wänden zurück. Je größer die Beladung ist, desto größer wird der Filterwiderstand, wodurch eine bessere Filterleistung sichergestellt wird. Allerdings nimmt der Abgasgegendruck immer mehr zu, wodurch ab einen bestimmten Druck die Regeneration des Filters eingeleitet wird. Der Dieselruß





verbrennt erst bei einer Temperatur von ungefähr 550°C. Alternativ zu Keramikfilter können auch Filter aus Keramikfasern oder Metallträger verwendet werden. [16] [17] [22]

2.2 SCR-Katalysator

2.2.1 Reduktionsmittel HWL

Eine Harnstoffwasserlösung besteht aus 32,5% Harnstoff und wird unter dem Namen "AdBlue" vertrieben. Vertreter der Mineralölindustrie, der Fahrzeugindustrie, sowie der chemischen Industrie und der Zulieferer haben am 15.11.2001 ein eingetragenes Warenzeichen geschaffen. [23] Die Qualitätsanforderungen werden mit Hilfe der DIN 7007 und ISO 22241 bestimmt. [19]

Eine HWL ist farblos und besitzt einen leicht stechenden Geruch. Sie wird als nicht gefährlich eingestuft, weshalb sie in Fahrzeugen verwendet werden kann. Durch Erhitzen kann Ammoniak entstehen, welcher als gefährlich eingestuft wird. [24] Harnstoff selbst stellt aber laut EU-Chemikalien-Richtlinie 67/548/EWG keine Gefahr für Mensch oder Umwelt dar. [19]

Neben Harnstoff besteht der restliche Anteil der Harnstoffwasserlösung aus demineralisiertem Wasser. [19] Demineralisiertes Wasser wird deswegen verwendet, weil Mineralien und andere Spurenelemente im Wasser die Qualität der HWL beeinflussen könnten. Der Nachteil des hohen Wasseranteils ist, dass eigentlich hauptsächlich Wasser transportiert wird und der Tank deswegen ein größeres Volumen benötigt als wenn die gleiche Reaktionsmenge Ammoniak verwendet werden würde. Ammoniak kann allerdings wegen seiner Gefährlichkeit nicht genutzt werden. Zur Übersicht wird in Tabelle 2 das technische Merkblatt abgebildet:



Prüfmerkmal	Einheit	Spezifikation	Prüfmethode
Harnstoffgehalt	Gew%	31,8-33,2	ISO 22241-2 Annex C
Dichte bei 20°C	g/cm³	1,0870-1,0930	DIN EN ISO 12185
pН	-	9,0-9,5	-
Biuret	Gew%	0,3 max.	ISO 22241-2 Annex E
Aldehyde	mg/kg	5 max.	ISO 22241-2 Annex F
Unlösliches	mg/kg	20 max.	ISO 22241-2 Annex G
Phosphat	mg/kg	0,5 max.	ISO 22241-2 Annex H
Kalzium	mg/kg	0,5 max.	ISO 22241-2 Annex I
Eisen	mg/kg	0,5 max.	ISO 22241-2 Annex I
Kupfer	mg/kg	0,2 max.	ISO 22241-2 Annex I
Zink	mg/kg	0,2 max.	ISO 22241-2 Annex I
Chrom	mg/kg	0,2 max.	ISO 22241-2 Annex I
Nickel	mg/kg	0,2 max.	ISO 22241-2 Annex I
Magnesium	mg/kg	0,5 max.	ISO 22241-2 Annex I
Aluminium	mg/kg	0,5 max.	ISO 22241-2 Annex I
Natrium	mg/kg	0,5 max.	ISO 22241-2 Annex I
Kalium	mg/kg	0.5 max.	ISO 22241-2 Annex I

Tabelle 2: Lieferspezifikationen aus dem technischen Merkblatt von AdBlue [25]

Der geringe Harnstoff-Anteil lässt sich mit dem Eutektikum, wie in Abbildung 2 ersichtlich, erklären. Dort ist der tiefste Punkt, bei dem das Gemisch zu erstarren beginnt. Deshalb wird auch dieser Punkt für die AdBlue-Mischung verwendet, damit die Mischung so spät wie möglich gefriert.





Abbildung 2: Schmelzdiagramm einer Harnstoffwasserlösung [16]

HWL sollte nur in aus legierten Stählen oder aus ausgewählten Polymeren bestehenden Behältern gelagert werden, da z.B. unlegierte Stähle, Zink legierte Stähle und Kupfer gegenüber der HWL nicht beständig sind. [26]

Die Herstellung von Harnstoff erfolgt in geschlossenen Behältern mittels erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur, indem Kohlendioxid mit Ammoniak als Zwischenstufe zu Ammoniumcarbamat und anschließend zu Harnstoff reagiert.

$$2 \text{ NH}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2 \text{NCOONH}_4 \leftrightarrow \text{H}_2 \text{N-CO-NH}_2 + \text{H}_2 \text{O} \qquad \text{Gleichung 22}$$

[19] [27]

2.2.1.1 Thermische Zersetzung von Harnstoff

Durch Zuführung von thermischer Energie zersetzt sich Harnstoff in Ammoniak und Isocyansäure wie in Gleichung 23. Dieser Reaktionsschritt wird als Thermolyse bezeichnet. Die Zersetzung kann schon im festen Zustand bei ungefähr 80°C auftreten. [28] Bei 132,7°C beginnt Harnstoff zu schmelzen. [29] Die Zersetzung im flüssigen Zustand tritt dann erst bei ungefähr 152°C auf. [30]





 $H_2N-CO-NH_2 \leftrightarrow NH_3+HNCO$ Gleichung 23

Isocyansäure reagiert mit Wasser weiter zu Ammoniak und Kohlendioxid.

$$HNCO+H_2O \leftrightarrow NH_3+CO_2$$
 Gleichung 24

[29] Der Schmelzpunkt von der farblosen und übel riechenden Isocyansäure beträgt minus 86°C. Sie ist ziemlich instabil und neigt unter anderem ab 0°C zur Polymerisation. [29] Harnstoff reagiert also nicht nur wie in Gleichung 23 und Gleichung 24 optimal zu Ammoniak, sondern es können auch unerwünschte Reaktionen ablaufen. [19]

2.2.1.2 Folgereaktionen nach der Harnstoffzersetzung

Isocyansäure bleibt nur für kurze Zeit stabil, wenn es z.B. auf heißen Wasserdampf (bis zu 700-1000°C) trifft. [16] So ist es möglich, dass bei genügend hohen Temperaturen die Säure weiterreagiert und sich nicht zersetzt. Sie reagiert dabei mit Harnstoff ab 100°C zu Biuret. Erwünscht ist nach den Folgereaktionen nur Ammoniak, da das die Stickoxide am besten reduziert. [29]

$$H_2N-CO-NH_2+HNCO \leftrightarrow H_2N-CO-NH-CO-NH_2$$
 Gleichung 25

[31] Biuret besteht aus farblosen, hygroskopischen Kristallen und schmilzt bei 193°C. [29] Oberhalb des Schmelzpunktes zerfällt es wieder in Harnstoff und Ammoniak. Zwischen 175 und 190°C reagiert Biuret mit Isocyansäure weiter zu Cyanursäure oder zu Ammelid. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind allerdings sehr gering.

$$H_2N-CO-NH-CO-NH_2+HNCO \leftrightarrow (HNCO)_3+NH_3$$
 Gleichung 26

$$H_2N-CO-NH-CO-NH_2+HNCO \leftrightarrow C_3H_4N_4O_2+H_2O$$
 Gleichung 27

Auch bei der Biuret-Zersetzung tritt Ammelid auf:

$$2 H_2N-CO-NH-CO-NH_2 \leftrightarrow C_3H_4N_4O_2+HNCO+NH_3+H_2O$$
 Gleichung 28

Ammelin wird erst ab einer Temperatur von 225°C gebildet:

$$2 H_2 N-CO-NH-CO-NH_2 \leftrightarrow C_3 N_5 H_5 O+HNCO+2 H_2 O \qquad \text{Gleichung 29}$$

[30] Statt Ammelin kann auch Triuret entstehen. Es wird nur aus einer dünnen Schicht bei der Harnstoffzersetzung in einem engen Temperaturbereich bei Temperaturen um die 123°C gebildet.



$$H_2N-CO-NH-CO-NH_2+HNCO \leftrightarrow (NH_2)_2(CO)_3(NH)_2$$
 Gleichung 30

Die Isocyansäure kann selber bei 130-150°C zu Cyamelid polymerisieren.

$$n HNCO \leftrightarrow (HNCO)_n$$
 Gleichung 31

[31] Cyamelid ist kettenförmig und sehr stabil. [32] Es löst sich gut in Schwefelsäure und eher schlecht in organischen Medien. [33] Cyanursäure wird aus drei Isocyansäuren ab 193°C gebildet und erreicht ein Maximum bei 250°C. Dieses Reaktionsprodukt ist in Wasser wenig löslich und hat einen Schmelzpunkt zwischen 320°C und 330°C.

Ab 325°C können Feststoffe wie Ammelid, Ammelin und Melamin entstehen. Bei niedrigeren Temperaturen werden diese aus Harnstoff oder Biuret gebildet. Allerdings gibt es bei so hohen Temperaturen kein Harnstoff und Biuret mehr. Die Feststoffe entstehen daher über andere Reaktionen:

$$C_3H_4N_4O_2+NH_3 \leftrightarrow C_3H_5N_5O+H_2O$$
 Gleichung 33

$$C_3H_5N_5O+NH_3 \leftrightarrow C_3H_6N_6+H_2O$$
 Gleichung 34

[31] Die Reaktion in Gleichung 34 kann nur bei hohen Temperaturen oder Drücken stattfinden. [34] Eine andere Möglichkeit, dass Melamin entstehen kann, ist über die Isocyansäure.

 $HNCO+NH_3 \leftrightarrow H_2NCN+H_2O$ Gleichung 35

$$3 H_2 NCN \leftrightarrow C_3 H_6 N_6$$
 Gleichung 36

[31] [35] Der weiße geruchlose Feststoff Melamin beginnt schon bei 280°C zu sublimieren, indem Ammoniak abgespalten wird. Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 350°C. Formaldehyd reagiert mit Melamin zu Aminoplasten. Diese werden gerne bei Kunststoffen eingesetzt, damit diese mehr aushalten. [36] [37]

Am wichtigsten für die Folgeprodukte ist die Isocyansäure. In der Abbildung 3 werden die gesamten Folgeprodukte ausgehend von Harnstoff über die Isocyansäure noch einmal übersichtshalber dargestellt. [16] [19]





Abbildung 3: Schematische Darstellung der Folgeprodukte von Harnstoff [19]

2.2.1.3 Alterungsmechanismen der HWL

In der Werkstoffkunde wird Alterung als mit der Zeit zunehmenden irreversiblen Veränderungen der Struktur und Eigenschaften von Materialien durch Gebrauch und Lagerungen beschrieben. [38]

Die Einhaltung der Qualitätsanforderungen ist eine Voraussetzung für Beständigkeit und Funktionalität der Komponenten in der Abgasnachbehandlung. Für den Prozess der



Harnstoffzersetzung sind Alkalität und Biuret-Gehalt ein wichtiger Indikator. Diese Parameter müssen wegen der thermischen Einflussnahme genormt werden. Unlösliche Bestandteile und Metalle können das Dosiersystem schädigen. Anorganische Substanzen können unter anderem zu einer Verstopfung oder irreversiblen Vergiftung des Katalysators führen. Alterung der HWL selber kann während des Transportes, allerdings auch im Fahrzeug entstehen. Es gibt verschiedene Parameter, die eine Alterung anzeigen können. In den Normen gibt es Grenzwerte für die Parameter, damit die HWL eine gleichbleibende Qualität hat. Weicht die HWL nun mit der Zeit von diesen Parametern ab, dann sind dafür Alterungserscheinungen verantwortlich.

Die wichtigsten Alterungsparameter:

- die Veränderung des Harnstoffgehaltes
- Erhöhung des Ammoniakgehaltes auf über 0,01%
- Erhöhung des Biuretgehaltes auf über 0,02%
- Erhöhung der unlöslichen Bestandteile auf über 9,5%

Bei der Herstellung von HWL wird die Harnstoffschmelze mit demineralisiertem Wasser gemischt. Die Lagerung der HWL in Gebinden aus nicht zugelassenen Werkstoffen kann zu erheblichen Einbußen der Qualität führen. Zink und Kupfer beschichtete Behälter neigen durch die HWL zu einer Auflösung. Dabei besteht nicht nur die Gefahr, dass die Flüssigkeit irgendwann austritt, sondern auch die Qualität abnimmt. Verunreinigungen mit Alkali-, Erdalkalielementen und Metallen können zu mechanischen Blockierungen, irreversibler Adsorption und Sinterung der Aktivzentren der Katalysatoren führen und somit den Katalysator deaktivieren. Im Behälter sollte die HWL vor Mikroorganismen geschützt werden, da diese mit den Enzym Urease Harnstoff aufspalten können.

Bei der Reinigung der Gebinde sollte auf phosphorhaltige Reinigungsmittel verzichtet werden, da diese zu einer Qualitätsminderung der HWL beim erneuten Befüllen führen.

Damit bei der Lagerung der Trockenharnstoff durch Feuchtigkeit nicht verklumpt, werden in der Industrie Aldehyde als Antibackmittel verwendet. Reste davon, in der HWL enthalten, können im Dieselabgas zu unerwünschten Produkten führen und werden daher streng nach ISO 22241 reglementiert.

Hohe Temperaturen (über 30°C) können bei der Lagerung dazu führen, dass sich Harnstoff zersetzt und die Zersetzungsprodukte Ammoniak und Biuret entstehen. Das Entweichen des Wassers führt bei diesen Temperaturen zu übereutektischen Mischungsverhältnissen. [19]

2.2.2 Aufbau und Struktur vom SCR-Katalysator

Ein Katalysator besteht immer aus drei Schichten. Zuerst wird ein Grundgerüst, häufig aus Keramik oder aus Metall bestehend, geformt, das aus rechteckigen Kanälen zusammengesetzt ist. Dieses Gerüst wird mit einem Washcoat beschichtet. Der Washcoat



dient der Oberflächenvergrößerung aufgrund seiner Eigenschaft Poren zu bilden. Der Aufbau ist in Abbildung 4 dargestellt.



Abbildung 4: Aufbau eines Katalysators [39]

Gerade im Automobil-Bereich werden heute als SCR-Katalysatoren Zeoltihe verwendet. Zeolithe sind kristallisierte, hydratisierte Alumosilikate, die beim Erhitzen Wasserdampf ohne Änderung ihrer Struktur abgeben können. [40] Die folgende empirische Summenformel beschreibt die chemische Zusammensetzung dieser Stoffklasse:

$$M_{x/n}^{n+} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] * w H_2 0 \quad (y \ge 2x)$$

Das primäre Strukturelement, wie in Abbildung 5 dargestellt, besteht aus AlO₄- und SiO₄-Tetraeder, die über die vier Sauerstoffatome miteinander verknüpft werden. Dadurch entstehen sekundäre und tertiäre Strukturelemente, wie in Abbildung 6 und Abbildung 7 ersichtlich. Aus diesem Grund werden Zeolithe auch zu den Gerüstsilikaten gezählt. Käfige, Hohlräume und Mikroporen entstehen aufgrund der Zeolith-Struktur und dienen als aktive Oberfläche beim Katalysator. Deswegen ist dieser Werkstoff auch für die katalytische Reduktion sehr gut geeignet. [41]







Abbildung 5: Primäres Strukturelement eines Zeolithen [42]



Abbildung 6: Sekundäre Strukturelemente eines Zeolithen [45]



Abbildung 7: Tertiäre Strukturelemente, die sich zu komplexeren Formen zusammenschließen [44]





Je mehr Aluminium und je weniger Silizium ein Zeolith enthält, desto dichter ist die negative Ladung und desto polarer ist seine innere Oberfläche. Die Grenze ob ein Zeolith eher hydrophob oder hydrophil ist, liegt bei einem Si/Al-Verhältnis von 10. Je mehr Aluminium enthalten ist, desto hydrophiler ist der Zeolith. Neben verschiedenen Parameter (wie Temperatur, pH, Druck) werden die Porengröße und die Struktur im Wesentlichen von dem Si/Al-Verhältnis bestimmt. Aus diesem Grund beeinflusst das Verhältnis sehr stark den katalytischen Charakter.

Die Brønsted-Azidität wird ebenfalls durch das Si/Al-Verhältnis beeinflusst. Je größer der Aluminium-Anteil, desto größer ist die Anzahl an Brønsted-Zentren. Wenn der Al-Gehalt sinkt, dann nehmen die Säuregruppen ab, gleichzeitig steigt aber deren Säurestärke. Durch eine Überlagerung dieser beiden gegenläufigen Effekte kann somit eine maximale Azidität erreicht werden. [45] [46] Die Brønsted-Zentren wirken vor allem bei niedrigen Temperaturen und die Lewis-Zentren bei hohen Temperaturen. [47]

Die einzelnen Arten der Zeolithe unterscheiden sich an der Geometrie ihrer Hohlräume. Die Eingänge der Hohlräume werden durch 6-, 8-, 10- und 12-Ringen (eng-, mittel- und weitporig) gebildet. Einige Zeolithe zeigen einen gleichmäßigen Strukturaufbau mit linearen oder zickzackförmig verlaufenden Kanälen (z.B. ZSM-5) und wieder andere haben nach der Porenöffnung große Hohlräume (z.B. Y- und A-Zeolithe). [45] [46]

Mithilfe einer isomorphen Substitution der Tetraeder-Atome im Zeolithgitter kann der Zeolith verändert werden. Für die Substitution ist eine Voraussetzung, dass die neuen Ionen mit dem Sauerstoff eine Koordinationszahl von vier eingehen und einen ähnlichen Ionenradius aufweisen. Anstelle von Al³⁺ können z.B. B, Fe, Cr, Sb, As oder Ga eingebaut werden. Si⁴⁺ kann z.B. durch Ge, Ti, Zr oder Hf ersetzt werden. [46] Wichtige Vertreter sind unter anderem Borosilicate, Alumophosphate und Silicoalumophosphate (SAPO).

Wichtige Eigenschaften von Zeolithe sind:

- Wasser kann reversibel entfernt werden
- Austausch von Kationen ist möglich
- Adsorption von Molekülen der passenden Größe in den Hohlräumen (Molekularsieb)
- hohe thermische Stabilität der Raumnetzstrukturen [48]

Faktoren, die die Aktivität und Dauerbeständigkeit beeinflussen, sind die verschiedenen Ladungen von Kupfer-Ionen und die mikroporöse Struktur, die eine gute Verteilung der aktiven Kupfer-Spezies ermöglicht. Unter realen Bedingungen wird die geplante Aktivität des Katalysators nicht erreicht, da Faktoren z.B. wie eine hohe Sauerstoffkonzentration, eine hohe Raumgeschwindigkeit und deaktivierende Einflüsse von Wasser und Schwefeldioxid eine Rolle spielen. [49]



2.2.3 Mechanismen und chemische Abläufe des SCR-Katalysator

2.2.3.1 Chemische Abläufe

Die Reaktionsmechanismen sind unter anderem von der Temperatur und Abgaszusammensetzung abhängig. Die Umsetzung von Stickoxiden in der Gegenwart von Sauerstoff findet in einem Temperaturfenster von 250°C bis 450°C statt. [50]

$$4 \text{ NO+4 NH}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow 4 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{O} \qquad \qquad \text{Gleichung 37}$$

$$2 \text{ NO}_2 + 4 \text{ NH}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow 3 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \qquad \qquad \text{Gleichung 38}$$

Die Gleichung 38 läuft relativ langsam ab und hat daher kaum Anteil an der Umsetzung. Die Gleichung 37 leistet einen großen Anteil an der Umsetzung und wird auch "Standard-SCR-Gleichung" genannt. In den nachfolgenden Reaktionen werden Stickoxide ohne die Anwesenheit von Sauerstoff umgesetzt. [51]

$$\begin{array}{ll} 6 \ \text{NO} + 4 \ \text{NH}_3 \leftrightarrow 5 \ \text{N}_2 + 6 \ \text{H}_2 \text{O} & \text{Gleichung 39} \\ \\ 2 \ \text{NO} + 2 \ \text{NO}_2 + 4 \ \text{NH}_3 \leftrightarrow 4 \ \text{N}_2 + 6 \ \text{H}_2 \text{O} & \text{Gleichung 40} \\ \\ 6 \ \text{NO}_2 + 8 \ \text{NH}_3 \leftrightarrow 7 \ \text{N}_2 + 12 \ \text{H}_2 \text{O} & \text{Gleichung 41} \end{array}$$

Mit der Angleichung des NO/Stickstoffdioxid-Verhältnis läuft die Reaktion von Gleichung 40 um einen Faktor von 4 bis 10 schneller ab als Gleichung 37. Die Gleichung 40 wird deshalb auch als "Fast-SCR-Gleichung" bezeichnet. [52] Steigt der Anteil von Stickstoffdioxid über 50% kommt es allerdings zu einer Umsatzabnahme, da das restliche Stickstoffdioxid wie in Gleichung 41 reagiert und diese Reaktion sehr langsam abläuft. Darüber hinaus wird für die Reaktion mehr Ammoniak benötigt und deshalb steigt der Reduktionsmittelverbrauch (HWL) an.

