

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom Ingenieurs
im Fachbereich
Wirtschaftsingenieurwesen Maschinenbau

Inbetriebnahme einer Testeinheit zur Charakterisierung von Abgasnachbehandlungskomponenten

Michael Pfragner



Technische Universität Graz

Graz, 2013

Universitärer Betreuer:

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Stefan Hausberger
Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, TU-Graz

Zweiter universitärer Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr. techn. Martin Rexeis
Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, TU-Graz

Betreuer im Unternehmen:

Dipl.-Ing. Dr. techn. Markus Thaler
AVL List GmbH

Vorwort

Die vorliegende Diplomarbeit wurde vom *Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik* der *Technischen Universität Graz* wissenschaftlich betreut. Ich bedanke mich bei meinem Betreuer, Herrn ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Stefan Hausberger, für seine Unterstützung und Kommentare beim Verfassen dieser Arbeit. Auch meinem zweiten Betreuer, Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Martin Rexeis, sei gedankt.

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Diplomand in der Arbeitsgruppe *Aftertreatment Systems* der Abteilung *Diesel Development and Calibration*, der *AVL List GmbH*. Ich bin sehr dankbar, dass die *AVL List GmbH* das Verfassen dieser Arbeit ermöglicht und mich dabei unterstützt hat. Ich danke auch dem *AVL*-Arbeitsgruppenleiter, Herrn Dipl.-Ing. Dr. Martin Schüßler, für sein stets gezeigtes Interesse und seine Anregungen.

Meinem *AVL*-Betreuer, Herrn Dipl.-Ing. Dr. Markus Thaler, danke ich für seine große Einsatzbereitschaft und die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Herrn Mario Koroschetz sei für seine Unterstützung bei Aufbauarbeiten und das Fertigen vieler Schweiß- und Drehteile gedankt.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium meiner Wahl ermöglicht und mich dabei sehr unterstützt haben. Meinen Freunden danke ich für ihren mentalen Beistand und motivierende Worte.

Graz, am 6. Mai 2013

Michael Pfragner

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 6. Mai 2013

.....

(Unterschrift)

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war die Inbetriebnahme und Durchführung erster Messungen am mobilen Katalysator-Prüfstand „*MoCA*“. Motorabgas, das hier anstelle von Synthesegas verwendet wird, enthält Abgaskomponenten wie unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Partikel, die künstlich schwierig nachzubilden sind. Der wesentliche Vorteil der Testeinheit ist, dass bei gleichbleibendem Motorzustand Temperatur, NO-, NO₂- und NH₃-Konzentration des Gases beliebig konditioniert werden können. Die Abgasbedingungen können also unabhängig vom Motorbetriebspunkt variiert werden.

Der bestehende Messaufbau wurde um eine *AdBlue*-Eindosierung und einen Massendurchfluss-Messer erweitert. Anschließend wurden Messungen zur Validierung der Testeinheit durchgeführt, für die ein Eisen-Zeolith-Katalysator eingesetzt wurde. Die Verwendung mit SCR-Katalysatoren ist die wichtigste Anwendung des Messaufbaus, es kann aber jede Art von Katalysator, insbesondere DOC, eingesetzt werden.

Um sämtliche Funktionen des Messaufbaus zu überprüfen, wurden sowohl Messungen am Motor-Prüfstand, als auch am Synthesegas-Prüfstand durchgeführt und die Ergebnisse verglichen. Dabei wurde der Einfluss von DeNO_x-Umsatz, NO₂/NO_x-Verhältnissen und Methode der Reduktionsmittel-Bereitstellung, Gleichverteilung, Oxidation von NH₃ und NO sowie NH₃-Beladung untersucht.

Es wurden typische Eigenschaften der Eisen-Zeolith Technologie festgestellt. Ein Vergleich der Messungen mit Motorabgas und jenen mit Synthesegas zeigte eine gute Übereinstimmung bei NO₂/NO_x = 0,4 und 0,8, wobei der Unterschied auf die *AdBlue*-Aufbereitung zurückzuführen ist. Bei NO₂/NO_x = 0 war der Unterschied wesentlich deutlicher, da Eisen-Zeolith speziell bei diesen Bedingungen schlecht funktioniert.

Insgesamt erwies sich die Testeinheit als sehr zuverlässig und effizient, die Messergebnisse als reproduzierbar und aussagekräftig. Weiteres Entwicklungspotential besteht in einer Verbesserung der *AdBlue*-Aufbereitung, Optimierung der Wärmeisolierung und besserer Bestimmung des Massenstroms.

Abstract

The aim of this work was commissioning and performing first measurements on the mobile catalyst analyzer "MoCA". Engine exhaust gas is used here instead of synthesis gas containing exhaust gas components such as unburned hydrocarbons and particles which are difficult to be created artificially. The main advantage of the test unit is that at constant engine condition temperature, NO-, NO₂- and NH₃-concentration of the gas can be conditioned as required. The exhaust gas conditions can thus be varied independently from the engine operating point.

The existing test setup was extended by an *AdBlue*-injector and a massflowmeter. Then measurements were carried out to validate the test unit for which an iron-zeolite catalyst was used. The use of SCR catalysts is the most important application for the measurement set-up, but any type of catalysts, particularly DOC, can be used.

To check all the functions of the measurement setup, measurements were carried out on the engine test bench, as well as the synthesis gas test bench and the results were compared. The influence of DeNO_x-rates, NO₂/NO_x-ratio and method of reducing agent deployment, uniform distribution, oxidation of NH₃ and NO and NH₃-loading was investigated.

Typical properties of iron-zeolite-technology were found. A comparison of the measurements with the engine exhaust gas and those with synthesis gas showed a good match between NO₂/NO_x = 0,4 and 0,8, the difference is due to the *AdBlue* treatment. With NO₂/NO_x = 0 the difference was much more pronounced, since iron-zeolite especially in these conditions converts poorly.

Overall the test unit proved to be very reliable and efficient, measurement results were reproducible and meaningful. Potential for further development is to improve the *AdBlue* treatment, optimization of heat insulation and better determination of the massflow.