Am Oxidationskatalysator und DPF kann Stickoxid zu Stickstoffdioxid oxidiert, damit das NO/Stickstoffdioxid-Verhältnis auf 50:50 erhöht werden kann. Der DPF ist hierbei nötig, da nur wenig Stickstoffdioxid bei der Verbrennung im Motor entsteht. [53]

$$2 \text{ NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{ NO}_2$$
 Gleichung 42

Bei Temperaturen unter 200°C beeinflussen Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid die Stickstoffdioxid-Bildung, weil sie mit Stickstoffdioxid reagieren und daher die Gesamtkonzentration von Stickstoffdioxid reduzieren können. [52] [54]

$$NO_2+CO \leftrightarrow CO_2+NO$$
 Gleichung 43

Für Kohlenwasserstoffe wird stellvertretend eine Methylengruppe verwendet: [19]



Ammoniak kann bei Temperaturen unter 200°C mit Stickstoffdioxid Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat bilden. Ammoniumnitrit reagiert anschließend weiter zu Ammoniumnitrat. [52] [55]

$$2 \text{ NO}+4 \text{ H}_2\text{O}+2 \text{ NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_2$$
 Gleichung 45

$$NH_4NO_2+NO_2 \leftrightarrow NH_4NO_3+NO$$
 Gleichung 46

Ein irreversibler Zerfall von Ammoniumnitrit ist bei Temperaturen von mehr als 70°C möglich.

$$NH_4NO_2 \leftrightarrow N_2 + 2H_2O$$
 Gleichung 47

[55] Bei 180°C reagiert Ammoniak nicht mehr zu Ammoniumnitrit, sondern nur zu Ammoniumnitrat, Stickstoff und Wasser.

$$2 \text{ NH}_3 + 2 \text{ NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$
 Gleichung 48

[52] Das gebildete Ammoniumnitrat kann sich reversibel an den Katalysatorwänden ablagern und führt zu einer zeitweiligen Deaktivierung des Katalysators in diesem Bereich. Ab Temperaturen von 200°C zerfällt es dann und bildet dabei unerwünschtes Distickstoffoxid.

$$NH_4NO_3 \leftrightarrow N_2O+2H_2O$$
 Gleichung 49

[55] Erfolgt die Erhitzung des Abgases allerdings sehr langsam, dann läuft der Zerfall anders ab und es kann Salpetersäure entstehen, welches zu Stickstoffdioxid reagiert, das vermieden werden soll. [56]

$$NH_4NO_3 \leftrightarrow HNO_3 + NH_3$$
 Gleichung 50

$$4 \text{HNO}_3 \leftrightarrow 4 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O} + \text{O}_2$$
 Gleichung 51

Neben den erwünschten Reaktionen im Katalysator kann es auch zu unerwünschten Verbrauch von Ammoniak kommen:

4 NH ₃ +3 O ₂ ↔ 2 N ₂ +6 H ₂ O	Gleichung 52
$2 \operatorname{NH}_3 + 2 \operatorname{O}_2 \leftrightarrow \operatorname{N}_2 \operatorname{O} + 3 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$	Gleichung 53
$4 \text{ NH}_3 + 5 \text{ O}_2 \leftrightarrow 4 \text{ NO} + 6 \text{ H}_2 \text{ O}$	Gleichung 54
4 NH_3 +7 O ₂ ↔ 4 NO_2 +6 H ₂ O	Gleichung 55



[57] Gerade die drei letzten Reaktionen sind besonders kritisch, da hierbei Reaktionsprodukte entstehen, die eigentlich reduziert werden sollten. Gerade Distickstoffoxid ist sehr kritisch, da es ein sehr reaktives Treibhausgas ist. [19]

Es gibt noch weitere Möglichkeiten wie Distickstoffoxid entstehen kann:

$2 \operatorname{NH}_3 + 2 \operatorname{NO}_2 \leftrightarrow \operatorname{N}_2 \operatorname{O} + \operatorname{N}_2 + 3 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$	Gleichung 56
$3\mathrm{NH_3}\text{+}2\mathrm{NO_2}\leftrightarrow4.5\mathrm{N_2O}\text{+}3.5\mathrm{H_2O}$	Gleichung 57
4 NH ₃ +4 NO ₂ +O ₂ ↔ 4 N ₂ O+6 H ₂ O	Gleichung 58
4 NH ₃ +4 NO+3 O ₂ ↔ 4 N ₂ O+6 H ₂ O	Gleichung 59

Wobei Gleichung 58 und Gleichung 59 für die Bildung von Lachgas im Autoabgas eher ausgeschlossen sind. [58] [59] [60]

2.2.3.2 Mechanismen

Derzeit sind folgende Mechanismen bekannt:

Zuerst wird das Ammoniak an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Dabei kann Ammoniak sowohl an Lewis- als auch Brønsted-Zentren adsorbiert werden, wobei an Brønsted-Zentren NH_4^{+} -Spezies ausgebildet werden und an Lewis-Zentren das Ammoniak koordinativ gebunden ist, das heißt, dass ein Molekül einen Teil seiner Elektronen für die Bindung mit einem anderen Molekül teilt, wobei der Stickstoff im Ammoniak als Donator agiert. Am thermisch stabilsten sind dabei die an Lewis-Zentren koordinativ gebundenen Ammoniak-Moleküle. [61] [62]

Das adsorbierte Ammoniak reagiert mit dem an der Katalysatoroberfläche adsorbierten Stickstoffdioxid entsprechend dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus zu Stickstoff und Wasser. [63] Stickstoffmonoxid reagiert mit dem Ammoniak, das an Brønsted-Zentren adsorbiert ist, mithilfe des Rideal-Eley-Mechanismus, wobei der Katalysator zum Schluss mit Sauerstoff wieder zurück oxidiert. Eine kurze Erklärung der Mechanismen, damit der Unterschied deutlich wird: [64] [65]

Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus: Zuerst werden die beiden Edukte (Ammoniak und Stickoxid) adsorbiert. Anschließend diffundieren sie auf der Katalysatoroberfläche und reagieren gemeinsam zu einem Produkt (Stickstoff und Wasser). Danach desorbiert das Produkt.

Rideal-Eley-Mechanismus: Das Edukt (Ammoniak) wird an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Daraufhin reagiert es mit einem Edukt (Stickoxid) aus der Gasphase zu einem Produkt (Stickstoff und Wasser). Abschließend wird dieses Produkt desorbiert.





Nach Inbetriebnahme des Katalysators können Alterungserscheinungen auftreten, die mit der Zeit immer weiter fortschreiten und so früher oder später zu einem notwendigen Wechsel des Katalysators führen. Zur Alterung tragen viele Faktoren bei. Es kann zu Ablagerungen, zur Deaktivierung von aktiven Zentren und zur Vergiftung des Katalysators kommen.

Ablagerungen bestehen hauptsächlich aus Harnstoff und Cyanursäure, die aus der Isocyansäure entstanden sind. Daneben treten noch Biuret, Ammelid und Ammelin auf. Der Rest besteht aus unlöslichen Harnstofffolgeprodukten und Verunreinigungen. Etwa 30% der Ablagerungen zersetzen sich bei 140-270°C, wobei angenommen wird, dass es sich hier um Harnstoff und Biuret handelt, da sich diese in diesem Temperaturbereich zersetzen. 60% zersetzen sich etwa bei 270-420°C und bestehen zum Großteil aus Cyanursäure. Geringe Teile des Ammelin und Ammelid zersetzen sich erst bei höheren Temperaturen als 420°C. Ab 700°C bleiben in etwa nur mehr 4% der Ablagerungen übrig, die aus hochmolekularen Stoffen (Moleküle bestehend aus über 100000 Atomen) und anorganischem Material bestehen. [19]

Einige Bestandteile, wie Additive und Verunreinigungen im Dieselkraftstoff können Vergiftungen im Katalysator auslösen. Additive werden dem Diesel beigemischt, um Eigenschaften wie Fließverhalten, Korrosionsbeständigkeit und Entschäumung zu verbessern. Ein Additiv besteht z.B. aus Cerium und soll als Regenerationsadditiv für DPF wirken. [66] Schwefel kommt im Kraftstoff selber vor und ist schon im Erdöl vorhanden. Durch moderne Methoden ist der Schwefel-Gehalt mittlerweile auf 5 ppm gesunken. [67] Im Schmieröl-Additiv können wiederum für den Katalysator schädliche Bestandteile wie Zink, Schwefel, Phosphor, Calcium und Magnesium enthalten sein. [68] Alkalimetalle gelangen heute allerdings eher durch Biodiesel oder auch durch AdBlue ins Abgas. [25] Deswegen ist die Qualität von AdBlue streng festgelegt und schreibt auch vor, wie viel Kalium, Natrium etc. enthalten sein darf. Der Katalysator verträgt keinen Phosphor, Zink oder Schwefel. Diese können als Oxide auf einem gealterten Katalysator nachgewiesen werden. Sie liegen als Phosphorpentoxid, ZnO und Schwefeltrioxid vor. [68] Phosphate blockieren die Poren, wodurch Ammoniak nicht mehr aufgenommen werden kann und sind chemisch sehr stabil. [69]

Sulfate führen zu einer thermisch reversiblen Deaktivierung des Katalysators. Das heißt ab einer Temperatur von 350-770°C, der breite Temperaturunterschied entsteht, da die benötigte Temperatur mit steigendem Wassergehalt abnimmt, wird Sulfat wieder desorbiert. [41] [70]





2.2.5 Ammoniak-Schlupf

2.2.5.1 Entstehung

Im Fahrbetrieb kommt es bei einem Fahrzeug zu schnellen und unvorhersehbaren Wechseln von Motorbetriebspunkten. Dadurch unterliegt das Abgas ständigen Veränderungen. Diese Veränderungen haben Auswirkungen auf dem Katalysator und seinem Speichervermögen und auf die Einspritzung der HWL, die ständig angepasst werden muss.

Besonders kritisch für einen Katalysator sind hohe Lastsprünge, wie z.B. von Leerlauf auf Volllast. Bei niedrigen Lasten herrschen niedrige Abgastemperaturen. Dabei kann eine große Menge an Ammoniak im Katalysator eingespeichert, einerseits um bei höheren Lasten schon für eine Reaktion zur Verfügung zu stehen, andererseits kann bei niedrigen Temperaturen auch einfach mehr Ammoniak adsorbiert werden. Bei einem Lastsprung erhöht sich nun der Abgasstrom, wobei Temperatur und Stickoxid-Konzentration zunehmen. Aufgrund des Temperaturanstieges kann es dann zu einer Desorption von Ammoniak kommen. [6]

Bei Käfer (2004) [6] wurde eine Versuchsreihe gestartet, um die Parameter zu bestimmen, die den Schlupf beeinflussen. Folgende Parameter werden betrachtet: Starttemperatur und Temperaturanstieg. Die Totzeit ist jene Zeit, die der Katalysator braucht, bis nach dem Lastwechsel eine nennenswerte Temperaturerhöhung stattgefunden hat. Es wird die Starttemperatur geändert. In Tabelle 3 sind die restlichen Parameter angegeben, die in diesem Fall konstant bleiben. [6]

Temperaturrampe	20 K/s
Abgasmassenstrom nach dem Sprung	500 kg/h
NO _x -Konzentration nach dem Sprung	500 ppm
Totzeit	5 s
NO ₂ -Anteil	20 %

Tabelle 3: Parameter für den Lastwechsel-Versuch [6]

Damit der Katalysator im Gesamten mit Ammoniak beladen ist, wird zu Beginn ein Ammoniak-Schlupf von 10 ppm konstant eingestellt. Erst beim Lastwechsel wird die Dosierung beendet, damit die Desorption von Ammoniak ersichtlich wird und nicht das dosierte Ammoniak beim Schlupf dabei ist. [6]






Abbildung 8: Einfluss der Starttemperatur auf den Ammoniak-Schlupf [6]

Die Starttemperatur von 150°C bedingt eine hohe Ammoniak-Beladung. In diesem Bereich der Stickoxid-Umsatz noch gering. Der Lastwechsel kann ist anhand der Massenstromerhöhung erkannt werden. Danach beginnt der Temperaturanstieg. Mit steigender Temperatur nimmt das Speichervermögen des Katalysators ab. Zuerst wird am Beginn des Katalysators das Ammoniak desorbiert, da sich dieser Teil des Katalysators zuerst erwärmt. Das Ammoniak, das nun in der Gasphase ist, wird in den hinteren Teil des Katalysators transportiert und erhöht hier die Beladung, indem es dort wieder adsorbiert wird. Beginnt nun hier ebenfalls die Temperaturerhöhung, wird Ammoniak wiederum desorbiert. Aufgrund des Anstieges der Stickoxid-Konzentration bei dem Temperaturanstieg reagiert ein Teil des Ammoniaks mit dem Stickoxid, wodurch der Schlupf begrenzt wird. Der Schlupf kommt erst zum Erliegen, wenn der gesamte Katalysator durch Schlupf und Reaktionen entleert ist. Ab diesem Zeitpunkt gibt es keinen Stickoxid-Umsatz mehr.

Basierend auf einer Starttemperatur von 200°C kommt es aufgrund der höheren Temperatur zu einem besseren Stickoxid-Umsatz. In der Totzeit wird mehr Ammoniak verbraucht als bei





einer niedrigeren Starttemperatur. Trotzdem ist die Desorption im späteren Verlauf größer als die Reaktion, weshalb noch immer ein Ammoniak-Schlupf auftritt.

Bei 250°C reagiert der Großteil des Ammoniaks mit Stickoxid. Die Beladung ist sehr viel niedriger und nimmt, je weiter hinten im Katalysator, weiter ab. Daher ist im Vergleich zu den vorhergehenden Punkten der Schlupf minimal.

2.2.5.2 Maßnahmen zur Schlupfvermeidung

Zur Vermeidung des Schlupfes gibt es verschiedene Möglichkeiten. Eine sehr gute Option ist das Steuern des Beladungsprofils von Ammoniak durch genaue Dosierung. Es soll dabei nicht der gesamte Katalysator beladen werden. Dabei zeigt sich, dass es bei einer vollen Beladung zwar zu einem guten Stickoxid-Umsatz kommt, allerdings tritt bei einem Lastwechsel wegen der Temperaturerhöhung ein Schlupf auf. Wird nun die Ammoniak-Dosierung rechtzeitig gestoppt, wird der Katalysator nicht vollständig beladen. Beim Auftreten eines Lastsprunges erhöht sich die Temperatur und es wird im vorderen Teil Ammoniak desorbiert. Im hinteren Teil des Katalysators kann dieser Teil dann wieder adsorbieren, weil die Zentren dort noch nicht belegt sind. Dieser Teil kann dann mit Stickoxid reagieren, wodurch der Schlupf minimiert wird. Der Stickoxid-Umsatz ist deswegen niedriger, weil bei dieser Methode weniger Ammoniak für eine Reaktion zur Verfügung steht. Das muss bei der Konstruktion beachtet werden, denn für einen höheren Umsatz muss dann der Katalysator vergrößert werden. Eine weitere Option wäre statt einer Vergrößerung einen zweiten Katalysator hinter dem ersten zu installieren. Dieser sollte ein niedrigeres Temperaturniveau haben, damit mehr Ammoniak eingespeichert werden kann. Dazu muss er nur in einigem Abstand hinter Ersterem montiert werden. [6]

Eine weitere Möglichkeit ist die Temperaturerhöhung. Es wird dann weniger Ammoniak eingespeichert und gleichzeitig läuft die SCR-Reaktion schneller ab. Dadurch kann die Dosierung direkt dem Ammoniak-Bedarf angepasst werden. Höhere Abgastemperaturen können erreicht werden, wenn der Katalysator näher an den Motor angebracht wird oder wenn die Verbrennung einfach mehr Wärme erzeugt. Bei motornahem Konzept muss beachtet werden, dass es zu hohen Spitzentemperaturen kommen kann und die Beschichtung des Katalysators diese auch aushalten muss. Außerdem kommt es dann zu einem steileren Temperaturgradienten, wodurch die Desorption stärker auftritt.

Die Minimierung von Speichervermögen bewirkt, dass nicht so viel Ammoniak für den Schlupf angelagert werden kann. Da aber die aktiven Zentren für die Reaktionen notwendig sind, kann das Speichervermögen nicht unendlich minimiert werden. Es gibt aber Gebiete im Washcoat, wo Ammoniak gespeichert ist, aber nicht reagiert. Solche können dann verwendet werden. Unter anderem kann auch die Temperaturabhängigkeit des Speichervermögens minimiert werden. So würde es kaum, trotz hoher Beladung, zu einer Desorption bei höheren Temperaturen kommen und weniger Schlupf entstehen. [6]



2.3 Ammoniaksperrkatalysator

Der Katalysator hat die Aufgabe das überschüssige Ammoniak nach dem SCR-Katalysator selektiv zu oxidieren. Damit soll vermieden werden, dass Ammoniak am Auspuff austritt. Ammoniak wird dabei über einen Oxidationskatalysator aus Platin zu Stickstoff umgesetzt.

$$4 \text{ NH}_3 + 3 \text{ O}_2 \leftrightarrow 2 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{O} \qquad \qquad \text{Gleichung 60}$$

Wie beim SCR-Katalysator kann es allerdings auch hier zu unerwünschten Reaktionen kommen:

$$2 \text{ NH}_3 + 2 \text{ O}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + 3 \text{ H}_2\text{O} \qquad \qquad \text{Gleichung 61}$$
$$4 \text{ NH}_3 + 5 \text{ O}_2 \leftrightarrow 4 \text{ NO+6 H}_2\text{O} \qquad \qquad \text{Gleichung 62}$$

[71] Eine hohe Platin-Beladung im Katalysator hat den Vorteil, dass die Aktivität des Katalysators auch bei niedrigen Temperaturen gut ist, allerdings neigt der Katalysator damit zu einer vermehrten Distickstoffoxid- und Stickoxid-Bildung. [54]. Eigentlich sollte das Schlupf-Risiko durch angepasste Betriebsstrategien beseitigt werden. Tritt trotzdem noch ein Schlupf auf, kann der Oxidationskatalysator direkt hinter dem SCR-Katalysator eingebaut werden. Da die Oxidationszone sehr kurz gehalten werden kann, besteht die Möglichkeit das Ende des SCR-Katalysators mit einer Oxidationsschicht zu versehen. [16]



3 Versuchsvorbereitung

3.1 Versuchsaufbau

Es werden bei diesen Versuchen Kupfer-Zeolithe als Katalysatoren verwendet, die zur Vergleichbarkeit dieselbe Beschichtung besitzen. Da das Ziel der Arbeit ist, ob kleinere Katalysatorvolumen eine Option wären, werden verschiedene Volumen untersucht. Zuerst wird das bisher übliche Volumen untersucht. Dieses wird mit 10 Zoll Länge angegeben, das einem Volumen von 4,8 Liter entspricht.

Anschließend werden die Volumen verkleinert. So werden noch 8, 6 und 4 Zoll Katalysatoren gemessen. Dabei sollte bedacht werden, dass ein 10 Zoll Katalysator nicht aus einem Bauelement besteht, sondern aus zwei. Es ist gängige Praxis, dass in dem Gehäuse ein 6 Zoll und ein 4 Zoll Katalysator enthalten sind. Der 4 Zoll Katalysator ist vorne verbaut.

Damit nur wenige Bricks bei den Versuchen verwendet werden, wird ein 10 Zoll Katalysator aus seinem Gehäuse geholt. Damit allerdings auch ein 8 Zoll Katalysator zusammengebaut werden kann, wird ein zusätzlicher 4 Zoll Katalysator mit derselben Beschichtung besorgt. So können alle vier Volumsvarianten durchgeführt werden. Um einen Wechsel zu ermöglichen, werden die Bricks in ein Wechselcanning eingepresst. Das heißt jeder Brick hat sein eigenes Gehäuse und kann mithilfe eines Zwischenflansches an einem anderen Brick verschraubt werden.



Abbildung 9: Brick in einem Wechselcanning

Die Versuche werden auf einem dynamischen Motorprüfstand mit der Möglichkeit einer automatischen Handschaltung durchgeführt. Die Abgasnachbehandlung besteht aus einem DPF und NSC in Motornähe und einem SCR-System im Unterboden.