INHALT

Definitionen und Abkürzungen	10
1 Einleitung	11
2 Grundlagen	12
2.1 Toxikologie und Umweltfolgen.....	12
2.2 Chemische und thermodynamische Prozesse	14
2.2.1 Verbrennungsprodukte, Inertgase und unvollständige Verbrennung	14
2.2.2 Stickoxide	14
2.2.2.1 NO	15
2.2.2.2 NO ₂	16
2.2.2.3 N ₂ O.....	17
2.2.3 Ammoniak und <i>AdBlue</i>	18
2.3 Selektive Katalytische Reduktion (SCR)	18
2.3.1 Vanadium	19
2.3.2 Kupfer-Zeolith.....	20
2.3.3 Eisen-Zeolith	20
3 Die Testeinheit MoCA	21
3.1 Konzept.....	21
3.2 Ausgangssituation.....	22
3.3 Messtechnik	23
3.3.1 Drucksensoren	25
3.3.2 Thermoelemente	25
3.3.3 Massendurchfluss-Messer (MFM)	25
3.3.4 Gasanalytik	29
3.4 Komponenten	30
3.4.1 Katalysator mit Haltevorrichtung	30
3.4.2 Kühler	30
3.4.3 Heizer und Heizbänder	31
3.4.4 Massflow Controller (MFC) und Magnetventile.....	32
3.4.5 Injektor-Eindosierung.....	33
3.4.6 Abgas Entnahmestelle	33
3.4.7 Sicherheit	33
3.5 Daten-Erfassung, Schnittstellen und Datenübertragung.....	34
3.6 Software in <i>LabView</i>	35

4	Inbetriebnahme der Testeinheit für SCR-Versuche.....	38
4.1	Messstellen für die Gasanalyse.....	38
4.2	Bestimmung des Druckverlusts über den Gaspfad.....	38
4.3	Inbetriebnahme des Massendurchfluss-Messers (MFM)	40
4.4	Bestimmung der <i>AdBlue</i> -Einspritzmenge	41
4.5	Betrieb der Testeinheit mit Motorabgas	42
4.6	Messung der Druckluft-Durchflussmenge.....	48
4.7	Betrieb der Testeinheit mit Synthesegas	49
4.8	Untersuchter Katalysator	52
5	Messungen	53
5.1	Gleichverteilung über den Rohrquerschnitt.....	53
5.2	Motor-Prüfstand	54
5.2.1	Versuchsbeschreibung	54
5.2.2	Ergebnisse.....	56
5.3	Synthesegas-Prüfstand.....	58
5.3.1	Versuchsbeschreibung	58
5.3.2	Ergebnisse.....	60
5.4	Vergleich und Diskussion.....	67
6	Schlussbeurteilung der Testeinheit.....	69
6.1	Aussagekraft von Messergebnissen.....	69
6.2	Aufwand für eine Messung.....	69
6.3	Verbesserungspotential.....	69
6.4	Ausblick.....	71
7	Literatur	72

Abbildungen

Abbildungen 1: EU Gefahrensymbole	13
Abbildung 2: Rohemissionen des Dieselmotors in Volumenprozent (ohne Katalysator).....	14
Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit der NO-Bildung bei der Synthese aus Luft	15
Abbildung 4: Gleichgewicht und Kinetik der NO-Bildung über dem Kurbelwinkel	15
Abbildung 5: Konzept-Schema aller wichtigen Komponenten	22
Abbildung 6: Messaufbau mit Gebläse	23
Abbildung 7: Messstellen in der unteren Etage	24
Abbildung 8: Messstellen in der oberen Etage	24
Abbildung 9: Thermoelement-Kennlinien	25
Abbildung 10: Messprinzip Differenzdruck mit Blende	26
Abbildung 11: Pitot-Rohr	26
Abbildung 12: Kármán'sche Wirbelstraße.....	27
Abbildung 13: Messprinzip der Ultraschall-Durchflussmessung.....	27
Abbildung 14: MFM in eingebautem Zustand	28
Abbildung 15: Haltevorrichtung mit eingebautem Katalysator und Isolierung	30
Abbildung 16: Kühler und Abscheidebehälter am Synthesegas-Prüfstand.....	31
Abbildung 17: Zerlegter Heizer mit neuer Kabeldurchführung	32
Abbildung 18: Bedienoberfläche <i>LabView</i> -Programm	36
Abbildung 19: Blockdiagramm <i>LabView</i> -Programm.....	37
Abbildung 20: 8 mm Sonde zur Probeentnahme für die Gasanalyse	38
Abbildung 21: Druckabhängige Luftmenge des <i>Leister Airpack</i> Gebläses	39
Abbildung 22: Für den Motor-Prüfstand vorbereiteter Messaufbau	43
Abbildung 23: Situation am Motor-Prüfstand aus der Vogelperspektive	44
Abbildung 24: Anordnung des Messaufbaus am Motor-Prüfstand	45
Abbildung 25: Heizer vor und nach 55 Stunden Betrieb am Motor-Prüfstand.....	47
Abbildung 26: Kristallisation von Festtharnstoff	48
Abbildung 27: Mischstrecke für die Generierung von NO ₂ aus NO und Druckluft	49
Abbildung 28: Anordnung des Messaufbaus am Synthesegas-Prüfstand (≙ Endzustand).....	50
Abbildung 29: Situation am Synthesegas-Prüfstand	51
Abbildung 30: Der untersuchte SCR-Katalysator nach den Messungen.....	52

Diagramme

Diagramm 1: NO ₂ /NO _x -Gleichgewicht über T bei 1 bar Gesamtdruck	16
Diagramm 2: Einfluss der Dimerisierung von NO ₂ zu N ₂ O ₄ auf die Wärmekapazität über T	17
Diagramm 3: Gegendruck über der Luftmenge mit Gebläse	40

Diagramm 4: Massendurchfluss über der Gebläsedrehzahl mit Raumluft.....	41
Diagramm 5: NH ₃ -Dosiermenge aus <i>AdBlue</i> -Injektor über der Pulsdauer bei 2 Hz.....	42
Diagramm 6: NO ₂ /NO _x in Prozent in Abhängigkeit von Drehmoment und Motordrehzahl....	46
Diagramm 7: Gleichverteilung über dem Radius bei 400 °C.....	53
Diagramm 8: Gleichverteilung über dem Radius bei 200 °C.....	54
Diagramm 9: Konzentrations-Änderung über den Gaspfad.....	55
Diagramm 10: DeNO _x über α bei NO ₂ /NO _x = 0,4 mit Motorabgas (<i>AdBlue</i>).....	56
Diagramm 11: DeNO _x über α bei NO ₂ /NO _x = 0 mit Motorabgas (<i>AdBlue</i>).....	57
Diagramm 12: DeNO _x über α bei NO ₂ /NO _x = 0,8 mit Motorabgas (<i>AdBlue</i>).....	58
Diagramm 13: DeNO _x über α bei NO ₂ /NO _x = 0,4 mit Synthesegas (<i>AdBlue</i>).....	60
Diagramm 14: DeNO _x über α bei NO ₂ /NO _x = 0,4 mit Synthesegas (NH ₃ Dosierung).....	61
Diagramm 15: DeNO _x über α bei NO ₂ /NO _x = 0,8 mit Synthesegas (NH ₃ Dosierung).....	61
Diagramm 16: N ₂ O-Bildung über α bei NO ₂ /NO _x = 0,8 mit Synthesegas (NH ₃ Dosierung) ..	62
Diagramm 17: N ₂ O-Bildung über T bei α = 1 mit Synthesegas (NH ₃ Dosierung) ..	63
Diagramm 18: DeNO _x über α bei NO ₂ /NO _x = 0 mit Synthesegas (NH ₃ Dosierung).....	63
Diagramm 19: NO-Oxidation am Katalysator über T.....	64
Diagramm 20: NH ₃ -Beladung über t (NH ₃ Dosierung).....	65
Diagramm 21: NH ₃ -Konzentrationsunterschied vor Katalysator – nach Katalysator über T ..	66
Diagramm 22: NH ₃ -Entladung über t.....	66
Diagramm 23: NH ₃ -Beladung über T (NH ₃ Dosierung).....	67
Diagramm 24: Vergleich Synthesegas-Motorabgas DeNO _x über T bei α = 1 ..	68

Tabellen

Tabelle 1: Gefährliche Eigenschaften und Grenzwerte von NO, NO ₂ und NH ₃	13
Tabelle 2: Vergleich der Gasanalysatoren: gemessene Spezies	29
Tabelle 3: Konzentrationen bei Alarmierung der <i>Dräger</i> -Handmessgeräte	33
Tabelle 4: Motorbetriebspunkte bei den Messungen.....	46
Tabelle 5: Betriebspunkte mit Synthesegas bei den Messungen mit 21.000 NL/h Gesamtdurchfluss	59

Definitionen und Abkürzungen

<i>AdBlue</i>	32,5-prozentige wässrige Harnstofflösung, Markenname, genormt nach ISO 22241 / DIN 70070 / AUS32
AGR.....	Abgas Rückführung
α	Verhältnis aus eindosierter zur stöchiometrischen Menge Ammoniak
cpsi.....	cells per square inch
D	Rohrdurchmesser in mm
DeNOx.....	Stickoxid-Verminderung in Prozent
DOC.....	Diesel Oxidation Catalyst
DPF.....	Diesel Partikel Filter
FTIR	Fourier Transform Infrarot
FU	Frequenz Umrichter
<i>LabView</i>	<i>NI</i> -Software für grafische Programmierung von Datenerfassung, Datenverarbeitung und Benutzeroberfläche
MAK.....	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
<i>MAX</i>	<i>Measurement & Automation Explorer</i> , <i>NI</i> -Software für die schnelle Inbetriebnahme sowie für die Verwaltung von <i>NI</i> Modulen
MFC.....	Massflow-Controller
MFM.....	Massflow-Meter, Messgerät zum Feststellen des Massendurchflusses
<i>MoCA</i>	Mobile Catalyst Analyzer, firmeninterne Bezeichnung des Messaufbaus
DN	Nenndurchmesser in mm
<i>NI</i>	<i>National Instruments</i> , Hersteller von Hard- und Software der Datenerfassung
Normzustand.....	1.013,25 mbar 273,15 K
OBD.....	On-Board-Diagnose
OT.....	Oberer Totpunkt
Raumgeschwindigkeit	Verhältnis aus Volumenstrom pro Stunde zu durchströmtem Katalysatorvolumen
SCR.....	Selective Catalytic Reduction
σ	Standardabweichung
Stationär-Messung	Messung über 30 s, Ergebnis wurde automatisch arithmetisch gemittelt
Sub-VI	Unterprogramm in <i>LabView</i> , eine VI innerhalb einer VI
VI.....	Virtuelles Instrument, mit Blockdiagrammen grafisch programmiertes <i>LabView</i> -Programm

1 Einleitung

Die Absenkung der Verbrennungstemperatur durch den Motorbetrieb bei hohem Luftüberschuss, sowie durch die Rückführung von Abgas ins Saugsystem führen zwar zu deutlich verringerten NO_x-Emissionen (Pischinger et al 2009 S.282). Ausschließlich durch innermotorische Maßnahmen lassen sich aber gesetzliche Vorgaben für Schadstoff-Emissionen kaum erreichen. Durch die Einführung der Euro-6-Abgasnorm werden ab September 2014 neben Feinstaub und Kohlenwasserstoffen insbesondere die Grenzwerte für Stickoxide derart gesenkt, dass eine Lösung für deren Reduktion gefunden werden musste. Die Verschärfung der Grenzwerte in einer künftigen Euro-7-Reglementierung sowie die Notwendigkeit, Emissionen auch außerhalb der Fahrzyklen – durch Einführung eines „Real Driving Cycle“ – einzuhalten sind absehbar.

Aktuell ist die Selektive Katalytische Reduktion (SCR) mit NH₃ via *AdBlue*-Einspritzung einer der meistversprechenden Lösungsansätze für das Problem der NO_x-Emissionen bei Dieselmotoren (Qi et al 2007 S.111). Diese Technik wird bei Nutzfahrzeugen seit 2005, mit NO_x-Sensor und OBD II seit 2006, in Serie eingesetzt. Erste Anwendung bei PKW erfolgte im Jahr 2009 durch die Hersteller *BMW*, *Daimler* und *Volkswagen* (Braess & Seiffert 2011 S.221).

Zur Erforschung dieser Technik wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, mit dem die Eigenschaften von Katalysatoren untersucht werden können. Der *Mobile Catalyst Analyzer*, firmenintern kurz *MoCA* genannt, ist für den Einsatz auf Motor-Prüfständen vorgesehen. Aus dem Abgasstrang wird ein Teilstrom abgezweigt, der durch den Messaufbau und den Katalysator geleitet wird. Diese Arbeit handelt von der Fertigstellung, Inbetriebnahme und wird mit der Auswertung von Messdaten, die mit der Testeinheit generiert wurden, abgeschlossen.