Abbildung 10: Reihenfolge, wie die Abgasnachbehandlung verbaut ist

Bei den Versuchen ist hauptsächlich der Umsatz und der Schlupf der SCR-Katalysatoren von Interesse. Es sind Stickoxid-Sensoren verbaut, damit der Umsatz beurteilt werden kann. Die Messsonden sind wie in Abbildung 11 bis Abbildung 13 verbaut um alle Stickoxide zu messen. Hinter dem SCR ist auch die FTIR Probeentnahme-Stelle zur Messung des Ammoniaks. Zusätzlich werden Temperatursensoren im SCR-Katalysator verwendet, da er die Temperatur im Katalysator anzeigt und somit Rückschlüsse gibt, ob der Katalysator die gewünschte Temperatur erreicht hat. Zur Übersicht werden die Sensoren und Sonden anhand von Fotos des Prüfstandes an ihren Messstellen gezeigt. Bei Messsensoren mit der Bezeichnung DDE in der Klammer, werden Sensoren angegeben, die für das Steuergerät benötigt werden und nicht für Messungen der Versuche dienen.







Abbildung 11: Sensoren beim DPF und NSC



Abbildung 12: Sensoren zwischen DPF und SCR



Abbildung 13: Sensoren beim SCR

3.2 Versuchsdurchführung

Damit bei den Versuchen immer der schlimmste Fall berücksichtigt werden kann, werden gealterte Katalysatoren verwendet. Katalysatoren verlieren mit steigendem Alter an Wirkungsgrad und da der Katalysator trotzdem auch bei älteren Fahrzeugen Grenzwerte einhalten muss, werden gerade am Prüfstand und später auch im Fahrzeug gealterte Katalysatoren untersucht. Am Prüfstand muss der Katalysator allerdings nicht zehntausende Kilometer an Strecke im Auto verbaut sein um zu altern, sondern er wird mit hohen Temperaturen einige Stunden behandelt, damit ein Zustand erreicht wird, der einem





gealterten Katalysator entspricht. Die in den Versuchen verwendeten Katalysatoren werden dazu 50 Stunden lang bei 600°C am Prüfstand gefahren. Auch der NSC und der DPF wurden so am Prüfstand gealtert.

Zur Auswertung wird Concerto verwendet, da dieses Programm speziell für die Auswertung von Messdaten im Fahrzeug entwickelt wurde und die Handhabung mit solchen Datenmengen stark vereinfacht.

Stationäre Betriebspunkte:

Für die Untersuchung werden vier verschiedene Versuche durchgeführt. Zuerst werden stationäre Betriebspunkte untersucht. Dafür wird ein fertiges PUMA-Programm verwendet, Betriebspunkte welches automatisch die vorgegebenen ansteuert und die Ammoniakdosierung nach Vorgabe dosiert. PUMA ist daher ein Programm, in dem die Abfolge eines Versuches am Prüfstand mit all seinen Randbedingungen programmiert werden kann. Bei den vorgegebenen Betriebspunkten müssen nur die Drehzahl und die Einspritzmenge angegeben werden. Ein Punkt wird angefahren und es wird anschließend gewartet, bis der Punkt konstant ist. Dann wird erst dosiert. Die Dosierung wird bei einem Ammoniak-Schlupf von 3 ppm gestoppt. Danach wird gewartet bis der Stickoxid-Umsatz auf 5% gesunken ist. Nun wird der Motor auf Volllast gefahren, damit der Füllstand sicher abgebaut ist. Daraufhin kann der nächste Punkt gefahren werden. Damit der Schlupf sehr schnell erreicht wird, wird mit einem Alpha gleich 2, das einen stöchiometrischen Faktor von 2 entspricht, dosiert.

Die Diagramme der stationären Betriebspunkte sind sehr ähnlich und da eigentlich nur wenige Informationen aus dem Diagramm benötigt werden, wird nur ein Diagramm exemplarisch im Kapitel 4.2.1 erklärt und die restlichen Diagramme werden in den Anhang gegeben. Die Informationen werden tabellarisch für jeden Katalysator zusammengefasst.

Online Dosierung:

Das ist ebenfalls ein stationärer Betriebspunkt. Der Unterschied ist hier, dass der Katalysator auf einen minimalen Füllstand aufgefüllt wird (0,1 mg) und anschließend mit einem Alpha von 0,4; 0,6 und 0,8 dosiert wird. Der minimale Füllstand wird einerseits deswegen verwendet, weil der Füllstand nicht null sein darf, da sonst das Programm nicht funktioniert, andererseits soll kein Füllstand aufgebaut werden. Die Online Dosierung soll zeigen, wie sich ein leerer Katalysator bei bestimmten Dosierungen verhält. Für beide Versuche wird ein unbeschichteter NSC verwendet, damit ein konstanter Stickoxidstrom gewährleistet werden kann.

<u> 0EZ:</u>

Der nächste Versuch soll die Katalysator-Performance bei einem dynamischen Betrieb aufzeigen. Dazu wird ein Österreich Zyklus (OEZ), den ein Testfahrer auf der Straße





gefahren ist und sich aus einer Stadtphase, zwei Überlandphasen und einer Autobahnphase zusammensetzt, für den Prüfstand in ein automatisches PUMA-Programm gespielt. So kann ein realer Fahrbetrieb nachgestellt werden. Die verschiedenen Phasen dienen dazu, dass einerseits der Katalysator unter allen relevanten Bedingungen betrachtet wird und andererseits soll solch ein System in Zukunft vielleicht von der gesetzlichen Seite verwendet werden, um Verbraucherwerte zu erhalten, die auch der Realität entsprechen. Der Motor wird für diesen Versuch kalt gestartet, wodurch sehr reale Bedingungen geschaffen werden. Damit der Katalysator für diesen Versuch einen definierten Füllstand hat, wird davor der Katalysator freigefahren und anschließend dreimal ein EUDC gefahren um wieder einen definierten Füllstand zu erhalten. Der NSC wird vor jeden Versuch entschwefelt, damit seine volle Speicherfähigkeit gegeben ist. Nach dem gefahrenen OEZ wird der Katalysator für die Reproduzierbarkeit wiederum entleert. Bei diesem Versuch wird ein NSC mit Beschichtung verwendet, damit auch Bedingungen gegeben sind, wie sie im Auto herrschen. Es werden lediglich definierte DeNOx-Phasen erstellt, damit immer zum gleichen Zeitpunkt denoxiert wird, denn ansonsten könnten die Katalysatoren nicht miteinander verglichen werden.

Druckuntersuchung:

Zum Schluss wird mit dem 10 Zoll und dem 10 Zoll Gegendruck optimierten Katalysator eine Volllastkurve gefahren. Dabei werden die Drücke im Abgasbereich gemessen. Die Messstellen der Drucksensoren sind in Abbildung 11 bis Abbildung 13 dargestellt. Eine Volllastkurve deckt den ganzen Drehzahlbereich bei vollem Drehmoment ab und gibt für jede Drehzahl einen Messwert. So können zwischen den beiden Katalysatoren die Drücke verglichen werden um den Gegendruckvorteil in der Praxis nachweisen zu können.

3.3 Berechnung der Ammoniakdosierung

Als Beispiel wird einer von den acht stationären Betriebspunkten aus den Schlupfversuchen gewählt:

Drehzahl: 2060 1/min Einspritzmenge: 11,5 mg/Hub Abgasmassenstrom: 164,1 m³/h NOx: 91,2 ppmv NO: 46,2 ppmv Temperatur im Katalysator: 237 °C

Damit entschieden werden kann, welche Reaktionsgleichungen gelten, muss auch das Stickstoffdioxid berechnet werden. Zur Vereinfachung wird davon ausgegangen, dass nur NO und Stickstoffdioxid vorhanden ist, da die restlichen Stickoxide nur einen vernachlässigbaren Anteil an Stickoxiden ausmachen.

$$\varphi_{\rm NO_2} = \varphi_{\rm NO_x} - \varphi_{\rm NO} \tag{1}$$



ϕ_{NO_2} =91,2 - 46,2=45,0 ppm

Es gibt drei Reaktionsgleichungen, die zur Vereinfachung verwendet werden. Das sind jene, die am häufigsten im SCR ablaufen. Es werden folgenden Gleichungen aus Kapitel 2.2.3.1 verwendet:

$$4 \text{ NO+4 NH}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow 4 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{O} \qquad \qquad \text{Gleichung 37}$$

$$2 \text{ NO+2 NO}_2 + 4 \text{ NH}_3 \leftrightarrow 4 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{O} \qquad \qquad \text{Gleichung 40}$$

$$6 \text{ NO}_2 + 8 \text{ NH}_3 \leftrightarrow 7 \text{ N}_2 + 12 \text{ H}_2 \text{O} \qquad \qquad \text{Gleichung 41}$$

Da mehr NO als Stickstoffdioxid enthalten ist, wird mit der Gleichung 37 und Gleichung 40 gerechnet.

Mittels des Abgasmassenstromes können die Stickoxidmassenströme berechnet werden:

$$\dot{V}_{NO_2} = \frac{\dot{m}_{Abgas}}{\rho_{Luft}} * \phi_{NO_2}$$
(2)

$$\dot{V}_{NO} = \frac{\dot{m}_{Abgas}}{\rho_{Luft}} * \phi_{NO}$$
(3)

$$\dot{V}_{NO} = \frac{164.1 \text{ kg m}^3}{\text{h} 1,29 \text{ kg}} *46,2*10^{-6} = 5,877*10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$
$$\dot{V}_{NO_2} = \frac{164.1 \text{ kg m}^3}{\text{h} 1,29 \text{ kg}} *45,0*10^{-6} = 5,724*10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

Die Menge NO, die mit Stickstoffdioxid gleich groß ist, reagiert damit in der "Fast-SCR-Reaktion", der Rest reagiert wie in Gleichung 37.

Die Molmasse von Stickstoffmonoxid beträgt 30,01 g/mol und von Stickstoffdioxid 45,01 g/mol. Da jeweils 2 mol Ammoniak mit 2 mol von den beiden reagiert, ist ihr Verhältnis 1:1. Daher ergeben die beiden addiert die gesamten Mole für Ammoniak.

$$\dot{n}_{\rm NH_3} = \frac{p^* \dot{V}_{\rm NO}}{R^* T} + \frac{p^* \dot{V}_{\rm NO_2}}{R^* T} = \frac{p}{R^* T} * (\dot{V}_{\rm NO} + \dot{V}_{\rm NO_2})$$
(4)

Weiteres gilt:

$$\dot{n}_{\rm NH_3} = \frac{p}{R^*T} * 2^* \dot{V}_{\rm NO_2} \tag{5}$$

$$\dot{n}_{NH_3} = \frac{1 \text{ bar}^*2^*5,724^*10^{-3} \text{ m}^3 \text{ K mol}^*10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{bar}}}{h 8,3145 \text{ Pa m}^{3*}293,15 \text{ K}} = 0,470 \frac{\text{mol}}{h}$$



$$\dot{m}_{\rm NH_3} = \dot{n}_{\rm NH_3} * MM_{\rm NH_3}$$
 (6)

 $\dot{m}_{NH_3}=0,470 \frac{mol}{h}*17,03 \frac{g}{mol}=7,999 \frac{g}{h}$

Es wird angegeben, dass 0,20074 g Ammoniak/ml AdBlue enthalten sind.

$$\dot{V}_{\rm NH_3} = \frac{\dot{m}_{\rm NH_3}}{0,20074}$$
 (7)

 $\dot{V}_{NH_3} = \frac{7,999 \text{ g ml}}{h 0,20074 \text{ g}} = 39,846 \frac{\text{ml}}{h}$

Die Dichte von AdBlue beträgt 1,09 g/cm³. So kann der Bedarf an AdBlue in mg/s berechnet werden. Das ist notwendig, da das fertige Programm für den Schlupf und für das Füllen auf einen bestimmten Füllstand die Eingaben in mg/s benötigt.

$$\dot{m}_{AdBlue} = \dot{V}_{AdBlue} * \rho$$
 (8)

 $\dot{m}_{AdBlue} = 39,846 \frac{ml}{h} * \frac{1,09 \text{ g} * 10^3 \text{ mg h}}{ml \text{ g } 3600 \text{ s}} = 12,064 \frac{mg}{s}$

Das restliche Stickstoffmonoxid reagiert nach der "Standard SCR-Reaktion". Der Bedarf an AdBlue wird dabei nach demselben Schema berechnet. Wobei das Stickstoffmonoxid 1:1 mit dem Ammoniak reagiert.

 $\dot{m}_{AdBlue} = 0,161 \frac{mg}{s}$

Zum Schluss werden die beiden Werte addiert, damit der Gesamtbedarf an AdBlue bekannt ist.

 $\dot{m}_{AdBlue,Gesamt}$ =12,064 $\frac{mg}{s}$ +0,161 $\frac{mg}{s}$ =12,225 $\frac{mg}{s}$ \cong 12,3 $\frac{mg}{s}$





4 Versuche

Bei den Versuchen werden zuerst die Ergebnisse des 10 Zoll Katalysators als Basis präsentiert. Anschließend werden die Volumenvarianten analysiert.

4.1 10 Zoll Katalysator

Der 10 Zoll Katalysator wird aus einem 4 Zoll mit angehängte 6 Zoll Katalysator zusammengesetzt.



4.1.1 Stationäre Betriebspunkte

Abbildung 14: Auswertung des stationären Betriebspunktes 1 des 10 Zoll Katalysators

Stationäre Bedingung bedeutet bei diesen Versuchen, dass die Drehzahl und die Einspritzmenge gleich bleibt. Damit soll gewährleistet sein, dass das Abgas immer konstant



und möglichst immer den gleichen Anteil an Schadstoffen beinhaltet. Nur so ist es möglich, die Punkte untereinander und zwischen den Katalysatoren zu vergleichen.

Auffällig ist, dass häufig bei den Betriebspunkten das Stickstoffdioxid/Stickoxid Verhältnis sinkt ist. Ein Grund dafür kann sein, dass das Verhältnis sehr stark mit dem Gegendruck zusammenhängt, der durch den DPF entsteht. Dieser Gegendruck ändert sich im Laufe der Untersuchung.

Das Ammoniak, das das FTIR misst, wird nach dem SCR-Katalysator gemessen. Wenn der Katalysator sein Maximum an Ammoniak eingespeichert hat, tritt Ammoniak aus dem Katalysator aus und wird vom FTIR erfasst. Der Schlupf erhöht sich weiter, da das restliche Ammoniak erst nach dem Dosier-Stopp das Ende des Katalysators erreicht.

Der Stickoxid-Umsatz wird von dem PUMA-Programm berechnet. Dabei werden die aktuellen Stickoxid-Werte aus der AMA verwendet. Es wird die Differenz der Stickoxid-Werte vor und nach SCR gebildet und durch den Stickoxid-Wert vor dem SCR dividiert, um den Umsatz des Stickoxides zu ermitteln. Der Katalysator sollte in der Regel immer einen Umsatz von 90% bis 100% haben, damit genügend Stickoxide umgesetzt und die Grenzwerte eingehalten werden können.

Der Füllstand des SCR-Katalysators wird ebenfalls berechnet. Die Berechnung ist nicht 100% genau, da Ammoniak-Verluste in die Berechnung mit einfließen müssten. Einerseits kommen solche Verluste aufgrund der Oxidation von Ammoniak zustande. Andererseits kann Ammoniak aufgrund von anderen Reaktionen oder Undichtheiten verloren gehen. Diese Verluste werden nicht berücksichtigt, da sie sehr schwer rechnerisch zu erfassen sind. In die Berechnung fließen lediglich das benötigte Ammoniak für die SCR-Reaktionen ein, wie viel Ammoniak dosiert wird und wie viel Ammoniak als Schlupf aus dem Katalysator austritt. Da es mehrere Rechenschritte sind, wird hier die Füllstandsberechnung im Detail angegeben:

Zuerst wird der stöchiometrische Faktor berechnet. Es gibt zwei Faktoren, die verwendet werden. Ein Faktor wird für die Fast-SCR-Reaktion und eine bei einem großen Anteil an Stickstoffdioxid verwendet.

Die Fast-SCR-Reaktion benötigt ein Stickstoffmonoxid- und Stickstoffdioxid-Verhältnis von 1:1. Der Faktor wird in mg/mg angegeben. Da 1 Mol Stickoxid mit 1 Mol Ammoniak reagiert, werden die Molmassen der beiden für den Faktor verwendet. 17 g/mol ist die Molmasse von Ammoniak und 46 g/mol ist die Molmasse von Stickoxid in Stickstoffdioxid Äquivalent.

$$f_{SCR} = \frac{MM_{NH_8}}{MM_{NO_8}} = \frac{17}{46} = 0.37 \dots \text{bei einem NO}_2 - \text{Gehalt von} \le 50\%$$
(9)





Die zweite Variante ist komplizierter. Hier muss einerseits die Fast-SCR-Reaktion und andererseits die reine Stickstoffdioxid-Reaktion berücksichtigt werden. Bei der Stickstoffdioxid-Reaktion reagieren 4 Mole Ammoniak mit 3 Molen Stickstoffdioxid.

$$c_{NH_3} = c_{NO} * 0,37 + c_{NO} * 0,37 + \frac{4}{3} * 0,37 * (c_{NO_2} - c_{NO})$$

Fast-SCR-Reaktion

Bei der Fast-SCR-Reaktion kommt die Stickstoffmonoxid-Konzentration doppelt vor, da die Konzentration von Stickstoffdioxid gleich groß sein muss wie die von Stickstoffmonoxid. Bei der Stickstoffdioxid-Reaktion wird dann die Konzentration des Stickstoffdioxids, die bei der Fast-SCR-Reaktion beteiligt ist, abgezogen. Da das der Konzentration von Stickstoffmonoxid entspricht, wird zur Vereinfachung auch diese Konzentration verwendet.

$$c_{NH_3}=2*c_{NO}*0,37+\frac{4}{3}*0,37*(c_{NO_2}-c_{NO})$$

c_{NO}=c_{NOx}-c_{NO2}

$$c_{NH_3}=2*0,37*(c_{NO_x}-c_{NO_2})+0,49*(c_{NO_2}-c_{NO_x}+c_{NO_2})$$

 $c_{NH_3}=0.74*(c_{NO_x}-c_{NO_2})+0.49*2*c_{NO_2}-0.49 c_{NO_x}$

c_{NH3}=0,25 c_{NOx}+0,24*c_{NO2}

$$f_{SCR} = \frac{c_{NH_3}}{c_{NO_x}} = 0,25 + 0,24^* \frac{c_{NO_2}}{c_{NO_x}} \dots \text{ bei einem NO}_2 - \text{Gehalt von} > 50\%$$
(10)

Der Stickstoffdioxid-Gehalt wird, wie folgt berechnet:

$$\frac{c_{NO_2}}{c_{NO_x}} = \frac{(c_{NO_x} - c_{NO})}{c_{NO_x}}$$
(11)

Nun können der Ammoniak-Schlupf und der umgesetzte Ammoniak, welcher dem benötigten Ammoniak für die Reaktion entspricht, berechnet werden.

$$\dot{m}_{Ammoniak-Schlupf} = \frac{\phi_{NH_3} * \dot{m}_{Abgas} * \rho_{NH_3}}{3600^* \rho_{Luff}}$$
(12)

$$\dot{m}_{Ammoniak \ umgesetzt} = \left(\frac{\phi_{vor \ SCR: \ NO_{x}} * \dot{m}_{Abgas} * \rho_{NO_{x}}}{3600 * \rho_{Luft}} - \frac{\phi_{nach \ SCR: \ NO_{x}} * \dot{m}_{Abgas} * \rho_{NO_{x}}}{3600 * \rho_{Luft}}\right) * f_{SCR}$$
(13)





Um den Füllstand berechnen zu können, muss die Ammoniak-Dosierungsmenge bestimmt werden. Dazu wird ein Ammoniak-Faktor berechnet, der angibt, wie viel Ammoniak im AdBlue enthalten ist. Das Programm benutzt den Kehrwert für die Berechnung, da der Massenstrom von AdBlue verwendet wird und daher die Fragestellung lautet, wie viel AdBlue ergibt ein Gramm Ammoniak.

$$f_{AdBlue} = \frac{1}{\frac{m_{HWL}}{m_{AdBlue}} * \frac{1}{MM_{HWL}} * \frac{2 \text{ mol } \text{NH}_3}{1 \text{ mol } \text{HWL}} * \text{MM}_{\text{NH}_3}}}$$
(14)
$$f_{AdBlue} = \frac{1}{\frac{32,3 \text{ g } \text{HWL}}{100 \text{ g } \text{AdBlue}} * \frac{1 \text{ mol } \text{HWL}}{60,06 \text{ g } \text{HWL}} * \frac{2 \text{ mol } \text{NH}_3}{1 \text{ mol } \text{HWL}} * 17,03 \frac{\text{ g } \text{NH}_3}{\text{mol } \text{NH}_3}} = 5,459 \frac{\text{ g } \text{Adblue}}{\text{ g } \text{NH}_3}}{\text{ M}_3}}$$
$$\dot{m}_{\text{Ammoniak } \text{Füllstand}} = \frac{\dot{m}_{\text{Adblue}}}{f_{\text{AdBlue}}} - \dot{m}_{\text{Ammoniak-Schlupf}} - \dot{m}_{\text{Ammoniak umgesetzt}}}$$
(15)

Bei den stationären Betriebspunkten sollen verschiedene Füllstände ermittelt werden. In der nächsten Tabelle werden die 8 Betriebspunkte dargestellt:

BP	Dreh- zahl	Einspritz- menge	Т	Masse Abgas	NO _x	NO ₂	α 1	α 2	max. Füllst.	Füllst. 90%-η
[-]	[-]	[mg/Hub]	[°C]	[kg/h]	[ppm]	[ppm]	[mg/s]	[mg/s]	[mg]	[mg]
1	2210	10,3	221	194,6	118,5	52,2	17,2	34,4	6886	1201
2	2060	11,5	237	164,1	91,2	45,0	10,8	21,6	6795	687
3	1100	14,2	252	67,2	94,0	65,4	8,3	16,6	6502	1624
4	2330	16,0	286	241,6	159,3	88,4	34,1	68,2	4672	467
5	1500	16,3	310	96,5	76,5	33,2	8,1	16,2	4506	114
6	1100	22,0	319	89,3	231,0	109,0	14,8	29,6	5169	113
7	1400	23,0	352	111,7	128,2	38,3	11,1	22,2	2933	43
8	2000	23,0	353	192,6	154,3	70,7	21,7	43,4	2798	76

Tabelle 4: stationäre Betriebspunkte des 10 Zoll Katalysators

Damit bei jedem Versuch dieselben Bedingungen herrschen, wird bei jedem gleichen stationären Betriebspunkt die Dosiermenge beibehalten. Die Dosiermengen, die bei den Schlupfversuchen verwendet werden, werden aus dem Versuch mit dem Gegendruck optimierten Katalysator übernommen.