2 Grundlagen

2.1 Toxikologie und Umweltfolgen

Wichtigste Motivation für die Entstickung von Motorabgas sind gesetzliche Grenzwerte und das Bestreben, schädliche Folgen für Mensch und Umwelt zu vermeiden. Gesundheitsrisiken waren aber auch für die durchgeführten Experimente relevant, wovon die in Kapitel 3.4.7. beschriebenen Sicherheitsvorkehrungen zur Gewährleistung der Arbeitssicherheit am Prüfstand zeugen.

Motorabgas, *AdBlue* und die hoch konzentrierten Gase NO und NH₃ sind die wichtigsten Medien, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Die beiden letztgenannten werden an dieser Stelle näher betrachtet, da diese für SCR von besonderer Bedeutung sind.

NH₃ hat aufgrund sehr hoher Wasserlöslichkeit nur eine geringe Eindringtiefe in das Respirationssystem. Schädigende Wirkungen wie Verätzungen, Entzündungen oder Narbenbildung treten daher – abgesehen von den Augen – insbesondere an den feuchten Schleimhäuten im Rachen oder in der Luftröhre auf. Der toxische Effekt ist hauptsächlich auf die alkalische Wirkung von Ammoniumhydroxid, das in geringen Mengen bei der Lösung von Ammoniak in Wasser gebildet wird, zurückzuführen (Fuhrmann 2006 S.31, S.349). Das Reduktionsmittel soll aus diesem Grund den Katalysator nicht unverbraucht verlassen.

Die Auswertung einer Sammlung von Studien der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (1998) zeigt, dass Gesundheitsfolgen nicht immer eindeutig Stickoxiden zugeordnet werden können.

NO hat keine Reizwirkung, ist physiologisch aber als Mediatorstoff wichtig, da es Methämoglobin bilden und durch Erweitern der Blutgefäße den Blutdruck senken kann (Reichl 2002 S.130, Greim & Deml 1996 S.496). Greim & Deml (1996 S.489) schätzen die Toxizität von NO wegen seines geringen Anteils in nitrosen Gasen vergleichsweise schwach ein, die ÖAW (1998 S.1) geht sogar generell davon aus, „dass NO im Säugetierorganismus eine wesentlich geringere Toxizität aufweist als NO₂“. NO wird in der Umwelt rasch zu NO₂ oxidiert, wodurch deren identische LC₅₀-Konzentrationen plausibel sind, siehe Tabelle 1. NO beeinflusst die Chemie der Atmosphäre ungünstig und trägt zur Smog-Bildung bei (Holleman et al 2007 S.708).

NO₂ ist ein Reizgas, das Atemwegserkrankungen hervorruft. Bereits ab einer Konzentration von 2 ppm NO₂ in der eingeatmeten Luft sind bei Mensch und Tier klinisch messbare Einschränkungen der Lungenfunktion feststellbar (Reichl 2002 S.130). Die Exposition mit $\geq 1,5$ ppm NO₂ in einer Eishalle während eines Spiels führte zu akuten respiratorischen Symptomen wie Husten, Dyspnoe und Brustschmerz. Bei bestehenden Infektionen werden die Symptome von Atemwegserkrankungen durch NO₂ verstärkt (Effert 2006 S.251). Der von der Welt Gesundheitsorganisation (WHO 2006 S.16) empfohlene Jahresmittelwert (JMW) von 40 µg/m³ NO₂ wird vom Grenzwert des österreichischen Immissionsschutzgesetzes-Luft mit 30 µg/m³ unterboten, siehe Tabelle 1.

Der signifikante Einfluss auf die Häufigkeit von Husten durch das Kochen mit Gas in Wiener Kindergärten verdeutlicht, dass bereits geringe Mengen von Verbrennungsprodukten gesundheitsschädlich wirken (ÖAW 1998 S.25, 34).








	NO	NO ₂	NH ₃
Geruchsschwelle ¹	1 ppm	0,04 ppm	15 ppm
MAK	25 ppm	5 ppm	50 ppm
LC ₅₀ in 60 min	115 ppm	115 ppm	7.338 ppm
HMW ²	-	200 mg/m ³ (≙ 105 ppb)	-
JMW ²	-	30 mg/m ³ (≙ 16 ppb)	-
Diesel PKW Euro VI (Euro V) ³	80 mg/km (180 mg/km)		-
LKW/Bus Euro VI (Euro V) ³	400 mg/kWh (2.000 mg/kWh)		-
Ökologie			Giftig für Wasserlebewesen
	Kann den pH-Wert wässriger ökologischer Systeme verändern.		
Toxikologie	Rasche Umsetzung mit Luftsauerstoff führt zu Reizungen der Atemwege und der Augen.	Mit Feuchtigkeit von Luft oder Schleimhäuten gebildete Salpetersäure führt zu starker Reizung.	Wirkt durch seine Löslichkeit in Wasser alkalisch ätzend auf Haut, Augen und Schleimhäute.
	Führt zu Störungen des Zentralnervensystems und zur Methämoglobinbildung, die Zyanosen hervorruft.	Schädigung der Lungenkapillaren mit Verzögerung bis zu 2 Tagen	Tiefenwirkung, da Ammoniak leicht in die Zellen eindringt, dort dissoziiert und zu Zellödemen führt.
	Lungenödeme können mit Verzögerungen bis zu 2 Tagen auftreten.	Lungenödem mit Verzögerung bis zu 2 Tagen	Wirkungen, zB Erblindung, treten verzögert auf.
	Bei hohen Dosen septischer Schock	Bei hohen Dosen Tod in kurzer Zeit durch Glottisödem	Stimmritzenkrampf ⁴
	In chronischen Fällen Autoimmunerkrankungen		Kehlkopfödem ⁴
Abbildungen 1: EU Gefahrensymbole ⁵	  	 	 

Tabelle 1: Gefährliche Eigenschaften und Grenzwerte von NO, NO₂ und NH₃

(Schön H 2005 S.218f, 362ff, Greim & Deml 1996 S.497)

¹ Reichl 2002 S.130; ÖAW 1998 S.13; Mollenhauer & Tschöke 2007 S.510

² Immissionsschutzgesetz-Luft §3 Abs.1 Anlage 1a

³ Kommission der EG Verordnung Nr. 692/2008

⁴ Fuhrmann 2006 S.349

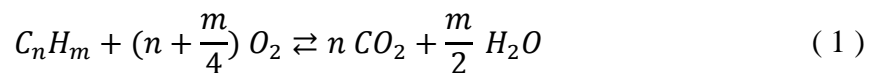
⁵ Die EU Gefahrensymbole sind gemeinfrei (Public Domain)

Unter dem MAK-Wert, wie in Tabelle 1 angegeben, versteht man den über den Zeitraum einer Schicht gebildeten Konzentrations-Mittelwert. Auch die Expositionsspitzen sind reguliert, werden hier aber nicht behandelt. Sobald MAK-Werte oder zulässige Spitzenwerte überschritten werden, muss mit gesundheitlichen Folgen gerechnet werden. „MAK-Werte gelten für Arbeitsstoffe, die reversible Wirkungen auslösen, d. h. für die keine Hinweise auf mutagene oder kanzerogene Wirkung vorliegen“ (Greim & Deml 1996 S.397ff).

2.2 Chemische und thermodynamische Prozesse

2.2.1 Verbrennungsprodukte, Inertgase und unvollständige Verbrennung

CO₂ und H₂O entstehen bei der motorischen Verbrennung nach der Reaktionsgleichung



Diese Produkte der vollständigen Verbrennung, sowie das Inertgas N₂ und der Luftüberschuss, stellen mit ca. 99,8 % (Merker et al 2012 S.260) den Großteil des Dieselabgases dar. Die katalytische Oxidation von CO und HC erfolgt rascher mit O₂ als mit NO, daher verbleibt bei $\lambda > 1$ Stickstoffmonoxid im Abgas (Holleman et al 2007 S.712).

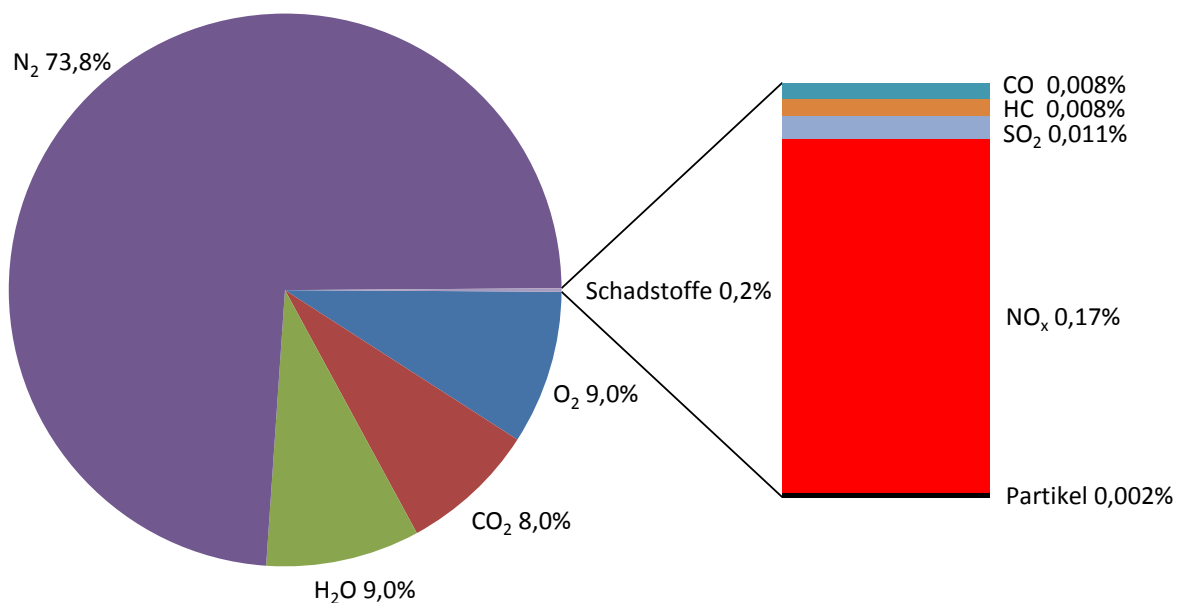


Abbildung 2: Rohemissionen des Dieselmotors in Volumenprozent (ohne Katalysator)

(nach Merker et al 2012 S.260)

Der in Abbildung 2 dargestellte Partikel-Anteil im Motorabgas, deren Auswirkungen auf die Katalysator-Funktion bei Messungen mit Synthesegas nicht ermittelt werden können, stellt eine wichtige Motivation für den Bau der Testeinheit dar.

2.2.2 Stickoxide

Stickoxide (Stickstoffoxide) entstehen im Wesentlichen bei hohen Verbrennungstemperaturen in Gebieten mit Luftüberschuss (Holleman et al 2007 S.711). Aus den Komponenten N₂ und O₂ entstehen vornehmlich Stickstoffmonoxid sowie Stickstoffdioxid.

2.2.2.1 NO

Stickstoffmonoxid lässt sich nur bei Energiezufuhr aus den Elementen nach Gleichung (2) erzeugen. Durch Blitztätigkeit entsteht es in der Umwelt über denselben Mechanismus (Holleman et al 2007 S.708):



Bei der dieselmotorischen Verbrennung werden, aufgrund sehr schneller Umsetzung der im Kraftstoff gebundenen Energie in Wärme, kurzzeitig beträchtliche Spitzentemperaturen der Gase von 1.800 °C bis 2.600 °C erreicht (Merker et al 2012 S.301). Dies ist bei Betrachtung des in Abbildung 3 dargestellten temperaturabhängigen Gleichgewichts bei der NO-Bildung von besonderem Interesse. Während der Abkühlung im Abgasstrang zerfällt NO unterhalb von 450 °C praktisch nicht mehr, wenn kein Katalysator erreichbar ist (Holleman et al 2007 S.708 „metastabil“).