Bei den maximalen Füllständen ist zu erkennen, dass, je höher die Temperatur ist, desto niedriger wird der Füllstand. Dieser Trend ist durchaus nachvollziehbar, da der Katalysator bei niedrigen Temperaturen viel mehr Ammoniak einlagern kann. Lediglich der 6. Betriebspunkt weicht von diesem Verhalten ab. Der Abgasmassenstrom ist nicht hoch. Dadurch wird der Katalysator nicht so schnell durchströmt. So kann der Überschuss sehr gut eingelagert und das Ammoniak gehalten werden.

Der Füllstand bei 90%-Umsatz wird ermittelt, indem jener Füllstand verwendet wird, wenn 90%-Umsatz im Katalysator erreicht werden. Im Allgemeinen scheint auch hier der erreichte Füllstand temperaturabhängig. Das ergibt insofern Sinn, da der Katalysator bei höheren Temperaturen reaktiver wird und deswegen 90%-Umsatz sehr viel schneller erreicht werden. Lediglich der dritte Betriebspunkt weicht von dieser Regel ab. Allerdings lässt es sich in diesem Fall anhand des Stickstoffdioxid-Anteiles erklären. Hat dieser Anteil mehr als 50% erreicht, wird der Umsatz des gesamten Stickoxides langsamer erreicht. Die niedrige Betriebstemperatur steigert diesen Effekt noch einmal. Beim letzten Betriebspunkt ist der Abgasmassenstrom hoch und es liegt eine große Stickoxid-Konzentration vor.

Es ist ebenfalls wichtig den größten Umsatz zu untersuchen. Gerade deswegen, weil verschiedene Volumen auf ihre Wirksamkeit untersucht werden sollen. Dabei hat der Umsatz eine sehr große Bedeutung, da mithilfe des Katalysators gesetzliche Grenzwerte eingehalten werden müssen. In Tabelle 5 wird der maximale Umsatz der einzelnen Betriebspunkte angegeben:

Tabelle 5: maximaler Umsatz der Betriebspunkte des 10 Zoll Katalysators

BP	[-]	1	2	3	4	5	6	7	8
max. Umsatz	[%]	99,9	100,0	99,7	99,9	99,8	99,9	99,9	99,9

Die Betriebspunkte haben alle einen sehr guten Umsatz. Die Unterschiede liegen im Bereich der Messungenauigkeit.



4.1.2 Online Dosierung

Abbildung 15: Online Dosier-Punkt des 10 Zoll Katalysators

Diese Online Dosierung wird mit den Bedingungen des 9. stationären Betriebspunktes betrieben. Der 9.Betriebspunkt wird bei den reinen stationären Versuchen mit konstanter Dosierung nicht verwendet. Es herrschen einfach zu hohe Temperaturen und bei solchen Temperaturen ist der Füllstand null. Um unter diesen Bedingungen die Katalysatoren zu testen, wurde dieser Betriebspunkt gewählt.



BP	Dreh- zahl	Einspritz- menge	т	Masse Abgas	NO _x	NO ₂	α 1	α 0,4	α 0,6	α 0,8
[-]	[-]	[mg/Hub]	[°C]	[kg/h]	[ppm]	[ppm]	[mg/s]	[mg/s]	[mg/s]	[mg/s]
9	2480	36	410	421,7	473	181,6	163	65,2	97,8	130,4

Tabelle 6: stationäre Daten des Betriebspunktes 9 des 10 Zoll Katalysators

In der Abbildung 15 kann festgestellt werden, dass das Stickoxid nach dem Katalysator auch bei unterstöchiometrischen Dosierungen reduziert werden kann. Der Umsatz verhält sich dabei ähnlich der Dosierung. Das heißt, wenn die Dosierung nur 40% der benötigten Dosierung entspricht, dann liegt auch der Umsatz bei etwa 40%. Bei einer überstöchiometrischen Dosierung konnte aber im vorhergehenden Kapitel festgestellt werden, dass dabei der Umsatz nicht immer auf 100% steigt.

Dieser Versuch sollte zeigen, ob es auch ohne Füllstand möglich ist einen guten Umsatz zu erzielen. Gleichzeitig wird der Versuch unterstöchiometrisch durchgeführt, da es bei einem Fahrzeug bei gewissen Fahrzuständen ebenfalls zu einer Unterstöchiometrie kommen wird.



4.1.3 Österreich-Zyklus



Abbildung 16: OEZ des 10 Zoll Katalysators

Rohabgas — nach NSC — nach SCR

Eine wichtige Information für den dynamischen Betrieb ist die Geschwindigkeit. Die Fahrstrecke setzt sich aus einer Stadt-, Überland-, Autobahn- und Überlandphase zusammen. Anhand der Geschwindigkeiten lassen sich diese Phasen erfassen. Bei den



OEZ-Versuchen ist es wichtig, dass der Motor kalt gestartet wird. Schließlich sollen reale Fahrbedingungen simuliert werden und in Wirklichkeit wird auch ein Motor kalt gestartet.

Zuerst wird auf die Stickoxidmassen näher eingegangen. Die schwarze Linie zeigt die Masse an Stickoxiden im Rohabgas. Die Massen werden integriert. Das heißt am Ende beträgt die gesamte emittierte Stickoxidmasse über 60 g. Nach dem Speicherkatalysator ist ebenfalls die Gesamtmasse ermittelt worden. Diese ist die rote Linie und beträgt ungefähr 40 g. Der Rest auf die 60 g ist im Speicherkatalysator eingelagert und umgesetzt worden. Die grüne Linie zeigt die Stickoxidmasse nach dem SCR-Katalysator. Dabei zeigt sich, dass die Gesamtmasse auf unter 15 g gesunken ist. Das ist ein Umsatz von über 75%. Dabei kann allerdings beim Stickoxidmassenstrom erkannt werden, dass die Peaks nach dem SCR-Katalysator hauptsächlich bei der Stadtphase hoch sind. Das ist durchaus nachvollziehbar, da durch den kalten Motorstart die Abgastemperatur und so die Katalysatortemperatur niedrig sind. Der Katalysator arbeitet aber erst ab einer Temperatur von ungefähr 200°C.

Im späteren Verlauf des Versuches zeigt sich, dass der SCR-Katalysator sehr gut Stickoxide mindert, obwohl der Speicherkatalysator sehr hohe Peaks hat. Das heißt, hier muss wirklich ein Großteil von den Stickoxiden vom SCR-Katalysator entfernt werden.

Über das FTIR wurde Ammoniak gemessen, das aus dem SCR-Katalysator austritt. Dabei ist ersichtlich, dass ein Schlupf nur während der Autobahnphase entsteht. In der Stadtphase wird sehr wenig Ammoniak dosiert, da nur selten die Temperatur erreicht wird, bei der der Katalysator arbeitet. Der Schlupf verhält sich aber sehr simultan mit den DeNOx-Phasen des Speicherkatalysator. Wenn der Katalysator denoxiert, steigt nicht nur die Temperatur, sondern gleichzeitig setzt der Katalysator zusätzlich Ammoniak frei. Dieser Ammoniak kommt noch zu dem Dosierten dazu. Wird nun der Soll- und Istfüllstand verglichen, kann erkannt werden, dass der Istfüllstand schon während des Denoxierens nicht mehr gleich dem Sollfüllstand ist. Der Istfüllstand ist zu hoch und es kommt zusätzliches Ammoniak dazu. Mit der steigenden Temperatur wird eine Freisetzung von bereits adsorbiertem Ammoniak ermöglicht. Das verstärkt den Schlupf noch zusätzlich.

Zu Beginn ist nur deswegen ein Istfüllstand vorhanden, da vor dem OEZ der Katalysator auf einen bestimmten Füllstand aufgefüllt worden ist.

In den nächsten zwei Tabellen werden die Stickoxiden und der Ammoniak-Schlupf bei den verschiedenen Phasen zusammengefasst. Phase 1 ist die Stadtphase, Phase 2 die Überlandphase, Phase 3 die Autobahnphase und Phase 4 die Überlandphase. Zum Schluss werden die vier Phasen insgesamt betrachtet.





	Kilometer	Rohabgas	nach NSC	nach SCR
	[km]	[g/km]	[g/km]	[g/km]
Phase 1	25,05	0,449	0,400	0,338
Phase 2	21,18	0,618	0,321	0,109
Phase 3	54,41	0,437	0,291	0,002
Phase 4	52,07	0,357	0,208	0,017
Gesamt	152,71	0,437	0,284	0,077

Tabelle 7: Stickoxide bei den einzelnen Fahrphasen beim 10 Zoll Katalysator

Tabelle 8: Ammoniak-Schlupf bei den einzelnen Fahrphasen beim 10 Zoll Katalysator

	Kilometer	nach SCR
	[km]	[g/km]
Phase 1	25,05	0,0001
Phase 2	21,18	0,0000
Phase 3	54,41	0,0053
Phase 4	52,07	0,0013
Gesamt	152,71	0,0024

Bei den Stickoxiden kann anhand dieser Phasenaufteilung belegt werden, dass insgesamt rund 17% des Stickoxides übrig bleiben. Die Phasen 2-4 haben einen sehr guten Umsatz. Phase 3 und 4 haben einen Restanteil von weniger als ein Prozent und kleiner fünf Prozent an Stickoxiden. Die Phase 2 hat einen restlichen Anteil an Stickoxiden von etwa 17%. So kann wirklich sehr gut belegt werden, dass nur die erste Phase für den nicht ganz so guten Gesamtumsatz verantwortlich ist. Dort bleiben nämlich um die 75% des Stickoxides übrig, die eben dadurch sehr wesentlich den Gesamtumsatz beeinflussen.

Der Ammoniak-Schlupf beträgt insgesamt 2,4 mg/km. Gerade die dritte Phase hat einen Ammoniak-Schlupf von 5,3 mg/km. Dadurch steigt natürlich der gesamte Schlupf. Die Autobahnphase ist für die Ammoniak-Dosierung sehr kritisch, da hier der Füllstand empfindlich ist und durch Denox-Phasen auch noch zusätzlich beeinflusst wird. Phasen ohne Denox-Phasen haben einen geringeren Schlupf, da der Füllstand besser auf- und abgebaut wird oder der Katalysator viel Ammoniak speichern kann.







4.1.4 Druckuntersuchung

Abbildung 17: Volllastkurve des 10 Zoll Katalysators

Die Druckmessgeräte messen Gegendrücke im Abgasrohr. Es wird vor und nach SCR gemessen, damit die Katalysatoren gezielt untereinander verglichen werden können. Der Abgasmassenstrom und die Leistung dienen dazu, dass ersichtlich ist, ob hier Abweichungen zwischen den Katalysatoren sind. Bei abweichenden Bedingungen könnten die Katalysatoren nicht mehr verglichen werden. Im Kapitel 5 werden die Ergebnisse der beiden Katalysatoren miteinander verglichen.

Der größte Gegendruck herrscht vor dem Dieselpartikelfilter, da durch Beladung des Filters der Druck steigt. Auch beim SCR kann ein Druckanstieg nachgewiesen werden. Diese Drücke sollten so gering wie möglich sein und daher wird auf diesem Gebiet auch viel Entwicklung betrieben.

Nach dem SCR-Katalysator ist der Druck sehr viel geringer. Der absolute Druck vor dem Katalysator beträgt mehr als 300 mbar. Der Gegendruck optimierte Katalysator soll diese Druckdifferenz minimieren.

4.2 10 Zoll GD Katalysator

Der Katalysator soll in der Arbeit mit untersucht werden, damit überprüft wird, ob dieser Katalysator wirklich den Gegendruck mindert. Die Beschichtung ist gleich der





Beschichtungen der anderen Katalysatoren. Der Unterschied soll lediglich das Beschichtungsverfahren sein. Bei diesem Katalysator gibt es keinen OEZ und Online Dosierung, da er für die Volumenoptimierung nicht benötigt wird.

4.2.1 Stationäre Betriebspunkte

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Schlupfversuche nur noch in Tabellen dargestellt, da sich die Diagramme sehr ähnlich wie bei den anderen Katalysator verhalten und nur eine Zusammenfassung notwendig ist.

BP	Dreh- zahl	Einspritz- menge	т	Masse Abgas	NO _x	NO ₂	α 1	α 2	max. Füllst.	Füllst. 90%-η
[-]	[-]	[mg/Hub]	[°C]	[kg/h]	[ppm]	[ppm]	[mg/s]	[mg/s]	[mg]	[mg]
1	2210	10,3	221	194,6	118,5	52,2	17,2	34,4	6214	926
2	2060	11,5	237	164,1	91,2	45,0	10,8	21,6	5770	574
3	1100	14,2	252	67,2	94,0	65,4	8,3	16,6	5753	1265
4	2330	16,0	286	241,6	159,3	88,4	34,1	68,2	3733	404
5	1500	16,3	310	96,5	76,5	33,2	8,1	16,2	3637	110
6	1100	22,0	319	89,3	231,0	109,0	14,8	29,6	4147	77
7	1400	23,0	352	111,7	128,2	38,3	11,1	22,2	1885	38
8	2000	23,0	353	192,6	154,3	70,7	21,7	43,4	1679	162

Tabelle 9: stationäre Betriebspunkte des 10 Zoll Gegendruck optimierten Katalysators

Im Gesamten verhält sich dieser Katalysator ähnlich wie der andere Katalysator. Beim maximalen Füllstand ist wiederum der Betriebspunkt 6 höher vom Füllstand wie die zwei vorhergehenden Betriebspunkte. Aufgrund des geringen Massenstroms, aber des hohen Stickoxid-Gehalts wird sehr viel Ammoniak dosiert. Dieses wird im Katalysator eingelagert. Durch den niedrigen Massenstrom kann dieses Ammoniak besser eingelagert und gehalten werden, als wenn mehr Abgas durchströmt, da dieses dann durch den gleichen Querschnitt viel schneller durchströmen würde.

Bei den 90%-Umsatz-Punkten verhalten sich der dritte und der letzte Betriebspunkt gleich wie beim 10 Zoll Katalysator. Beim dritten Betriebspunkt ist mehr Stickstoffdioxid als Stickstoffmonoxid vorhanden und dieses reagiert langsamer. Deswegen wird ein höherer Füllstand erreicht, als bei den vorhergehenden Betriebspunkten. Der letzte Betriebspunkt lässt sich so erklären, dass der Abgasmassenstrom sehr hoch und auch mehr Stickstoffmonoxid vorhanden ist und die Verweilzeit gering ist, wodurch der 90%-Umsatz-Punkt nach hinten verschoben wird.





Gleichzeitig kann festgestellt werden, dass sich die Betriebspunkte bei den einzelnen Katalysatoren sehr ähnlich verhalten. Der einzige eindeutige Unterschied ist, dass der maximale Füllstand, obwohl das Volumen der Katalysatoren ident ist, trotzdem hier niedriger ist. Dafür wird im Durchschnitt der Umsatz früher erreicht. Hierauf wird aber im Kapitel Ergebnisse / Diskussion näher eingegangen. Der niedrigere Füllstand muss anscheinend mit dem anderen Beschichtungsverfahren zusammenhängen und wird im Realbetrieb in Zuge der Arbeit nicht untersucht, da hier lediglich festgestellt werden soll, ob der Katalysator den Gegendruck mindert.

Als nächstes wird auf den maximalen Umsatz der Betriebspunkte eingegangen.

Tabelle 10: maximaler Umsatz der Betriebspunkte des 10 Zoll Gegendruck optimierten Katalysators

BP	[-]	1	2	3	4	5	6	7	8
max. Umsatz	[%]	99,9	100,0	99,8	99,9	100,0	99,9	99,9	99,9

Es ist ersichtlich, dass der Umsatz dem Umsatz des 10 Zoll Katalysators ähnlich bzw. ziemlich ident ist. Der kleinere Füllstand scheint den maximalen Umsatz anscheinend nicht zu beeinflussen.

4.2.2 Druckuntersuchung

Da es beim 10 Zoll GD Katalysator hauptsächlich auf den Gegendruck ankommt, wird er ebenfalls mit der Volllastkurve untersucht. Die anderen Katalysatoren scheiden bei der Untersuchung aus, da sie nicht das gleiche Volumen haben und daher das Druckverhalten unterschiedlich und so nicht mehr vergleichbar wäre.





Abbildung 18: Volllastkurve des 10 Zoll GD Katalysators

Insgesamt kann festgestellt werden, dass ein kleiner Unterschied bei den Drücken beobachtet werden kann. Lediglich der Druck nach dem SCR-Katalysator ist ein wenig höher als bei dem 10 Zoll Katalysator, ansonsten ist der Druck niedriger. Der absolute Druck vor dem SCR-Katalysator ist niedriger als beim 10 Zoll Katalysator und beträgt unter 300 mbar. Da das weniger ist als beim 10 Zoll Katalysator, scheint eine Druckminderung durch ein anderes Beschichtungsverfahren möglich zu sein. Der Vergleich zwischen den beiden Katalysatoren ist in Kapitel Ergebnisse / Diskussion näher ersichtlich.

4.3 8 Zoll Katalysator

Der 8 Zoll Katalysator wird mit den Schlupf-, Online Dosierungs- und OEZ-Versuchen untersucht. Er setzt sich aus zwei 4 Zoll Katalysatoren zusammen.

4.3.1 Stationäre Betriebspunkte

Auch bei diesem Katalysator werden die Daten in Tabellen zusammengefasst, da die Diagramme sehr ähnlich sind.





BP	Dreh- zahl	Einspritz- menge	т	Masse Abgas	NO _x	NO ₂	α 1	α 2	max. Füllst.	Füllst. 90%-η
[-]	[-]	[mg/Hub]	[°C]	[kg/h]	[ppm]	[ppm]	[mg/s]	[mg/s]	[mg]	[mg]
1	2210	10,3	221	194,6	118,5	52,2	17,2	34,4	5120	1267
2	2060	11,5	237	164,1	91,2	45,0	10,8	21,6	4803	644
3	1100	14,2	252	67,2	94,0	65,4	8,3	16,6	4766	1735
4	2330	16,0	286	241,6	159,3	88,4	34,1	68,2	3202	513
5	1500	16,3	310	96,5	76,5	33,2	8,1	16,2	3203	169
6	1100	22,0	319	89,3	231,0	109,0	14,8	29,6	3688	129
7	1400	23,0	352	111,7	128,2	38,3	11,1	22,2	2153	43
8	2000	23,0	353	192,6	154,3	70,7	21,7	43,4	1882	84

Tabelle 11: stationäre Betriebspunkte des 8 Zoll Katalysators

Die Füllstände verhalten sich ähnlich wie bei den vorhergehenden Katalysatoren. Der maximale Füllstand ist beim Betriebspunkt 6 wiederum höher und lässt sich wie in Kapitel 4.2.1 erklären.

Bei den Betriebspunkten 3 und 8 weicht der Füllstand wieder ab wie schon bei beim 10 Zoll GD optimierten Katalysator.

Als nächstes wird der maximale Umsatz betrachtet.

Tabelle 12: maximaler Umsatz der Betriebspunkte des 8 Zoll Katalysators

BP	[-]	1	2	3	4	5	6	7	8
max. Umsatz	[%]	99,3	100,0	99,6	99,8	99,9	100,0	99,9	99,9

Auch hier ist der Umsatz sehr gut und die geringen Unterschiede lassen sich mit der Messstreuung erklären.







Online Dosierung 4.3.2

Abbildung 19: Online Dosier-Punkt des 8 Zoll Katalysators

Der Umsatz dieses Katalysators ist ebenfalls dem Dosierungsfaktor ähnlich. Das heißt, bei einer stöchiometrischen Dosierung von 0,4 beträgt der Umsatz in etwa 40%. In der Zeit zwischen den Dosierungen fällt der Umsatz wieder auf 0%, da die Dosierung eingestellt wird. Das deutet darauf hin, dass das gesamte Ammoniak aufgebraucht wird. Das Ammoniak, das am Ende der Messung vom FTIR erfasst wird, ist so gering, dass es sich durch die Messungenauigkeit erklären lässt.

Die Temperaturänderung beträgt lediglich 1°C. Das ist eine so geringe Schwankung, dass sie aus einer Messungenauigkeit verursacht wird.

Zur Übersicht werden in der folgenden Tabelle die Daten des stationären Betriebspunktes angegeben.



BP	Dreh- zahl	Einspritz- menge	т	Masse Abgas	NO _x	NO ₂	α 1	α 0,4	α 0,6	α 0,8
[-]	[-]	[mg/Hub]	[°C]	[kg/h]	[ppm]	[ppm]	[mg/s]	[mg/s]	[mg/s]	[mg/s]
9	2480	36	410	421,7	473	181,6	163	65,2	97,8	130,4

Tabelle 13: stationäre Daten des Betriebspunktes 9 des 8 Zoll Katalysators



4.3.3 Österreich Zyklus



Abbildung 20: OEZ des 8 Zoll Katalysators

- Rohabgas - nach NSC - nach SCR

Das erste, das im Vergleich zum 10 Zoll Katalysator auffällt ist, dass der maximale Schlupf mit 59 ppm mehr als doppelt so groß ist, wie beim 10 Zoll Katalysator. Detailliert kann es später mit der tabellarischen Zusammenfassung des Schlupfes der verschiedenen Phasen



betrachtet werden. Die Masse Stickoxid nach dem SCR-Katalysator ist sehr gering. Insgesamt wird weniger als 15 g Stickoxid nicht umgesetzt.

Am schwierigsten ist beim OEZ und dadurch auch im realen Betrieb der Füllstand im Fahrzeug zu regeln. Dadurch, dass der Füllstand im dynamischen Betrieb immer der Situation angepasst werden muss, variiert ständig der Sollfüllstand. Deshalb muss der Istfüllstand durch Dosierungen dem Sollfüllstand angepasst werden. Da sich der immer ändert, reagiert das System mit Verzögerungen und daher kommt es zu Abweichungen zwischen dem Soll- und Istfüllstand. Gerade in der Autobahnphase ist dies fatal. Es kommt so zum Schlupf. Das Verhalten ist hier ident dem 10 Zoll Katalysator und wird im Kapitel 4.1.3 erklärt. Diese Phase ist beim Schlupf immer genau im Auge zu behalten, so wie die Stadtphase durch niedrige Temperaturen beim Stickoxid beachtet werden muss, da hier das SCR-System noch nicht oder kaum arbeitet.

Der Stickoxid-Massenstrom zeigt deutlich, wie viel Stickoxid beim SCR-Katalysator nach Aktivierung des Katalysators umgesetzt wird. Es wird nach der Aktivierung ein Großteil des Stickoxides entfernt.

Zur detaillierten Betrachtung werden die Stickoxide und der Schlupf in den einzelnen Fahrphasen aufgeteilt und die gesamten Stickoxide und der gesamte Schlupf angegeben. Die vier Phasen sind auf Stadt, Überland, Autobahn und nochmals Überland bezogen.

	Kilometer	Rohabgas	nach NSC	nach SCR
	[km]	[g/km]	[g/km]	[g/km]
Phase 1	25,04	0,467	0,361	0,309
Phase 2	21,19	0,604	0,284	0,097
Phase 3	54,43	0,426	0,280	0,003
Phase 4	52,08	0,340	0,197	0,027
Gesamt	152,74	0,428	0,266	0,074

Tabelle 14: Stickoxide bei den einzelnen Fahrphasen beim 8 Zoll Katalysator



	Kilometer	nach SCR
	[km]	[g/km]
Phase 1	25,04	0,0000
Phase 2	21,19	0,0000
Phase 3	54,43	0,0132
Phase 4	52,08	0,0017
Gesamt	152,74	0,0053

Tabelle 15: Ammoniak-Schlupf bei den einzelnen Fahrphasen beim 8 Zoll Katalysator

Das Stickoxid ist im Unterschied zum 10 Zoll Katalysator weniger umgesetzt worden, aber der Unterschied ist noch nicht so groß. Das heißt der Umsatz des 8 Zoll Katalysators ist noch gut im Vergleich mit dem 10 Zoll Katalysator. Das Stickoxid hat ungefähr einen Unterschied von 0,003 g/km. Der Schlupf hingegen ist mehr als doppelt so groß wie beim 10 Zoll Katalysator. Beim 10 Zoll Katalysator beträgt der Schlupf bei der Autobahnphase 0,0053 g/km und insgesamt 0,0024 g/km. Daher ist der Schlupf doch sehr viel größer als beim 10 Zoll Katalysator. Diese Unterschiede werden später im Kapitel Ergebnisse / Diskussion detaillierter dargestellt.

4.4 6 Zoll Katalysator

4.4.1 Stationäre Betriebspunkte

Auch hier werden die Betriebspunkte wieder nur tabellarisch zusammengefasst und die Diagramme aufgrund ihrer Ähnlichkeit erst im Anhang dargestellt.





BP	Dreh- zahl	Einspritz- menge	т	Masse Abgas	NO _x	NO ₂	α 1	α 2	max. Füllst.	Füllst. 90%-η
[-]	[-]	[mg/Hub]	[°C]	[kg/h]	[ppm]	[ppm]	[mg/s]	[mg/s]	[mg]	[mg]
1	2210	10,3	221	194,6	118,5	52,2	17,2	34,4	4086	1734
2	2060	11,5	237	164,1	91,2	45,0	10,8	21,6	4012	711
3	1100	14,2	252	67,2	94,0	65,4	8,3	16,6	4010	1683
4	2330	16,0	286	241,6	159,3	88,4	34,1	68,2	2267	587
5	1500	16,3	310	96,5	76,5	33,2	8,1	16,2	2634	152
6	1100	22,0	319	89,3	231,0	109,0	14,8	29,6	2984	111
7	1400	23,0	352	111,7	128,2	38,3	11,1	22,2	1526	45
8	2000	23,0	353	192,6	154,3	70,7	21,7	43,4	1299	81

Tabelle 16:stationäre Betriebspunkte des 6 Zoll Katalysators

An sich verhalten sich die Füllstände simultan wie bei den anderen Katalysatoren. Das heißt, dass sich die bekannten Abweichungen wie bei den anderen Katalysatoren erklären lassen. Es ist lediglich so, dass insgesamt der Füllstand wieder weniger geworden ist, da das Volumen auch geringer ist. Das einzig neue ist, dass der Betriebspunkt 4 sehr viel niedriger ist wie die umgebenden Betriebspunkte. Der Grund dafür könnte sein, dass der Abgasmassenstrom sehr hoch ist und deswegen das Ammoniak sehr schnell nach hinten aus dem Katalysator wandert. Dies tritt gerade bei kleineren Volumen auf, da hier der Puffer nach hinten fehlt. Bei den größeren Volumen ist daher der Effekt noch nicht aufgetreten, da das größere Volumen diese Ammoniak-Welle hinten eingelagert hat. Bei den Betriebspunkten 3 und 8 lassen sich die Verzögerungen des Erreichens des 90%-Umsatz so erklären, dass hier eine geringe Verweilzeit aufgrund der hohen Raumgeschwindigkeit herrscht.

Tabelle 17: maximaler Umsatz der Betriebspunkte des 6 Zoll Katalysators

BP	[-]	1	2	3	4	5	6	7	8
max. Umsatz	[%]	99,1	100,0	99,4	99,0	99,9	99,9	99,8	99,7

Auch bei diesem Katalysator ist die Umsatzrate bei 100%. Ob 100% oder 99% umgesetzt werden, liegt in der Messungenauigkeit und kann noch nicht als Umsatzeinbuße gesehen werden.







4.4.2 Online Dosierung

Abbildung 21: Online Dosierung des 6 Zoll Katalysators

Bei der Online Dosierung verhält sich der 6 Zoll Katalysator wie die anderen Katalysatoren. Auch hier ist der Umsatz ähnlich wie die Dosierung. Die Temperatur ist aufgrund von technischen Probleme nicht mitgemessen worden, verhält sich wahrscheinlich aber wie bei den anderen Online Dosierungen, da die Temperatur immer in der Mitte des Katalysators gemessen wird und daher immer in etwa gleich ist.

4 ppm Ammoniak-Schlupf sind gering, vor allem wenn noch die Messungenauigkeit einkalkuliert wird. Somit kann dieser Schlupf eher vernachlässigt werden.

Der Vollständigkeit halber werden auch hier die Daten des Betriebspunktes angegeben.





BP	Dreh- zahl	Einspritz- menge	т	Masse Abgas	NO _x	NO ₂	α 1	α 0,4	α 0,6	α 0,8
[-]	[-]	[mg/Hub]	[°C]	[kg/h]	[ppm]	[ppm]	[mg/s]	[mg/s]	[mg/s]	[mg/s]
9	2480	36	410	421,7	473	181,6	163	65,2	97,8	130,4

Tabelle 18: stationäre Daten des Betriebspunktes 9 des 6 Zoll Katalysators





Abbildung 22: OEZ des 6 Zoll Katalysators

- Rohabgas - nach NSC - nach SCR

Die Masse an Stickoxiden verhalten sich ähnlich wie bei den anderen Katalysatoren. Zu Beginn des OEZ fängt der Istfüllstand zu sinken an, eine Dosierung kann allerdings noch nicht stattfinden, da die Temperatur zu niedrig ist. Die einzige Erklärung dafür ist, dass zwar die Dosierung noch nicht freigeschaltet ist, die niedrigen Temperaturen allerdings



ausreichen, dass der Katalysator schon kurzfristig aktiviert ist. Die Stickoxidmasse nach dem SCR-Katalysator scheint dies zu bestätigen, da diese zu diesem Zeitpunkt auch niedriger wie das Rohabgas geworden ist. Ab den Denox-Phasen steigt der Füllstand wieder wegen demselben Grund wie schon im Kapitel 4.1.3 erklärt wird.

Der Ammoniak-Schlupf erreicht einen maximalen Wert von 59 ppm, dass entspricht denselben Wert wie beim 8 Zoll Katalysator. Wieder werden dazu die Werte der Phasen tabellarisch dargestellt. Phase 1 ist wiederum die Stadtphase, Phase 2 die Überlandphase, Phase 3 die Autobahnphase und Phase 4 die Überlandphase.

	Kilometer	Rohabgas	nach NSC	nach SCR
	[km]	[g/km]	[g/km]	[g/km]
Phase 1	25,04	0,446	0,352	0,311
Phase 2	21,19	0,583	0,281	0,103
Phase 3	54,44	0,411	0,274	0,006
Phase 4	52,08	0,333	0,190	0,036
Gesamt	152,75	0,414	0,259	0,080

Tabelle 19: Stickoxide bei den einzelnen Fahrphasen beim 6 Zoll Katalysator

Tabelle 20: Ammoniak-Schlupf bei den einzelnen Fahrphasen beim 6 Zoll Katalysator

	Kilometer	nach SCR
	[km]	[g/km]
Phase 1	25,04	0,0001
Phase 2	21,19	0,0001
Phase 3	54,44	0,0143
Phase 4	52,08	0,0017
Gesamt	152,75	0,0057

Auch bei diesem Katalysator kann im Vergleich zum 8 Zoll Katalysator eine Verschlechterung des Umsatzes und Schlupfes verzeichnet werden. Das Stickoxid nach dem SCR-Katalysator ist mehr geworden. Bei Phase 1 ist der Unterschied lediglich 2 mg/km, allerdings beträgt der Unterschied bei Phase 4 schon 9 mg/km. Insgesamt macht das einen





Unterschied von 6 mg/km. Das sind 7,5% Abweichung und zeigt, dass der 6 Zoll insgesamt weniger Stickoxid umsetzten kann.

Der Ammoniak-Schlupf ist im Vergleich zum 8 Zoll Katalysator um 4 mg/km schlechter. Am auffälligsten ist dabei die Autobahnphase mit einem Unterschied von 1,1 mg/km. Das sind um die 8% mehr Schlupf in dieser Phase als beim 8 Zoll Katalysator und daher schon sehr beträchtlich, vor allem weil der 10 Zoll Katalysator nur 5,3 mg/km hier verursacht hat. Es kann aber festgestellt werden, dass der Unterschied zwischen dem 6 und 8 Zoll Katalysator nicht so beträchtlich ist. Detaillierter wird dies im Kapitel Ergebnisse / Diskussion betrachtet.

4.5 4 Zoll Katalysator

4.5.1 Stationäre Betriebspunkte

Auch bei dem letzten Katalysator-Volumen werden die stationären Betriebspunkte tabellarisch dargestellt.

BP	Dreh- zahl	Einspritz- menge	т	Masse Abgas	NO _x	NO ₂	α 1	α 2	max. Füllst.	Füllst. 90%-η
[-]	[-]	[mg/Hub]	[°C]	[kg/h]	[ppm]	[ppm]	[mg/s]	[mg/s]	[mg]	[mg]
1	2210	10,3	221	194,6	118,5	52,2	17,2	34,4	1946	1376
2	2060	11,5	237	164,1	91,2	45,0	10,8	21,6	2199	761
3	1100	14,2	252	67,2	94,0	65,4	8,3	16,6	2501	2451
4	2330	16,0	286	241,6	159,3	88,4	34,1	68,2	804	695
5	1500	16,3	310	96,5	76,5	33,2	8,1	16,2	1419	126
6	1100	22,0	319	89,3	231,0	109,0	14,8	29,6	1686	117
7	1400	23,0	352	111,7	128,2	38,3	11,1	22,2	899	43
8	2000	23,0	353	192,6	154,3	70,7	21,7	43,4	536	75

Tabelle 21: stationäre Betriebspunkte des 4 Zoll Katalysators

Zunächst ist auffällig, dass sich an einigen Punkten der maximale Füllstand und der 90% erreichte Umsatz annähern. Das betrifft vor allem jene Punkte, wo die Reaktionen eher langsamer ablaufen, da das Verhältnis Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid nicht mehr 1:1 beträgt. Es bedeutet, dass ein solch kleines Volumen sehr stark von dem Verhältnis von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid und vom Abgasmassenstrom abhängt.

Als nächstes wird der maximale Umsatz tabellarisch dargestellt.




Umsatz

BP	[-]	1	2	3	4	5	6	7	8
nax.	[%]	93,2	96,4	91,1	91,9	100,0	99,9	99,8	99,

Tabelle 22: maximaler Umsatz der Betriebspunkte des 4 Zoll Katalysators

Bei diesem Katalysator ist ein Umsatz-Einbruch von bis zu 6% vorhanden. Die höheren Betriebspunkte haben einen guten Umsatz, dass sich dadurch erklären lässt, dass der Umsatz stark temperaturabhängig ist. Das Stickstoffmonoxid- und Stickstoffdioxid-Verhältnis ist bei allen vier Betriebspunkten (5-8) unterschiedlich, daher kann das nicht für den guten Umsatz verantwortlich sein. Der Abgasmassenstrom variiert ebenfalls. Daher lässt sich der Umsatz nur mit der Temperatur erklären. Bei über 300°C wird nicht mehr viel Ammoniak eingelagert. Gleichzeitig ist die Temperatur hoch genug, dass die Reaktionen schneller ablaufen wie vorher. Durch eine schnellere Reaktion ist ein großes Volumen nicht so notwendig wie bei niedrigen Temperaturen, wo die Reaktion langsamer verläuft und mehr Ammoniak in der Zeit eingelagert werden muss. Bevor bei niedrigen Temperaturen der volle Umsatz erreicht wird, schlupft der Katalysator schon aufgrund seiner geringeren Speicherkapazität.





4.5.2 **Online Dosierung**

Abbildung 23: Online Dosierung des 4 Zoll Katalysators

Der Umsatz ist bei diesem Versuch ähnlich wie bei den anderen Katalysatoren. Durch das FTIR ist ersichtlich, dass selbst bei einer unterstöchiometrischen Dosierung ein Schlupf von bis zu 11 ppm entsteht. Das ist sehr viel und deutet schon darauf hin, dass dieses Volumen zu klein ist. Vor allem, dass bei einer Dosierung kleiner Alpha 1 auch schon eine Schlupfgefahr besteht, zeigt, dass dieses Volumen für einen dynamischen Betrieb eher ungeeignet ist. Aber das soll der OEZ zeigen.

Die Temperatur schwankt wiederum nur aufgrund der Messungenauigkeit.

Zur Vollständigkeit werden wiederum die Daten des Betriebspunktes angegeben.





BP	Dreh- zahl	Einspritz- menge	т	Masse Abgas	NO _x	NO ₂	α 1	α 0,4	α 0,6	α 0,8
[-]	[-]	[mg/Hub]	[°C]	[kg/h]	[ppm]	[ppm]	[mg/s]	[mg/s]	[mg/s]	[mg/s]
9	2480	36	410	421,7	473	181,6	163	65,2	97,8	130,4

Tabelle 23: stationäre Daten des Betriebspunktes 9 des 4 Zoll Katalysators



4.5.3 Österreich Zyklus



Abbildung 24: OEZ des 4 Zoll Katalysators — Rohabgas — nach NSC — nach SCR

Anhand der Stickoxidemission kann gesehen werden, dass im Vergleich zu den anderen Katalysatoren beim 4 Zoll Katalysator das Stickoxid weniger umgesetzt und daher mehr Stickoxid emittiert wird. Der Schlupf entsteht wie bei den anderen Katalysatoren auch erst ab den Denox-Phasen. Aufgrund der Kürze des Katalysators kann das überschüssige



Ammoniak nicht so gut im hinteren Teil des Katalysators aufgefangen werden, wodurch der Schlupf größer ist als bei den anderen Katalysatoren. Der Sollfüllstand ist deswegen niedriger als bei den anderen Katalysatoren, da der Katalysator weniger Volumen hat und daher auch weniger Füllstand aufnehmen kann. Wiederum weichen die Füllstände, wie schon bei den anderen Katalysatoren, voneinander ab. Der maximale Schlupf beträgt 62 ppm. Das sind nur 3 ppm mehr als beim 6 Zoll Katalysator. Der Schlupf und ebenso die Stickoxide werden aber erst im Detail in den folgenden Tabellen dargestellt. Dabei werden die Phase wieder in die Stadt-, Überland-, Autobahn- und Überlandbereiche unterteilt.

	Kilometer	Rohabgas	nach NSC	nach SCR
	[km]	[g/km]	[g/km]	[g/km]
Phase 1	25,05	0,493	0,404	0,371
Phase 2	21,19	0,605	0,314	0,151
Phase 3	54,29	0,393	0,259	0,015
Phase 4	52,12	0,343	0,200	0,064
Gesamt	152,65	0,422	0,270	0,109

Tabelle 24: Stickoxide bei den einzelnen Fahrphasen beim 4 Zoll Katalysator

Tabelle 25: Ammoniak-Schlupf bei den einzelnen Fahrphasen beim 4 Zoll Katalysator

	Kilometer	nach SCR
	[km]	[g/km]
Phase 1	25,05	0,0001
Phase 2	21,19	0,0003
Phase 3	54,29	0,0182
Phase 4	52,12	0,0017
Gesamt	152,65	0,0071

Im Vergleich zum 6 Zoll Katalysator sind die Rohabgaswerte und NSC-Werte höher. Die Werte nach dem SCR-Katalysator sind ebenfalls höher als wie bei den anderen Katalysatoren. Der Unterschied insgesamt ist im Vergleich zum 6 Zoll Katalysator 29 mg/km. Beim Schlupf ist der Unterschied mit 1,4 mg/km vergleichbar. Gerade die Autobahnphase begründet den hohen Schlupf. Hier beträgt der Unterschied 4 mg/km. Das ist im Vergleich zu den anderen Katalysatoren beträchtlich und zeigt, dass sich der Katalysator im dynamischen





Betrieb schwer tut. Das liegt einfach daran, dass aufgrund der Kürze eine Pufferzone für überschüssiges Ammoniak fehlt.