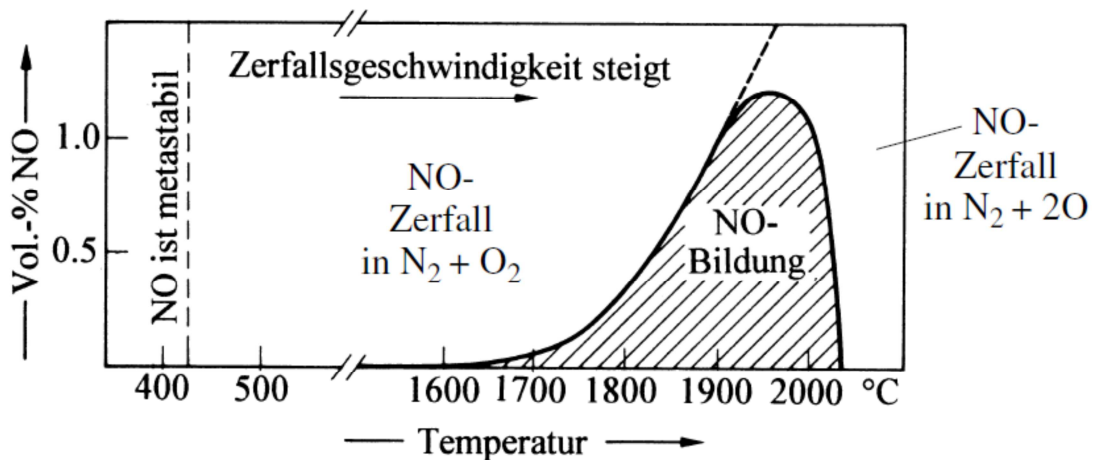


Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit der NO-Bildung bei der Synthese aus Luft

(Holleman et al 2007 S.707)

Knapp über dem stöchiometrischen Luftverhältnis erreichen die Stickstoffmonoxid-Bildungsraten ihr Maximum. $\Delta 1$ in Abbildung 4 stellt die vergleichsweise hohe Gleichgewichts-Konzentration von NO während der motorischen Verbrennung um OT dar, die aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeit nicht erreicht wird. Beim Abkühlen erfolgt eine geringfügige Konzentrations-Verminderung, bis die Stickoxidreaktionen durch Einfrieren bei insgesamt höheren NO_x -Konzentrationen als dem chemischen Gleichgewicht entsprechend zum Erliegen kommt, siehe $\Delta 2$ in Abbildung 4 (Pischinger et al 2009 S.280).

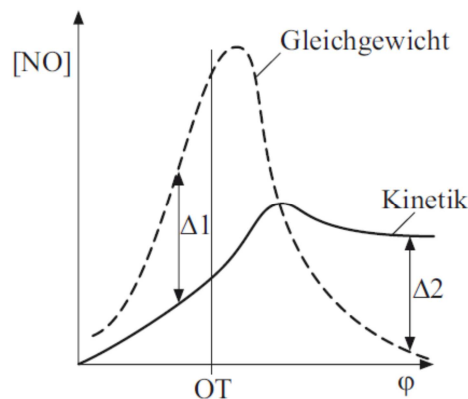


Abbildung 4: Gleichgewicht und Kinetik der NO-Bildung über dem Kurbelwinkel

(Merker et al 2012 S.281)

In fetten Gebieten der Flamme entsteht neben diesen „thermischen Stickoxiden“ auch „promptes NO“, das aus CN-Verbindungen gebildet wird. Der Anteil dieses Mechanismus an der NO-Bildung ist - wie auch der von „Kraftstoff-NO“, das bei der Verwendung von stickstoffhaltigem Kraftstoff auftritt – eher gering (Pischinger et al 2009 S.283ff).

Die Bildung von NO aus N₂O hat bei der dieselmotorischen Verbrennung eher untergeordnete Bedeutung (Mollenhauer & Tschöke 2007 S.491). Mit Wasser reagiert NO – anders als NO₂ – nicht (Holleman et al 2007 S.710).

2.2.2.2 NO₂

In Rohemissionen eines Dieselmotors kann thermisches NO₂ bis zu 30 % der Stickoxide ausmachen, wie Messungen von Pischinger et al (2009 S.285) belegen. Das chemische Gleichgewicht würde aber erwarten lassen, dass der NO₂-Anteil vernachlässigbar gering ist. NO₂ wird wieder zu NO reduziert, wobei die Reaktion um zwei Größenordnungen langsamer abläuft als die Oxidation (Pischinger et al 2009 S.283ff).

Zwischen NO und NO₂ besteht in Sauerstoff-Atmosphäre ein Gleichgewicht entsprechend



Die Oxidation von NO zu NO₂ erfolgt nach einem Zeitgesetz 3. Ordnung (Holleman et al 2007 S.709). In der Gasphase findet die Rückreaktion von NO₂ zu NO und O₂ laut Czichos & Hennecke (2008 S.C44) nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung – also schneller – statt. Oberhalb von 650°C tritt NO mit O₂ nicht mehr in Reaktion (Holleman et al 2007 S.709).