5 Ergebnisse / Diskussion

Bei den Ergebnissen wird zuerst auf die einzelnen Versuche eingegangen und dann abschließend ein Resümee gezogen. Wie beim vorherigen Kapitel werden zuerst die stationären Betriebspunkte, dann die Online Dosierung, der OEZ und abschließend die Volllastkurve analysiert.

5.1 Stationäre Betriebspunkte

Zuerst werden die wichtigsten Daten der einzelnen Katalysatoren tabellarisch und graphisch zusammengefasst und anschließend analysiert.

BP	Dreh- zahl	Einspritz- menge	т	Masse Abgas	NO _x	NO ₂	α 1	α 2
[-]	[-]	[mg/Hub]	[°C]	[kg/h]	[ppm]	[ppm]	[mg/s]	[mg/s]
1	2210	10,3	221	194,6	118,5	52,2	17,2	34,4
2	2060	11,5	237	164,1	91,2	45,0	10,8	21,6
3	1100	14,2	252	67,2	94,0	65,4	8,3	16,6
4	2330	16,0	286	241,6	159,3	88,4	34,1	68,2
5	1500	16,3	310	96,5	76,5	33,2	8,1	16,2
6	1100	22,0	319	89,3	231,0	109,0	14,8	29,6
7	1400	23,0	352	111,7	128,2	38,3	11,1	22,2
8	2000	23,0	353	192,6	154,3	70,7	21,7	43,4

Tabelle 26: stationäre Betriebspunkte der verschiedenen Katalysatoren





		1	2	3	4	5	6	7	8	
		4"	1946	2199	2501	804	1419	1686	899	536
		6"	4086	4012	4010	2267	2634	2984	1526	1299
max. Füllstand	[mg]	8"	5120	4803	4766	3202	3203	3688	2153	1882
		10"	6886	6795	6502	4672	4506	5169	2933	2798
		10"GD	6214	5770	5753	3733	3637	4147	1885	1679
		4"	1376	761	2451	695	126	117	43	75
		6"	1734	711	1683	587	152	111	45	81
Füllstand 90%-η	[mg]	8"	1267	644	1735	513	169	129	43	84
		10"	1201	687	1624	467	114	113	43	76
		10"GD	926	574	1265	404	110	77	38	162
		4"	570	1438	50	109	1293	1569	856	461
	[mg]	6"	2352	3301	2327	1680	2272	2873	1481	1218
Puffer		8"	3853	4159	3031	2689	3034	3559	2110	1798
		10"	5685	6108	4878	4205	4392	5056	2890	2722
		10"GD	5288	5196	4488	3329	3527	4070	1847	1517
		4"	93,2	96,4	91,1	91,9	100,0	99,9	99,8	99,1
		6"	99,1	100,0	99,4	99,0	99,9	99,9	99,8	99,7
max. Umsatz	[%]	8"	99,3	100,0	99,6	99,8	99,9	100,0	99,9	99,9
		10"	99,9	100,0	99,7	99,9	99,8	99,9	99,9	99,9
		10"GD	99,9	100,0	99,8	99,9	100,0	99,9	99,9	99,9

Tabelle 27: gemessene Daten der Katalysatoren aus den Schlupfversuchen





Abbildung 25: maximaler Füllstand der stationären Betriebspunkte

Da die Betriebspunkte nach der Temperatur sortiert sind und die niedrigste Temperatur beim Betriebspunkt 1 herrscht, ist ersichtlich, dass je niedriger die Temperatur ist, desto höher ist der Füllstand, wie schon im Kapitel 4.1.1 erklärt wurde. Dabei ist ersichtlich, dass der Katalysator mit 4 Zoll erwartungsgemäß am wenigsten Füllstand hat, da er auch das kleinste Volumen besitzt. Überraschend ist eher, dass der 10 Zoll GD Katalysator deutlich weniger Füllstand erreicht wie der normale 10 Zoll Katalysator. Das kann mit dem Beschichtungsverfahren zusammenhängen und muss mit der Herstellerfirma geklärt werden.







Abbildung 26: Füllstand bei 90%-Umsatz bei den stationären Betriebspunkten

Bei diesem Diagramm ist es sehr schwer möglich ein klares Verhalten abzulesen. Eindeutig ist, dass Temperaturen unter 300°C einen höheren Füllstand benötigen, bis sie 90%-Umsatz erreicht haben. Das liegt an der langsameren Reaktion. In Summe zeigt sich je kleiner das Volumen eines Katalysators, desto höher der Füllstand, bis der Umsatz erreicht ist. Es fällt auch auf, dass beim Betriebspunkt 1 der 6 Zoll Katalysator mit Abstand den höchsten Füllstand hat. Dieses Ergebnis lässt sich nicht erklären und wird auf eine Messstreuung zurückgeführt.





Abbildung 27: Puffer zwischen 90%-Umsatz und maximalen Füllstand der stationären Betriebspunkte

Der 4 Zoll Katalysator hat den niedrigsten Füllstand und der 10 Zoll den maximalen Füllstand. Das heißt, der 10 Zoll Katalysator hat den besten Puffer und kann Überdosierung somit am besten kompensieren. Bis auf drei Betriebspunkte ist der Puffer beim 4 Zoll Katalysator unter 1000 mg. Zwei Betriebspunkte haben einen so niedrigen Füllstand, dass es ersichtlich ist, dass kaum ein Puffer vorhanden ist und 90%-Umsatz sehr nahe am Schlupf-Füllstand ist. Das bedeutet, wenn der 90%-Umsatz erreicht wird, ist die Gefahr groß, dass ein Schlupf bei diesen Punkten aufscheint. Es ist daher kritisch diesen Katalysator in einem realen Betrieb zu verwenden. Der GD Katalysator hat einen niedrigeren Füllstand wie der 10 Zoll Katalysator.





Abbildung 28: maximaler Umsatz der stationären Betriebspunkte

Bei diesem Diagramm ist sehr deutlich zu sehen, dass der maximale Umsatz bis auf den 4 Zoll Katalysator von allen anderen Katalysatoren über 99% erreicht. Das heißt beim maximalen Umsatz sind die restlichen Katalysatoren ausreichend. Nur der 4 Zoll Katalysator hat als einziger einen Umsatz-Einbruch. 91%-Umsatz sind sehr am Limit, wenn 90%-Umsatz erreicht werden sollen. Deswegen kann das auch zu einem Ausschlusskriterium für den 4 Zoll Katalysator führen.

5.2 Online Dosierung

Bei den Diagrammen sind die Umsätze sehr ähnlich. Das liegt daran, dass sich der Umsatz ähnlich dem Dosierfaktor verhält und dieser für alle Katalysatoren ident ist. Am wichtigsten ist bei diesen Versuchen der Schlupf. Beim 10 Zoll und 8 Zoll Katalysator tritt noch kein Schlupf auf. Beim 6 Zoll kann ein Schlupf von 4 ppm gemessen werden. Bei Berücksichtigung der Messungenauigkeit kann festgestellt werden, dass dieser Schlupf vernachlässigbar ist. Der 4 Zoll Katalysator erreicht schon 12 ppm, daher kommt der 4 Zoll Katalysator nicht mehr für einen Einsatz im Fahrzeug in Frage, schließlich schlupft er hier schon bei einer unterstöchiometrischen Dosierung.

5.3 Österreich Zyklus

Bei diesem Zyklus werden die einzelnen Phasen tabellarisch und graphisch im Detail gezeigt, wobei alle Katalysatoren einander gegenübergestellt werden, damit auch die





Unterschiede betrachtet werden können. Die emittierten Stickoxide werden nicht graphisch dargestellt, da daraus der Umsatz berechnet wird und somit in dessen Diagramm miteinfließt.

	Stickoxide				Umsatz				Schlupf						
Kat	[ppm]			[%]				[ppm]							
	Ph.1	Ph.2	Ph.3	Ph.4	Ges.	Ph.1	Ph.2	Ph.3	Ph.4	Ges.	Ph.1	Ph.2	Ph.3	Ph.4	Ges.
4"	371	151	15	64	109	8,2	51,9	94,2	68,0	59,6	0,1	0,3	18,2	1,7	7,1
6"	311	103	6	36	80	11,6	63,3	97,8	81,1	69,1	0,1	0,1	14,3	1,7	5,7
8"	309	97	3	27	74	14,4	65,8	98,9	86,3	72,2	0,0	0,0	13,2	1,7	5,3
10"	338	103	2	17	77	15,2	71,5	99,3	91,5	72,9	0,1	0,0	5,3	1,3	2,4

Tabelle 28: gemessene Daten der Katalysatoren aus den einzelnen Phasen des OEZ



Abbildung 29: Gesamter Stickoxid-Umsatz aus dem OEZ

Insgesamt kann gesehen werden, dass die Autobahnphase (Phase 3) den besten Umsatz hat. Danach kommt die zweite Überlandphase (Phase 4). Die Stadtphase (Phase 1) hat kaum einen Umsatz, da die Temperatur für einen guten Umsatz zu niedrig ist. Während der ersten Überlandphase (Phase 2) ist der Umsatz auch noch nicht so gut, da hier der Katalysator erst anfängt zu arbeiten. Durch diese zwei nicht so guten Phasen ist der Umsatz insgesamt nicht so gut. Deutlich sichtbar ist, dass die Umsätze mit der Größe des Volumens zunehmen. Deswegen schneidet hier der 10 Zoll Katalysator am besten ab.





Abbildung 30: Schlupf beim OEZ

Dieses Diagramm zeigt deutlich, dass ein hoher Schlupf nur bei der Autobahnphase auftritt. Jede andere Phase hat kaum einen Schlupf. Bei der Stadtphase kann nicht vorhergesagt werden, wie groß der Schlupf bei einem aktiven Katalysator wäre, da zu diesem Zeitpunkt auch noch nicht dosiert wird. Bei der ersten Überlandphase gibt es auch keinen Schlupf, hier beginnt der Katalysator aber schon zu arbeiten. Da hier noch keine Denox-Phasen auftreten und das Abgas noch nicht so heiß ist, kann hier der Katalysator mit der Dosierung sehr gut umgehen. Erst ab der Autobahnphase treten Denox-Phasen und hohe Temperaturen gleichzeitig auf. Deswegen neigen alle Katalysatoren hier zu Schlupf. Bei der zweiten Überlandphase wird es besser, da hier kaum noch denoxiert wird. Insgesamt kann festgestellt werden, dass der 10 Zoll Katalysator in dieser Abbildung am besten abgeschnitten hat.

Als nächstes werden aus den einzelnen Phasen graphische Ausschnitte gezogen, bei denen das Verhalten der einzelnen Katalysatoren betrachtet werden kann. Bei der Stadt- und Autobahnphase werden keine Diagramme dargestellt, da sich die Katalysatoren identisch verhalten. Die Diagramme werden aber zur Vollständigkeit im Anhang dargestellt.

In der Stadtphase können noch keine Unterschiede erkannt werden. Hier zählt nur das Rohabgas, weil das Abgasreinigungssytem wegen der niedrigen Temperaturen noch nicht aktiviert ist.





Abbildung 31: Detaillierte Darstellung der ersten Überlandphase des OEZ mit allen Katalysatoren

- 10 Zoll - 8 Zoll - 6 Zoll - 4 Zoll

Bei diesem Abschnitt ist ersichtlich, dass bei allen Zyklen die AGR zur gleichen Zeit abgeschaltet wird. Dadurch können die Katalysatoren gut miteinander verglichen werden, da sie so alle ziemlich dieselben Masse an Stickoxiden erhalten. Aus diesem Grund können auch die emittierten Stickoxide verglichen werden. Der 10 Zoll Katalysator kann am meisten Stickoxid reduzieren, während der 4 Zoll Katalysator deutlich weniger Reduktionsvermögen aufweist.

Die Autobahnphase hat wiederum keinen Unterschied bei der Stickoxid-Reduktion. Das liegt daran, dass bei dieser Phase Temperaturen um 315°C erreicht werden und diese in einem Temperaturbereich von "270°C bis 350°C" [72] liegen, in dem der Katalysator am besten arbeitet. Deswegen und weil genügend Ammoniak vorhanden ist, können hier alle Katalysatoren das Stickoxid vollständig umsetzen.







Abbildung 32: Detaillierte Darstellung der zweiten Überlandphase des OEZ mit allen Katalysatoren

- 10 Zoll - 8 Zoll - 6 Zoll - 4 Zoll

Auch bei diesem Diagramm verhalten sich die Stickoxid-Kurven vor dem SCR-Katalysator sehr ähnlich und überlappen sich. Deswegen ist es hier sehr deutlich, dass der 10 Zoll Katalysator den besten Umsatz erreicht, während die anderen in ihrer Volumen-Reihenfolge immer schlechter werden. Daher kann festgestellt werden, dass beim OEZ der 10 Zoll Katalysator am ehesten für eine Verwendung in Frage kommt. Bei den anderen Katalysatoren ist die Gefahr zu groß, dass sich die Stickoxide immer mehr aufsummieren und irgendwann den Grenzwert überschreiten.

5.4 Ranking der Katalysatorvolumen

In diesem Kapitel soll ein Ranking erstellt werden, bei der dargestellt wird, welcher Katalysator bei welchen Versuchen am besten abgeschnitten hat. Die Volllastkurve ist vom Ranking ausgenommen, da nur die zwei 10 Zoll Katalysatoren dort verglichen worden sind. Am Ende soll durch das Ranking festgestellt werden können, welches Katalysatorvolumen sich am besten eignet.





	Stationäre BP		Online Dosierung	OEZ				
	max. Füllst.	Puffer		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	
4"	5	5	2	4	4	4	4	
6"	4	4	1	3	3	3	3	
8"	3	3	1	2	2	2	2	
10"	1	1	1	1	1	1	1	
10" GD	2	2	-	-	-	-	-	

Tabelle 29: Ranking der Katalysatorvolumen

5.5 Volllastkurve

Die Volllastkurve dient dazu, zu kontrollieren, ob der Gegendruck optimierte Katalysator auch seine Funktion erfüllt. Deswegen wird er mit den 10 Zoll Katalysator verglichen.







Die rote Linie ist der 10 Zoll Katalysator und die Schwarze ist der Gegendruck optimierte Katalysator. Somit kann festgestellt werden, dass die Drücke vom Gegendruck optimierten Katalysator wirklich geringer sind. Lediglich beim Druck nach dem SCR ist der Druck hier höher. Der Unterschied der Drücke vor und nach den SCR-Katalysatoren wird noch detaillierter dargestellt:







Abbildung 34: Drücke im Vergleich in [mbar]

Hier kann deutlich ein Unterschied bei den einzelnen Messstellen gezeigt werden. P40 steht hier für den Druck nach dem Turbolader. Es zeigt deutlich, dass der Druck durch den Gegendruck optimierten Katalysator verbessert wird. Es sind zwar nur 20 mbar, allerdings wird eine Druckminderung dringend benötigt und da sind 20 mbar schon eine Erleichterung. Daher wird dieser Katalysator wahrscheinlich noch weiter getestet. Dies ist aber keine Aufgabe dieser Arbeit.

5.6 Resümee

Das Ziel der Arbeit ist festzustellen, welches Volumen für das Fahrzeug geeignet ist. Basierend auf dem Ranking in Tabelle 29 im Kapitel 5.4 kann festgestellt werden, dass insgesamt der 10 Zoll Katalysator am besten abschneidet. Deswegen wird dieser Katalysator beibehalten.

Die Volllastkurve hat gezeigt, dass der Gegendruck optimierte Katalysator funktioniert. Das war ein weiteres Ziel der Arbeit.



6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit soll ermittelt werden, welches Volumen für einen SCR-Katalysator im PKW geeignet ist. Des Weiteren soll untersucht werden, ob ein Gegendruck optimierter Katalysator den Druck, der durch einen SCR-Katalysator entsteht, vermindert.

Damit diese Ziele ermittelt werden können, werden verschiedene Versuche durchgeführt. Es steht von Anfang an fest, dass die Versuche so nahe wie möglich an der Realität sein sollen. Deshalb wird ein dynamischer Prüfstand mit Handschaltung verwendet.

Neben realen Testbedingungen werden zu Beginn auch Schlupfuntersuchungen durchgeführt, damit auch bei stationären Bedingungen die Katalysatoren untereinander anhand des Füllstandes und des Umsatzes verglichen werden können. Die Online Dosierung soll bei stationären Bedingungen im Detail aufzeigen wie ein Katalysator sich verhält, wenn von keinem Füllstand ausgegangen wird und dann gleich eine gewisse Menge dosiert wird. Dabei soll sich zeigen, ob eine unterstöchiometrische Dosierung schon Probleme bereiten kann oder nicht. Zum Schluss wird für den Druckvergleich eine Volllastkurve aufgestellt, damit ermittelt werden kann, ob der eine Katalysator wirklich den Gegendruck optimiert.

Die Hersteller der SCR-Katalysatoren vertreiben diese mit einem definierten Volumen. Zum Entgegenkommen der Hersteller werden deswegen Volumen untersucht, die diese auch herstellen. Es wird dabei von einem Katalysator mit 10 Zoll Länge ausgegangen, da dieses Volumen schon im Auto verwendet wird.

Da das Hauptinteresse des Autoherstellers ist, eher Platz zu sparen, werden in dieser Arbeit nur kleinere Volumen untersucht. Der 10 Zoll Katalysator besteht aus einem 4 Zoll und einem 6 Zoll Katalysator. Es sollen in dieser Arbeit ein 4, 6, 8 und 10 Zoll Katalysator untersucht werden. Für den 8 Zoll Katalysator wird ein zusätzlicher 4 Zoll Katalysator mit derselben Beschichtung besorgt. Mit diesen drei Einzelteilen können dann alle Volumen zusammengestellt werden. Der 10 Zoll Gegendruck optimierte Katalysator ist schon fix zusammengesetzt und wird nur in dieser Form auf seine Wirksamkeit untersucht. Deshalb muss er nur mit dem 10 Zoll Katalysator verglichen werden. Die Beschichtungen der Katalysatoren sind ident damit sie auch untereinander verglichen werden können. Der Unterschied zum Gegendruck optimierten Katalysator lieat ledialich im Beschichtungsverfahren.

Die Schlupfversuche dienen als Ausgangsbasis und sollen einen ersten Eindruck liefern, wie sich die Katalysatoren verhalten. Schlupfversuche sollen zeigen, wie viel Füllstand aufgebaut werden kann und wie groß dabei die Umsätze sind. Für diese Versuche wird ein schon fertiges PUMA-Programm am Motorprüfstand verwendet. Dort müssen nur mehr einige Daten der stationären Betriebspunkte angegeben werden, wie Drehzahl, Einspritzmenge und die berechnete AdBlue-Dosiermenge. Die AdBlue-Menge wird so berechnet, dass eine stöchiometrische Dosierung möglich ist. Beim Schlupfversuch wurde allerdings die doppelte Menge dosiert, damit der Schlupf schneller erreicht wird. Ab einem Schlupf von 3 ppm Ammoniak wird die Dosierung automatisch abgestellt und die stationären Bedingungen



bleiben erhalten, bis der Umsatz auf unter 5% gesunken ist. Danach wird der Motor mit hoher Drehzahl gefahren, damit der Katalysator durch die hohen Temperaturen leer wird und für die nächsten Betriebspunkte neu dosiert werden kann.

Der nächste Versuch ist die Online Dosierung. Dabei wird dasselbe Programm verwendet wie bei den Schlupfversuchen. Dabei müssen nur drei gewünschte Dosiermengen eingegeben werden und das Programm wird dabei nicht mehr auf Schlupf gestellt, sondern auf einen bestimmten zu erreichenden Füllstand vor der eigentlichen Dosierung umgestellt. Dabei wird noch die Dosierzeit eingegeben und dann läuft der Versuch ab. Anschließend wird der Katalysator wieder leer gefahren.

Die Daten des OEZ stammen aus einem realen Betrieb. Dieser wird dann in das Programm überspielt und in einzelne Punkte aufgeteilt. So werden dann diese Punkte der Reihe nach am Prüfstand abgefahren. Bei diesem Programm wird nur die Drehzahl und Einspritzmenge angeben. Mittels Handschaltung können die Schaltvorgänge wie im richtigen Fahrzeug nachgestellt werden. Die Dosierung und die anderen Parameter werden wie im Auto über die Steuergeräte berechnet. Der Sollfüllstand des Katalysators wird ebenfalls so berechnet. Die Dosierung wird dann automatisch so eingestellt, dass der Istfüllstand diesen Sollfüllstand erreicht.