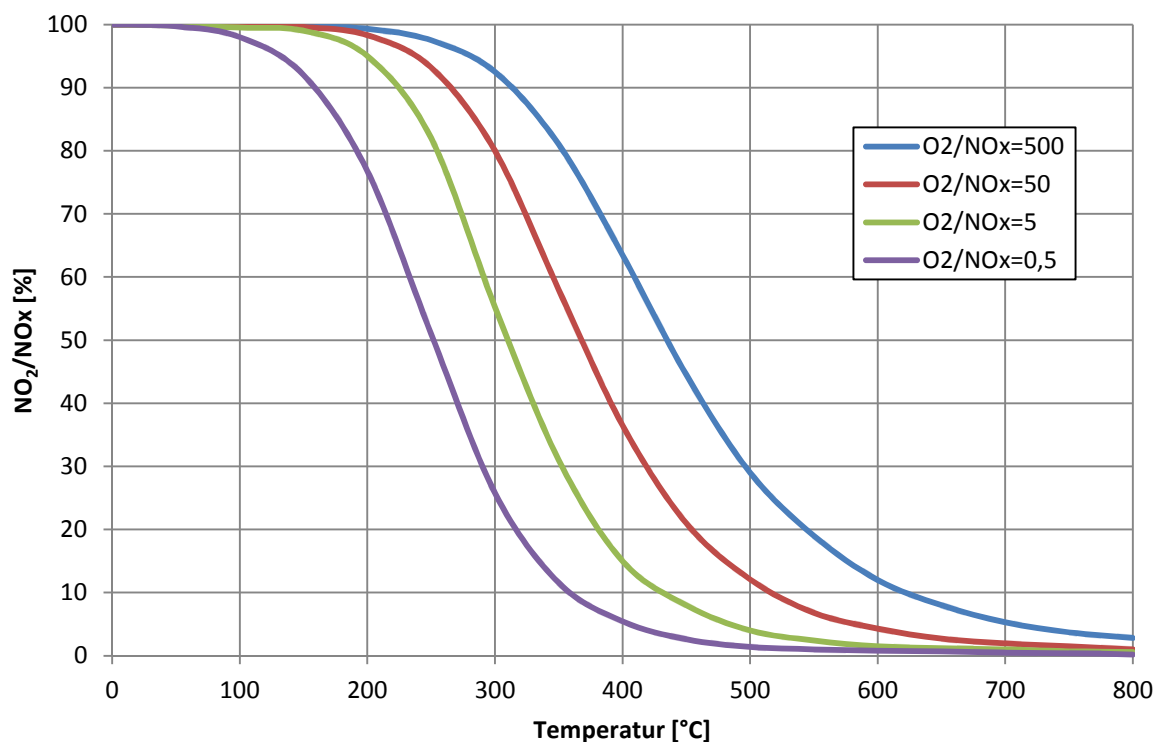


Diagramm 1: NO₂/NO_x-Gleichgewicht über T bei 1 bar Gesamtdruck

(vgl Getman 2009 S.7)

Die in Diagramm 1 dargestellten NO₂/NO_x-Gleichgewichtszustände wurden von Getman bei einer absoluten NO_x-Konzentration von 100 ppm angegeben, hier aber auf das Verhältnis von O₂/NO_x bezogen. Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht bei sehr hohen NO₂/NO_x-

Verhältnissen. Die in Kapitel 2.1 beschriebenen Folgen des Luftschadstoffs NO_2 sind besonders wichtig, da NO in der Umwelt rasch zu NO_2 oxidiert wird (Holleman et al 2007 S.708).

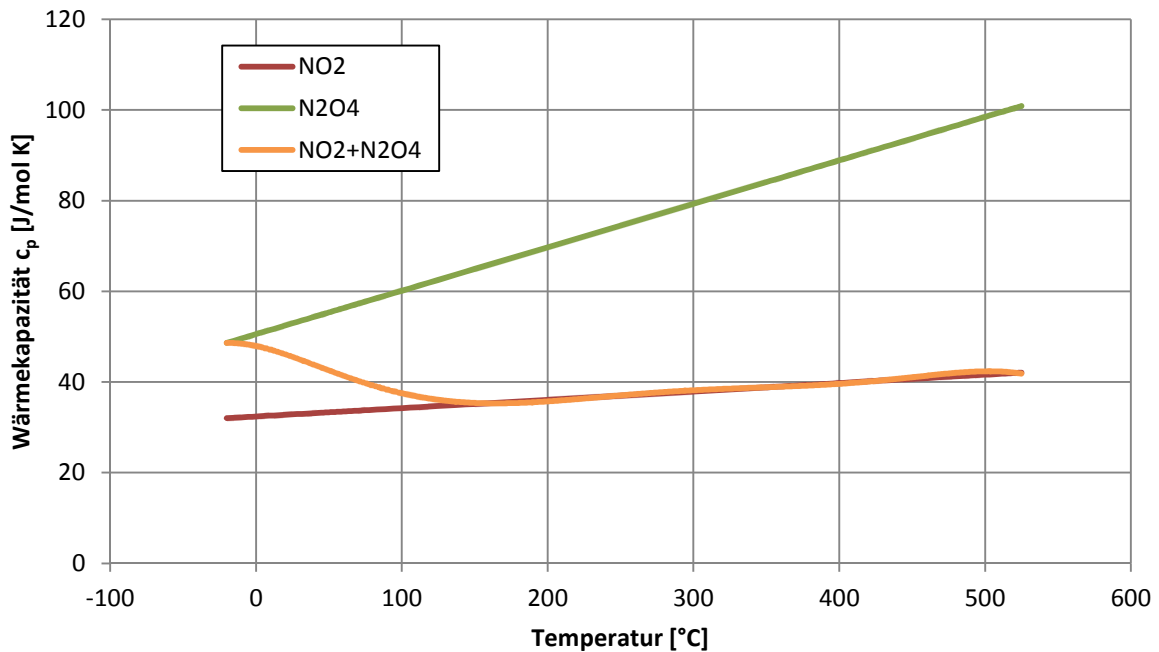


Diagramm 2: Einfluss der Dimerisierung von NO_2 zu N_2O_4 auf die Wärmekapazität über T

(vgl VDI 2010 S.336, Streuli & Averell 1970 S.98)

In Abhängigkeit von Druck und Temperatur dimerisiert NO_2 zu N_2O_4 . Dies ändert Dichte und Wärmekapazität, wodurch für den Betrieb eines Massflow Controllers (MFC) im entscheidenden Temperaturbereich ein nichtlinearer Zusammenhang besteht, wie Diagramm 2 entnommen werden kann. Der Siedepunkt von NO_2 liegt bei 1.013 mbar mit 20,9 °C (VDI 2010 S.318) etwa bei Raumtemperatur.

2.2.2.3 N_2O

N_2O ist ein starkes Oxidationsmittel und unerwünschtes Nebenprodukt bei der selektiven katalytischen Reduktion, siehe Kapitel 2.3 (Czichos & Hennecke 2008 S.C21, Hagelüken 2005 S.86). Meyer & Pietsch (1936 S.508) beschreiben die Möglichkeit, durch Reduktion höherer Oxide bzw. Oxidation von Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen N_2O zu erhalten. So ist bei Überschuss an O_2 oder O_2 -haltigen Gasen die Oxidation von NH_3 an einem geeigneten Katalysator zwischen 200 °C und 500 °C zu N_2O möglich. In diesem Fall ist die N_2O -Ausbeute stark von der Strömungsgeschwindigkeit und dem O_2/NH_3 -Verhältnis abhängig, daneben entstehen N_2 und NO (Meyer & Pietsch 1936 S.511ff). Aus NO kann N_2O auch mit H_2O gebildet (Meyer & Pietsch 1936 S.509) sowie durch SO_2 reduziert werden (Holleman et al 2007 S.710).