Bei der Volllastkurve hat der Motor immer das volle Drehmoment und fährt somit Volllast. Dabei ändert sich die Drehzahl, damit auch der gesamte Drehzahlbereich abgedeckt wird. Durch die verschiedenen Drehzahlen kann am besten festgestellt werden, bei welcher Drehzahl der Druck wie stark variiert. Es wird an mehreren Stellen der Druck gemessen, damit auch der Druckverlauf im gesamten Abgassystem analysiert werden kann. So soll dann festgestellt werden, ob der Gegendruck optimierte Katalysator den Druck im Abgas minimieren kann.

Die stationären Betriebspunkte haben zumindest bei einem Katalysator, den 4 Zoll Katalysator, schon eher für einen Ausschluss gesorgt. Bei den maximalen Füllständen ist es klar, dass der 10 Zoll Katalysator am besten abschneidet, da das Volumen am größten ist. Der 4 Zoll Katalysator hat somit den geringsten Füllstand eingelagert. Bei diesem Ergebnis ist es lediglich erstaunlich, dass der Gegendruck optimierte Katalysator weniger Inhalt als der 10 Zoll Katalysator hat. Das ist sehr erstaunlich, da das Volumen gleich groß ist wie beim 10 Zoll Katalysator. Das könnte am unterschiedlichen Beschichtungsverfahren liegen. Wichtiger bei diesem Versuch ist die Ermittlung des Puffers. Der Puffer legt nahe, ob zwischen dem zu erreichenden Umsatz und dem maximalen Füllstand noch ein Puffer vorhanden ist. Der ist notwendig, damit bei einer eventuellen Überdosierung der Katalysator nicht schlupft. Der 4 Zoll Katalysator hat einen Puffer, der bei manchen Betriebspunkten beinahe null ist. Das heißt, dass der Katalysator bei einer Überdosierung wahrscheinlich bei manchen Betriebsbereichen einen Schlupf haben könnte. Daher scheidet der 4 Zoll Katalysator eher für eine Verwendung aus.





Die Online Dosierung zeigt dieses Bild noch einmal deutlich, da bei einer unterstöchiometrischen Dosierung der Katalysator mit ungefähr 11 ppm schon schlupft. Deswegen scheidet auch hier der 4 Zoll Katalysator aus.

Beim OEZ wird dann das Ergebnis deutlicher, da hier der Schlupf und die Umsätze in einem dynamischen Betrieb sehr gut zu überprüfen sind. Auch eine detaillierte Darstellung der einzelnen Phasen des OEZ soll einen sehr guten Hinweis auf das Verhalten der Katalysatoren geben. Deswegen ist der OEZ auch so wichtig, da hier alle Phasen des Fahrzeugbetriebes dargestellt werden können. Das sind Stadt-, Überland- und Autobahnphasen. Da häufig Fahrzeuge eher aus der Stadt auf das Land gefahren werden, ist die Stadtphase gleich zu Beginn. Für reale Bedingungen wird der Motor kalt gestartet wie beim richtigen Fahrzeug. Da in der Stadt das Auto kaum auf Volllast fährt, ist die Temperatur im SCR-Katalysator sehr kühl. Deshalb werden hier kaum Stickoxide umgesetzt. Darum drückt diese Phase den gesamten Umsatz bei jedem Katalysator. Bei der Analyse der Umsätze kann eindeutig festgestellt werden, dass der 10 Zoll Katalysator am besten die Stickoxide umsetzt. Der 8 Zoll Katalysator ist zwar beim Umsatz nicht so schlimm, allerdings ist hier der Schlupf das Problem. Auch der 10 Zoll Katalysator schlupft, aber das liegt daran, da bei der Autobahnphase die SCR-Temperatur sehr hoch ist. Dabei kann schon eingelagertes Ammoniak nicht mehr gehalten werden. Gleichzeitig entsteht durch die Denox-Phasen beim NSC noch mehr Ammoniak, welches wieder in den SCR-Katalysator gelangt. Das heißt, dass der Katalysator doppelt so viel belastet wird. Daher neigen alle Katalysatoren in diesem Bereich zum Schlupf. Dabei kann beobachtet werden, dass der 8 Zoll Katalysator in diesem Bereich schon doppelt so viel Ammoniak an Schlupf hat wie der 10 Zoll Katalysator. Aus diesem Grund zeigt der 8 Zoll Katalysator ein schlechteres Puffer-Verhalten wie der 10 Zoll Katalysator. Deshalb scheidet der 8 Zoll Katalysator aus. Bei einem solch schlechteren Verhalten kann dieser Katalysator nicht verwendet werden. Deswegen wird basierend auf diesen Ergebnissen der 10 Zoll Katalysator beibehalten.

Die Volllastkurve hat deutlich gezeigt, dass der Gegendruck optimierte Katalysator eine Verbesserung des Druckes gebracht hat. Es sind zwar nur 20 mbar Druckunterschied, da es aber so ein Problem mit dem Gegendruck gibt, wird dieser Katalysator noch weiter vermessen um zu beurteilen, ob der Katalysator auch so gute Umsätze erreicht wie der 10 Zoll Katalysator. Es ist daher nachgewiesen worden, dass dieser Katalysator tatsächlich den Gegendruck verringern kann.



7 Verzeichnisse

7.1 Literatur

- [1] Lacroix Andreas: Untersuchung eines Harnstoff-SCR-Systems zur Stickoxidminderung im Diesel-PKW-Praxiseinsatz, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2005
- [2] Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie: Stabilitätskonstante, letzte Überarbeitung am 08.12.2003 von Dagmar Wiechoczek. Online im WWW unter URL: <u>http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/stabikon.html</u>
- [3] IFA: GESTIS-Stoffdatenbank: Kohlenmonoxid. Online im WWW unter URL: <u>http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbd</u> <u>eu</u>
- [4] Pischinger Franz: Verbrennungsmotoren I und II, Vorlesungsumdruck, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1995
- [5] Kolar Jörgen: Stickoxide und Luftreinhaltung, Springer-Verlag, Heildelberg-New York, 1990, ISBN-13: 978-3-540-50935-6
- [6] Käfer Sebastian: Trockenharnstoff-SCR-System und Betriebsstrategie für Fahrzeuge mit Dieselmotor, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2004.
- [7] Fuchs Thorsten: Vorlesung Ressourcen und umweltschonende Energieanwendung, Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen, Technische Universität Kaiserslautern, 03.05.2007. Online im WWW unter URL: <u>http://www.mv.uni-kl.de/vkm/Downloads/Vorlesung%202%20Ressourcen%20-%2003052007.pdf</u>
- [8] Teigeler Martin., Schmitt Felix, Enderle Christian., Wirbeleit Friedrich, Bockhorn Henning: Mechanismen der NOx-Bildung und –Reduktion: Ansätze zur innermotorischen Nox-Absenkung unter dieselmotorischen Bedingungen; 2. Dresdner Motorenkolloquium, 1997
- [9] Weisweiler Werner, Maurer Bernd: Stickoxidverminderung in Abgasen von Dieselund Mager-Otto-Motoren nach dem SCR-Verfahren; Dieselmotorentechnik 98, Band 553, Expert Verlag Renningen-Malmsheim, 1998
- [10] Schäfer Fred, Van Basshuysen Richard, List Hans: Schadstoffreduzierung und Kraftstoffverbrauch von PKW-Verbrennungsmotoren; Springer-Verlag Wien, 11.1993, ISBN-13: 9783211824856





- [11] Volkswagen AG, Forschung und Entwicklung: Nicht limitierte Automobil-Abgaskomponenten; Volkswagen AG, Forschung und Entwicklung; Wolfsburg, 1988
- [12] BGBI.II.: Anhang I: Stoffliste (MAK-Werte und TRK-Werte), 11.09.2007. Online im WWW unter URL: <u>http://www.ris.bka.gv.at/Dokumente/BgbIAuth/BGBLA 2007 II 243/COO 2026 100</u> <u>2 366060.pdf</u>
- [13] Europäisches Parlament und der europäische Rat (Hrsg.): Verordnung über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge, Verordnung (EG) Nr.715/2007, Stand 31.12.2012.
- [14] Binder Kurt.: Maßnahmen zur innermotorischen NO_x-Absenkung, 2. Dresdner Motorenkolloquium, 1997
- [15] Remmels Werner, Velji Armin: Grundsatzstudie: Einfluss der Abgasrückführung auf Emission und Wirkungsgrad, 2.Dresdner Motorenkolloquium, 1997
- [16] Herr Andreas: Thermische Zersetzung von Festharnstoff für mobile SCR-Katalysatoranwendungen, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2004. Online im WWW unter URL: <u>https://kluedo.ub.uni-kl.de/frontdoor/index/index/year/2005/docld/1598</u>
- [17] Mollenhauer Klaus, Tschöke Helmut: Handbuch Dieselmotoren, Springer Verlag Berlin 3.Auflage, 2007, ISBN-13: 978-3-540-72164-2
- [18] Pischinger Stefan, Schnitzler Jürgen, Wiartalla Andreas, Scholz Volker: Untersuchungen zum Einsatz eines NO_x-Speicherkatalysators im PKW-Dieselmotor, Motortechnische Zeitschrift, Vieweg Verlag, 03/2003
- [19] Schütte Torsten: Ablagerungs- und Alterungsverhalten wässriger Harnstofflösung bei selektiver katalytischer Reduktion von Stickoxidemissionen, Dissertation, Leuphana Universität Lüneburg, 2010. Online im WWW unter URL: <u>http://opus.unilueneburg.de/opus/volltexte/2010/14193/pdf/Dissertation Schuette Schwaerzung.pdf</u>
- [20] Dietsche Karl, Klingebiel Maria, Müller Ralf: Abgastechnik für Dieselmotoren, Robert Bosch GmbH, Verlag P. Christiani, 2004, ISBN-13: 9783865220820
- [21] Van Basshuysen Richard, Schäfer Fred: Handbuch Verbrennungsmotor, Vieweg+Teubner Verlag 2.Auflage, Braunschwieg/Wiesbaden, 2002, ISBN 9783528139339





- [22] Mayer Thorsten: Feststoff-SCR-System auf Basis von Ammoniumcarbamat, Dissertation, Technische Universität Kaiserlautern, 2005. Online im WWW unter URL: <u>https://kluedo.ub.uni-kl.de/files/1703/Endversion_Dissertation_Mayer.pdf</u>
- [23] VDA WG AdBlue, Sitzungsprotokoll am 15.11.2001
- [24] BASF, the chemical company: AdBlue, Sichterheitsdatenblatt, gemäß Verordnung (EG) Nr.1907/2006, 30183433/SDS_GEN_DE/DE, März 2008
- [25] BASF, the chemical company: AdBlue, Technisches Merkblatt M6221 d, November 2006
- [26] ISO 22241-1: Diesel engines NO_x reduction agent AUS 32- Part 1: Quality 6requirements, Reference number: ISO 22241-1:2006I, 15.10.2006
- [27] BUA, Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (Hrsg.): *BUA-Stoffbericht* 76:*Harnstoff*, Wiley VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Stand 10/1991.
- [28] Koebel Manfred, Strutz Ernst: Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects, Verlag Industrial & Engeneering Chemical Research, Nr. 42, 10. April 2003
- [29] Ullmann Fritz, Lützow D., Reuss G: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 12, , Harnstoff, Verlag Wiley VCH, Weinheim, 1976
- [30] Schaber Peter, Colson James, Higgins Stephen, Thielen Daniel, Anspach Bill, Brauer Jonathan: Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel, Thermochemica Acta, Nr. 424, Elsevier-Verlag, 2004
- [31] Kunz Dagmar: Abgasanalytik bei Dieselmotoren mit Anlagen zur selektiven katalytischenReduktion (SCR) von Stickoxiden, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 1996
- [32] von Kern Werner, Paul Hermann, Mehren Walter: Über die Polymerisation der Cyanursäure und die Struktur des Cyamelids, Bericht, Zeitschrift: Die Makromolekulare Chemie, Band 14, Ausgabe 1, Verlag Wiley VCH, Universität Mainz, 1954, ISSN: 0025-116X
- [33] Hantzsch Arthur: Über das Cyamelid, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Nr. 38, 1905
- [34] Schiltknecht Friedrich Johann: Über den Reaktionsmechanismus der Pyrolyse von Harnstoff zu Cyanursäure, Dissertation, ETH Zürich, 1963





- [35] Ostrogovich Georgio, Bagaloglu Radu: Die Kinetik der Thermolyse von Harnstoff und der darauf folgenden Umwandlungen, Teil II, Revue Roumaine de Chimie, Nr. 10, Roumanian Academy, 1965
- [36] BUA, Beratergremium f
 ür umweltrelevante Altstoffe (Hrsg): BUA-Stoffbericht 105: Melamin, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft S. Hirzel-Verlag, Stuttgart, Stand 06/1992
- [37] Ullmann Fritz: Melamin, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 16, Verlag Wiley VCH, 4. Auflage, Weinheim, 1976
- [38] Brockhaus: Alterung, A-ANAT, Brockhaus Enzyklopädie in 30 Bänden, Bibliografisches Institut und F. A. Brockhaus AG, 21. Auflage, Leipzig Mannheim, 2006
- [39] Bosch: Benzin-Direkteinspritzung (BDE), CD-Rom, 2001
- [40] Puppe Lothar: Zeolithe Eigenschaften und technische Anwendungen, Zeitschrift: Chemie in unserer Zeit, Band 20, Ausgabe 4, Verlag Wiley VCH, 1986
- [41] Kern Paul Michael: Entwicklung einer Hochdurchsatztechnologie für Dieselabgaskatalysatoren, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2010
- [42] Hagen Anke: Mikroporöse Molekularsiebe Zeolithe, Forschung, .Online im WWW unter URL: <u>http://struktur.kemi.dtu.dk/ankehagen/deutsch/forschung/zeolithaufbau.htm</u>
- [43] Gantner Markus: Zeolithe Struktur und Eigenschaften, Vorlesung Übungen in Vortragen mit Demonstrationen – Anorganische Chemie, Didaktik der Chemie, Universität Bayreuth, WS 06/07. Online im WWW unter URL: <u>http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/zeolithe/zeolithe.htm</u>
- [44] Smarsly Bernd: Zeoltihe, Vortrag von 20.12.1995, Datenbank Chemischer Schulversuche (DaChS), Dr. Reiß, Lehramt Chemie, Philipps-Universität Magdeburg, WS 1995/96. Online im WWW unter URL: <u>http://www.chids.de/dachs/expvortr/597Zeolithe Smarsly Scan.pdf</u>
- [45] Brandenberger Sandro: Selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO mit NH3 über Fe-ZSM-5: Identifizierung der aktiven Zentren, hydrothermale Desaktivierung und Stabilisierung, Dissertation, ETH Zürich, 2010. Online im WWW unter URL: <u>http://www.psi.ch/ceg/PublicationsEN/Brandenberger, PhD thesis, ETH Zurich, 20</u> <u>10.pdf</u>
- [46] Hagen Jens: Technische Katalyse, VCH Verlagsgesellschaft GmbH,1996, ISBN-13: 978-3527287239





[47] Hoogestraat Dirk, Kuhlmann Arne, Medra Edina, Necke Mandus, Rößner Frank: Saure Eigenschaften der Zeolithe, Lerneinheit, Kurs Nr. 3671. Online im WWW unter URL: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/heterogene katalyse/acide ka

http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/heterogene_katalyse/acide_ka t/acide_kat.vlu/Page/vsc/de/ch/10/heterogene_katalyse/acide_kat/saure_eigenschaft en_der_zeolithe/saure_eigenschaften_der_zeolithe.vscml.html

- [48] Scharr Detlef: Zeolithhaltige Katalysatoren für die Nachbehandlung von sauerstoffreichen Abgas aus Dissertation, Universität Verbrennungsmotoren, Stuttgart, 2007. Online im WWW unter URL: http://elib.unistuttgart.de/opus/volltexte/2007/3299/pdf/Diss SCHARR 2007.pdf
- [49] Kostas S. Triantafyllidis, Vasile I. Parvulescu: Zeolites for DeNO_x applications, in Zeolites in Chemical Engineering, Holzapfel Harald, Arnold Claudia, Verlag ProcessEng Engineering GmbH, 21.04.2011, ISBN-13: 978-3902655080
- [50] Curtin Teresa: Selective Catalytic Reduction of NO_x, Enviromental Catalysis, Vicki H. Grassian, Taylor and Francis-Group, 2005, ISBN-13: 978-1-57444-462-9
- [51] Andre Horn: Aktive plasmachemische NO₂-Erzeugung zur Verbesserung der Tieftemperaturaktivität eines Harnstoff-SCR-Systems, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2007
- [52] Koebel Manfred, Elsener Martin, Madia Giuseppe: NO_x-Verminderung in Dieselabgasen mit Harnstoff-SCR bei tiefen Temperaturen, Motortechnische Zeitschrift, Vieweg Verlag, 2/2001
- [53] Weisweiler Werner, Buchholz Frank, Schmitzer Stefan, Walz Christian: Entwicklung eines GD-Kat-Systems für Pkw mit festem Harnstoff als Reduktionsmittel: Laboruntersuchungen mit Modellgas, 9. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Tagungsband, 2000
- [54] Emitec: Katalysatoren vor der Abgasturbine von Turboladern bei Dieselmotoren, August 2008. Online im WWW unter URL: <u>http://www.emitec.com/fileadmin/user_upload/Bibliothek/Prospekte/100909_PTC_D.p</u> <u>df</u>
- [55] Jacob Eberhard, Emmerling Gerhard, Döring Andreas, Graf Ulrich, Harris Michael, van der Tillaart Johan, Hupfeld Bernd: NO_x-Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystemen (gesteuerter Diesel-Katalysator), 19. Internationales Wiener Motorensymposium, Tagungsband 1, 1998
- [56] Walz Christian: NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchung zum Einfluss des NO₂-Anteils, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2000





- [57] Madia Giuseppe, Koebel Manfred, Elsener Martin, Wokaun Alexander: Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO with various NO-Fractions, Industrial and Engineering Chemistry Research, Nr. 41, 2002
- [58] Mahesh W. Kumthekar, Umit S. Ozkan: Use of isotopic transient techniques in the study of NO reduction reactions, Applied Catalysis A: General, Nr. 151, Ausgabe 1, S. 289-303, Elsevier Ltd, 1997
- [59] Oliver Kröcher, Mukundan Devadas, Martin Elsener, Alexander Wokaun, Nicola Söger, Marcus Pfeifer, Yvonne Demel, Lothar Mussmann: Investigation of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ on Fe-ZSM5 monolith catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, Nr. 66, Ausgabe 3-4, S. 208-216, Elsevier Ltd, 2006
- [60] Mukundan Devadas, Oliver Kröcher, Martin Elsener, Alexander Wokaun, Nicola Söger, Marcus Pfeifer, Yvonne Demel, Lothar Mussmann: Influence of NO₂ on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5, Applied Catalysis B: Environmental, Nr. 67, Ausgabe 3-4, S. 187-196, Elsevier Ltd, 2006
- [61] Guido Busca, Luca Lietti, Gianguido Ramis, Francesco Berti: Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review, Applied Catalysis B: Environmental, Nr. 18, Ausgabe 1-2, S. 1-36, Elsevier Ltd, 1998
- [62] Gianguido Ramis, Guido Busca, Fiorenzo Bregani, Pio Forzatti: Fourier transforminfrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on vanadia-titania and mechanism of selective catalytic reduction, Applied Catalysis, Nr. 64, S. 259-278, Elsevier Ltd, 1990
- [64] Makoto Inomata, Akira Miyamoto, Yuichi Murakami: Mechanism of the reaction of NO and NH₃ on vanadium oxide catalyst in the presence of oxygen under the dilute gas condition, Journal of Catalysis, Nr. 62, Ausgabe 1, S.140-148, Elsevier Ltd, 1980
- [65] Klimczak Margarete: Entwicklung und Anwendung einer Technologie zur Untersuchung der chemischen Desaktivierung von SCR-Katalysatoren durch anorganische Gifte, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2010
- [66] Paulo. C. de Sousa Filho, Luciano F. Gomes, Kleber T. de Oliveira, Cláudio R. Neri, Osvaldo A. Serra: Amphiphilic cerium(III) β-diketonate as a catalyst for reducing diesel/biodiesel soot emissions, Applied Catalysis A: General, Nr. 360, S. 210-217, Elsevier Ltd, 2009





- [67] Geoffrey McCullough, Roy Douglas, Nicholas McDowell: Deactivation of Oxidation Catalysts by Oil-Derived Sulphur, SAE Technical Paper 2004-01-1738, doi: 10.4271/2004-01-1738, 2004
- [68] Günter Pahlke, Dr. Detlef Keller: Einflüsse von Additiven und Motoröl auf spezifische Fahrzeugemissionen, Mineralöltechnik, Heft 02/02, UNITI-Mineralöltechnologie GmbH, ISSN 0341-1893, 2002
- [69] Jens Beck, Jürgen Brandenstein, Sven Unterberger, Klaus R.G Hein: Effects of sewage sludge and meat and bone meal Co-combustion on SCR catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, Nr. 49, Ausgabe 1, S. 15-25, Elsevier Ltd, 2004
- [70] Yisun Cheng, Clifford Montreuil, Giovanni Cavataio, Christine Lambert: Sulfur Tolerance and DeSOx Studies on Diesel SCR Catalysts, SAE Technical Paper 2008-01-1023, doi: 10.4271/2008-01-1023, 2008
- [71] Munack Axel, Ruschel Yvonne, Schwarz Stefan, Jürgen Bünger, Jürgen. Krahl: Bestimmung der Emissionen und der Partikelgrößenverteilung (Feinstaub) im Abgas eines modernen Euro-4-Nutzfahrzeugmotors mit SCR-Abgasreinigung im Betrieb mit Biodiesel, Projekt, 2006. Online im WWW unter URL: www.ufop.de/files/1013/3918/4163/Abschlussbericht SCR-final.pdf
- [72] Heiml Oliver: Gespräch: gängige Faustregel in der Firma, bei der der SCR-Katalysator am besten arbeitet

7.2 Abkürzungsverzeichnis

#	Partikelteilchen
%	Prozent
°C	Grad Celsius
α	Alpha
η	Umsatz
λ	stöchiometrischer Sauerstoffbedarf
ρ	Dichte
φ	Volumenanteil
ω	Massenanteil
AGR	Abgasrückführung
Al	Aluminium
AlO ₄ -SiO ₄ -Tetraeder	Alumosilikate
AMA	Abgasmessanlage
As	Arsen
BaCO ₃	Bariumcarbonat





Ba(NO ₃) ₂	Bariumnitrat
BaO	Bariumoxid
BP	Betriebspunkt
с	Konzentration
СН	Methingruppe
CH	Methylengruppe
CN	Cyanid
СО	Kohlenmonoxid
CO2	Kohlendioxid
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
C ₃ H ₃ N ₃ O ₃	Cyanursäure
$C_3H_4N_4O_2$	Ammelid
	Ammelin
	Melamin
cm ³	Kubikzentimeter
CRT	continuously regeneration trap
DeNOx	Entstickung
DIN	deutsches Institut für Normung
DPF	Dieselpartikelfilter
EN	europäische Norm
etc.	et cetera
EU	Europäische Union
EUDC	Überlandfahrt des NEFZ
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
f	Faktor
Fe	Eisen
FTIR	Fourier Transform Infarotspektrometer
Füllst.	Füllstand
g	Gramm
Ga	Gallium
GD	Gegendruck optimiert
Ge	Germanium
Ges.	Gesamt
Gew.	Gewicht
h	Stunde
Н	Wasserstoff
HC	hydrocarbons (Kohlenwasserstoffe)
HCN	Cyanwasserstoff
Hf	Hafnium
HNCO	Isocyansäure





HNO ₃	Salpetersäure
(HNCO) ₃	Cyanursäure
(HNCO)n	Cyamelid
HO ₂	Wasserstoffdioxid
H ₂	molekularer Wasserstoff
H ₂ NCN	Cyanamid
H ₂ N-CO-H ₂ N	Harnstoff
H ₂ N-CO-NH-CO-NH ₂	Biuret
	Ammoniumcarbamat
H ₂ O	Wasser
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HWL	Harnstoffwasserlösung
ISO	International Organisation für Normung
К	Kelvin
Kat	Katalysator
kg	Kilogramm
km	Kilometer
kW	Kilowatt
KZW	Kurzzeitwert
I	Liter
m	Masse
Ŵ	Massenstrom
m³	Kubikmeter
MAK	Mittlere Arbeitskonzentration
max.	Maximum
mbar	Millibar
mg	Milligramm
min	Minute
MM	Molmasse
'n	Stoffmengenstrom
n.	nach
Ν	Stickstoff
Ν	Drehzahl
NCO	Cyanat-Ion
NEFZ	neuer europäischer Fahrzyklus
NH	sekundäre Aminogruppe
NH3	Ammoniak
NMHC	non methane hydrocarbons (Masse HC ohne Methan)
(NH ₂) ₂ (CO) ₃ (NH) ₂	Triuret
NH ₄ NO ₂	Ammoniumnitrit
NH ₄ NO ₃	Ammoniumnitrat
NO	Stickstoffmonoxid





NO ₂	Stickstoffdioxid
NO	Stickoxide
N ₂	molekularer Stickstoff
N ₂ O	Distickstoffmonoxid
N ₂ O ₂	Distickstofftrioxid
N ₂ O ₂	Distickssstoffpentoxid
NSC	NO ₂ -Speicherkatalysator
NSCR	nicht-selektive katalytische Reduktion
0	molekularer Sauerstoff
ОН	Hydroxid
0,	Sauerstoff
OÉZ	Österreich-Zyklus
Р	Leistung
Р	Druck
P40	Druck nach dem Turbolader
Ph.	Phase
PKW	Personenkraftwagen
РМ	Partikelmasse
PN	Partikelanzahl
ppm	parts per million
ppmv	Parts per million, auf das Volumen bezogen
PnDPF	Druck nach Dieselpartikelfilter
PnSCR	Druck nach SCR-Katalysator
P ₂ O ₅	Phosphorpentoxid
PvDPF	Druck vor dem Dieselpartikelfilter
PvSCR	Druck vor dem SCR-Katalysator
RDE	Real Driving Emissions
S	Sekunde
SAPO	Silicioalumophosphate
Sb	Antimon
SCR	selektive katalytische Reduktion
Si	Silizium
SO ₂	Schwefeldioxid
SO3	Schwefeltrioxid
Т	Temperatur
Temp.	Temperatur
THC	total hydrocarbons (gesamte Masse Kohlenwasserstoffe)
Ті	Titan
Tr.	Trichter
upm	Umdrehungen pro Minute
V	Geschwindigkeit
V	Volumenstrom

VTiU



V.	vor
z.B.	zum Beispiel
Zn	Zink
ZnO	Zinkoxid
Zr	Zirconium
ZSM	Zeolite Socony Mobil

7.3 Tabellen

Tabelle 1: Euro-5 und Euro-6 Grenzwerte [13]	.12
Tabelle 2: Lieferspezifikationen aus dem technischen Merkblatt von AdBlue [25]	.18
Tabelle 3: Parameter für den Lastwechsel-Versuch [6]	.31
Tabelle 4: stationäre Betriebspunkte des 10 Zoll Katalysators	.45
Tabelle 5: maximaler Umsatz der Betriebspunkte des 10 Zoll Katalysators	.46
Tabelle 6: stationäre Daten des Betriebspunktes 9 des 10 Zoll Katalysators	.48
Tabelle 7: Stickoxide bei den einzelnen Fahrphasen beim 10 Zoll Katalysator	.51
Tabelle 8: Ammoniak-Schlupf bei den einzelnen Fahrphasen beim 10 Zoll Katalysator	.51
Tabelle 9: stationäre Betriebspunkte des 10 Zoll Gegendruck optimierten Katalysators	.53
Tabelle 10: maximaler Umsatz der Betriebspunkte des 10 Zoll Gegendruck optimierten Katalysators	.54
Tabelle 11: stationäre Betriebspunkte des 8 Zoll Katalysators	.56
Tabelle 12: maximaler Umsatz der Betriebspunkte des 8 Zoll Katalysators	.56
Tabelle 13: stationäre Daten des Betriebspunktes 9 des 8 Zoll Katalysators	.58
Tabelle 14: Stickoxide bei den einzelnen Fahrphasen beim 8 Zoll Katalysator	.60
Tabelle 15: Ammoniak-Schlupf bei den einzelnen Fahrphasen beim 8 Zoll Katalysator	.61
Tabelle 16:stationäre Betriebspunkte des 6 Zoll Katalysators	.62
Tabelle 17: maximaler Umsatz der Betriebspunkte des 6 Zoll Katalysators	.62
Tabelle 18: stationäre Daten des Betriebspunktes 9 des 6 Zoll Katalysators	.64
Tabelle 19: Stickoxide bei den einzelnen Fahrphasen beim 6 Zoll Katalysator	.66
Tabelle 20: Ammoniak-Schlupf bei den einzelnen Fahrphasen beim 6 Zoll Katalysator	.66
Tabelle 21: stationäre Betriebspunkte des 4 Zoll Katalysators	.67
Tabelle 22: maximaler Umsatz der Betriebspunkte des 4 Zoll Katalysators	.68
Tabelle 23: stationäre Daten des Betriebspunktes 9 des 4 Zoll Katalysators	.70
Tabelle 24: Stickoxide bei den einzelnen Fahrphasen beim 4 Zoll Katalysator	.72





Tabelle 25: Ammoniak-Schlupf bei den einzelnen Fahrphasen beim 4 Zoll Katalysator	72
Tabelle 26: stationäre Betriebspunkte der verschiedenen Katalysatoren	74
Tabelle 27: gemessene Daten der Katalysatoren aus den Schlupfversuchen	75
Tabelle 28: gemessene Daten der Katalysatoren aus den einzelnen Phasen des OEZ	80
Tabelle 29: Ranking der Katalysatorvolumen	84

7.4 Abbildungen

Abbildung 1: Zusammensetzung des Abgases und seine Schadstoffe [1]	7
Abbildung 2: Schmelzdiagramm einer Harnstoffwasserlösung [16]	19
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Folgeprodukte von Harnstoff [19]	22
Abbildung 4: Aufbau eines Katalysators [39]	24
Abbildung 5: Primäres Strukturelement eines Zeolithen [42]	25
Abbildung 6: Sekundäre Strukturelemente eines Zeolithen [45]	25
Abbildung 7: Tertiäre Strukturelemente, die sich zu komplexeren Formen zusammenschließen [44]	25
Abbildung 8: Einfluss der Starttemperatur auf den Ammoniak-Schlupf [6]	32
Abbildung 9: Brick in einem Wechselcanning	35
Abbildung 10: Reihenfolge, wie die Abgasnachbehandlung verbaut ist	36
Abbildung 11: Sensoren beim DPF und NSC	37
Abbildung 12: Sensoren zwischen CSF und SCR	37
Abbildung 13: Sensoren beim SCR	37
Abbildung 14: Auswertung des stationären Betriebspunktes 1 des 10 Zoll Katalysators	42
Abbildung 15: Online Dosier-Punkt des 10 Zoll Katalysators	47
Abbildung 16: OEZ des 10 Zoll Katalysators	49
Abbildung 17: Volllastkurve des 10 Zoll Katalysators	52
Abbildung 18: Volllastkurve des 10 Zoll GD Katalysators	55
Abbildung 19: Online Dosier-Punkt des 8 Zoll Katalysators	57
Abbildung 20: OEZ des 8 Zoll Katalysators	59
Abbildung 21: Online Dosierung des 6 Zoll Katalysators	63
Abbildung 22: OEZ des 6 Zoll Katalysators	65
Abbildung 23: Online Dosierung des 4 Zoll Katalysators	69
Abbildung 24: OEZ des 4 Zoll Katalysators	71



Abbildung 25: maximaler Füllstand der stationären Betriebspunkte	76
Abbildung 26: Füllstand bei 90%-Umsatz bei den stationären Betriebspunkten	77
Abbildung 27: Puffer zwischen 90%-Umsatz und maximalen Füllstand der stationären Betriebspunkte	78
Abbildung 28: maximaler Umsatz der stationären Betriebspunkte	79
Abbildung 29: Gesamter Stickoxid-Umsatz aus dem OEZ	80
Abbildung 30: Schlupf beim OEZ	81
Abbildung 31: Detaillierte Darstellung der ersten Überlandphase des OEZ mit allen Katalysatoren	82
Abbildung 33: Detaillierte Darstellung der zweiten Überlandphase des OEZ mit allen Katalysatoren	83
Abbildung 34: Vergleich der Volllastkurven der beiden Katalysatoren	85
Abbildung 34: Drücke im Vergleich in [mbar]	86
Abbildung 35: stationärer Betriebspunkt 1 des 10 Zoll Katalysators	I
Abbildung 36: stationärer Betriebspunkt 2 des 10 Zoll Katalysators	II
Abbildung 37: stationärer Betriebspunkt 3 des 10 Zoll Katalysator	
Abbildung 38: stationärer Betriebspunkt 4 des 10 Zoll Katalysator	IV
Abbildung 39: stationärer Betriebspunkt 5 des 10 Zoll Katalysators	V
Abbildung 40: stationärer Betriebspunkt 6 des 10 Zoll Katalysators	VI
Abbildung 41: stationärer Betriebspunkt 7 des 10 Zoll Katalysators	VII
Abbildung 42: stationärer Betriebspunkt 8 des 10 Zoll Katalysators	VIII
Abbildung 43: stationärer Betriebspunkt 1 des 10 Zoll GD Katalysators	IX
Abbildung 44: stationärer Betriebspunkt 2 des 10 Zoll GD Katalysators	X
Abbildung 45: stationärer Betriebspunkt 3 des 10 Zoll GD Katalysators	XI
Abbildung 46:stationärer Betriebspunkt 4 des 10 Zoll GD Katalysators	XII
Abbildung 47: stationärer Betriebspunkt 5 des 10 Zoll GD Katalysators	XIII
Abbildung 48: stationärer Betriebspunkt 6 des 10 Zoll GD Katalysators	XIV
Abbildung 49: stationärer Betriebspunkt 7 des 10 Zoll GD Katalysator	XV
Abbildung 50: stationärer Betriebspunkt 8 des 10 Zoll GD Katalysators	XVI
Abbildung 51: stationärer Betriebspunkt 1 des 8 Zoll Katalysators	XVII
Abbildung 52: stationärer Betriebspunkt 2 des 8 Zoll Katalysators	XVIII
Abbildung 53: stationärer Betriebspunkt 3 des 8 Zoll Katalysators	XIX





Abbildung 54: stationärer Betriebspunkt 4 des 8 Zoll Katalysators	XX
Abbildung 55: stationärer Betriebspunkt 5 des 8 Zoll Katalysators	XXI
Abbildung 56: stationärer Betriebspunkt 6 des 8 Zoll Katalysators	XXII
Abbildung 57: stationärer Betriebspunkt 7 des 8 Zoll Katalysators	XXIII
Abbildung 58: stationärer Betriebspunkt 8 des 8 Zoll Katalysators	XXIV
Abbildung 59: stationärer Betriebspunkt 1 des 6 Zoll Katalysators	XXV
Abbildung 60: stationärer Betriebspunkt 2 des 6 Zoll Katalysators	XXVI
Abbildung 61: stationärer Betriebspunkt 3 des 6 Zoll Katalysators	XXVII
Abbildung 62: stationärer Betriebspunkt 4 des 6 Zoll Katalysators	XXVIII
Abbildung 63: stationärer Betriebspunkt 5 des 6 Zoll Katalysators	XXIX
Abbildung 64: stationärer Betriebspunkt 6 des 6 Zoll Katalysators	XXX
Abbildung 65: stationärer Betriebspunkt 7 des 6 Zoll Katalysators	XXXI
Abbildung 66: stationärer Betriebspunkt 8 des 6 Zoll Katalysators	XXXII
Abbildung 67: stationärer Betriebspunkt 1 des 4 Zoll Katalysators	XXXIII
Abbildung 68: stationärer Betriebspunkt 2 des 4 Zoll Katalysators	XXXIV
Abbildung 69: stationärer Betriebspunkt 3 des 4 Zoll Katalysators	XXXV
Abbildung 70: stationärer Betriebspunkt 4 des 4 Zoll Katalysators	XXXVI
Abbildung 71: stationärer Betriebspunkt 5 des 4 Zoll Katalysators	XXXVII
Abbildung 72: stationärer Betriebspunkt 6 des 4 Zoll Katalysators	XXXVIII
Abbildung 73: stationärer Betriebspunkt 7 des 4 Zoll Katalysators	XXXIX
Abbildung 74: stationärer Betriebspunkt 8 des 4 Zoll Katalysators	XL
Abbildung 75: Detaillierte Darstellung der Stadtphase des OEZ mit allen Katal	ysatoren XLI
Abbildung 76: Detaillierte Darstellung der Autobahnphase des OEZ mit allen k	Katalysatoren
	XLII


Anhang

Stationäre Betriebspunkte des 10 Zoll Katalysator:



Abbildung 35: stationärer Betriebspunkt 1 des 10 Zoll Katalysators



I



Abbildung 36: stationärer Betriebspunkt 2 des 10 Zoll Katalysators





Abbildung 37: stationärer Betriebspunkt 3 des 10 Zoll Katalysator





Abbildung 38: stationärer Betriebspunkt 4 des 10 Zoll Katalysator





Abbildung 39: stationärer Betriebspunkt 5 des 10 Zoll Katalysators



V



Abbildung 40: stationärer Betriebspunkt 6 des 10 Zoll Katalysators





Abbildung 41: stationärer Betriebspunkt 7 des 10 Zoll Katalysators





Abbildung 42: stationärer Betriebspunkt 8 des 10 Zoll Katalysators

Stationäre Betriebspunkte des 10 Zoll GD Katalysators:





Abbildung 43: stationärer Betriebspunkt 1 des 10 Zoll GD Katalysators





Abbildung 44: stationärer Betriebspunkt 2 des 10 Zoll GD Katalysators





Abbildung 45: stationärer Betriebspunkt 3 des 10 Zoll GD Katalysators





Abbildung 46:stationärer Betriebspunkt 4 des 10 Zoll GD Katalysators





Abbildung 47: stationärer Betriebspunkt 5 des 10 Zoll GD Katalysators





Abbildung 48: stationärer Betriebspunkt 6 des 10 Zoll GD Katalysators





Abbildung 49: stationärer Betriebspunkt 7 des 10 Zoll GD Katalysator





Abbildung 50: stationärer Betriebspunkt 8 des 10 Zoll GD Katalysators

Stationäre Betriebspunkte des 8 Zoll Katalysators





Abbildung 51: stationärer Betriebspunkt 1 des 8 Zoll Katalysators





Abbildung 52: stationärer Betriebspunkt 2 des 8 Zoll Katalysators





Abbildung 53: stationärer Betriebspunkt 3 des 8 Zoll Katalysators





Abbildung 54: stationärer Betriebspunkt 4 des 8 Zoll Katalysators





Abbildung 55: stationärer Betriebspunkt 5 des 8 Zoll Katalysators





Abbildung 56: stationärer Betriebspunkt 6 des 8 Zoll Katalysators





Abbildung 57: stationärer Betriebspunkt 7 des 8 Zoll Katalysators





Abbildung 58: stationärer Betriebspunkt 8 des 8 Zoll Katalysators

Stationäre Betriebspunkte des 6 Zoll Katalysators:





Abbildung 59: stationärer Betriebspunkt 1 des 6 Zoll Katalysators





Abbildung 60: stationärer Betriebspunkt 2 des 6 Zoll Katalysators





Abbildung 61: stationärer Betriebspunkt 3 des 6 Zoll Katalysators





Abbildung 62: stationärer Betriebspunkt 4 des 6 Zoll Katalysators





Abbildung 63: stationärer Betriebspunkt 5 des 6 Zoll Katalysators





Abbildung 64: stationärer Betriebspunkt 6 des 6 Zoll Katalysators





Abbildung 65: stationärer Betriebspunkt 7 des 6 Zoll Katalysators





Abbildung 66: stationärer Betriebspunkt 8 des 6 Zoll Katalysators

Stationäre Betriebspunkte des 4 Zoll Katalysators





Abbildung 67: stationärer Betriebspunkt 1 des 4 Zoll Katalysators





Abbildung 68: stationärer Betriebspunkt 2 des 4 Zoll Katalysators







Abbildung 69: stationärer Betriebspunkt 3 des 4 Zoll Katalysators





Abbildung 70: stationärer Betriebspunkt 4 des 4 Zoll Katalysators




Abbildung 71: stationärer Betriebspunkt 5 des 4 Zoll Katalysators





Abbildung 72: stationärer Betriebspunkt 6 des 4 Zoll Katalysators







Abbildung 73: stationärer Betriebspunkt 7 des 4 Zoll Katalysators





Abbildung 74: stationärer Betriebspunkt 8 des 4 Zoll Katalysators

Detaillierte Darstellung der Stadt- und Autobahnphase des OEZ mit allen Katalysatoren:





Abbildung 75: Detaillierte Darstellung der Stadtphase des OEZ mit allen Katalysatoren – 10 Zoll – 8 Zoll – 6 Zoll – 4 Zoll





Abbildung 76: Detaillierte Darstellung der Autobahnphase des OEZ mit allen Katalysatoren - 10 Zoll - 8 Zoll - 6 Zoll - 4 Zoll