In einem Gemisch von N_2 und O_2 im Verhältnis 2:1 besteht bei 1.000 °C ein Gleichgewichtszustand mit 4 ppm N_2O (Meyer & Pietsch 1936 S.508) nach

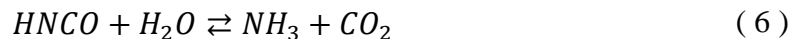


2.2.3 Ammoniak und *AdBlue*

Bei Fahrzeugen ist es üblich, Ammoniak aus *AdBlue* zu generieren, das ist ein eutektisches Gemisch aus 32,5 % Harnstoff in Wasser dessen Gefrierpunkt -11 °C beträgt (Mollenhauer & Tschöke 2007 S.510). Auf diese Weise werden die in Kapitel 2.1 beschriebenen Risiken von hochkonzentriertem Ammoniak beinahe ausgeschlossen. Die Aufbereitung von *AdBlue* erfolgt ab etwa 250 °C in zwei Teilschritten (Mollenhauer & Tschöke 2007 S.510). Bei der Thermolyse

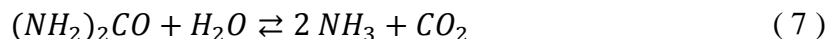


werden Ammoniak und Isocyansäure gebildet. Letztere reagiert bei der Hydrolyse

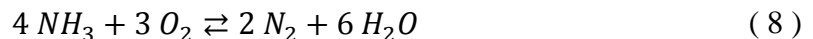


zu Ammoniak und Kohlendioxid. Das hierfür benötigte Wasser steht reichlich zur Verfügung: einerseits als Bestandteil von *AdBlue*, andererseits entsprechend Gleichung (1) als Verbrennungsprodukt. Bei geringen Temperaturen ist die Bildung von Biuret und höhermolekularen Verbindungen möglich, woraus feste Ablagerungen entstehen können, wie es auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurde. Mollenhauer & Tschöke (2007 S.510) empfehlen den Betrieb ab etwa 250 °C , um diese Nebenreaktionen zu vermeiden.

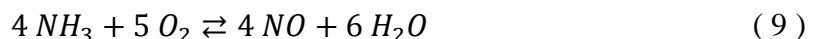
Für die *AdBlue*-Dosierung ist zu berücksichtigen, dass bei vollständiger Umsetzung nach Gleichung (7) aus einem Molekül Harnstoff zwei Moleküle Ammoniak gebildet werden.



Die Oxidation von NH_3 ist nach Merker et al (2012 S.489) vor allem bei höheren Temperaturen nach



möglich. In der katalytischen Ammoniakverbrennung kann ab 300 °C entsprechend der exothermen Reaktion



Stickstoffmonoxid entstehen (Holleman et al 2007 S.730, Holleman & Wiberg 1951 S.226). Früher wurde mit diesem Verfahren der „Luftverbrennung“ großtechnisch Salpetersäure hergestellt (Riedel 2010 S.272). An Zeolith-Katalysatoren findet in Anwesenheit von Stickoxiden aber keine Oxidation von NH_3 zu NO_x statt (Heck & Farrauto 2009 S.416).

2.3 Selektive Katalytische Reduktion (SCR)

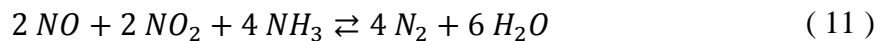
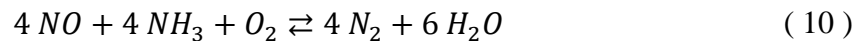
Seit den 1970er Jahren wird die SCR-Technik mit Ammoniak bei Kraftwerken und chemischen Prozessen eingesetzt um Stickoxidemissionen zu verringern. Durch die Verwendung von Harnstoff, der einfach handzuhaben ist, wurde sie für die Anwendung bei stationären Dieselmotoren adaptiert. Seit den 1990er Jahren wird SCR in mobilen Anwendungen eingesetzt (Kröcher 2007 S.1).

Die SCR-Technik erlaubt im gesamten Drehzahlbereich höchste NO_x -Verminderung, erfordert aber auch einen hohen technischen Aufwand (Braess & Seiffert 2011 S.252). Sie

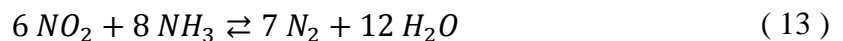
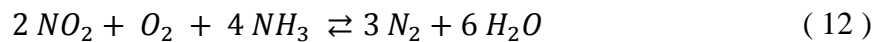
wird bei Fahrzeugen mit dem zusätzlichen Betriebsstoff *AdBlue*, das bei hoher Temperatur im Abgas nach Gleichung (7) zu Ammoniak thermolysiert bzw. hydrolysiert wird, angewendet.

Üblicher Weise wird SCR in Verbindung mit Diesel Oxidations Katalysatoren (DOC) eingesetzt. Das NO_2/NO_x -Verhältnis wird im DOC durch die Oxidation von NO zu NO_2 erhöht (Braess & Seiffert 2011 S.214), wodurch der Wirkungsgrad der SCR-Reaktion verbessert wird. Neben der Oxidation von bis zu 85 % CO und HC, ist im DOC auch eine Verminderung der Stickoxide um bis zu 10 % möglich, wodurch der SCR-Katalysator geringfügig entlastet wird (Braess & Seiffert 2011 S.246).

Die gewünschte Stickoxidreduktion wird durch den im Ammoniak gebundenen Wasserstoff erreicht, der mit dem Sauerstoff aus den Stickoxiden zu Wasser reagiert. Da die Oxidation von NH_3 nach den Gleichungen (8) und (9) erst bei hohen Temperaturen ab 400 °C erfolgt (Kleemann 1999 S.77), besteht bezüglich der Reduktion von NO_x im niedrigen Temperaturbereich eine Selektivität von 100 % (Mollenhauer & Tschöke 2007 S.510). Die Standardreaktionen nach Gleichung (10) und die schnelle SCR-Reaktion nach Gleichung (11) dominieren in den meisten Fällen (Mollenhauer & Tschöke 2007 S.510).



Bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,5$ findet bevorzugt die schnelle SCR-Reaktion statt, bei welcher der beste Umsatz erzielt werden kann (Merker et al 2012 S.489). Bei NO_2/NO_x -Verhältnissen über 0,5 wird Stickstoffdioxid nach den Reaktionen



auch deutlich langsamer reduziert, als nach der schnellen SCR-Reaktion. Wie aus den stöchiometrischen Faktoren der Reaktionsgleichungen (10) bis (13) hervorgeht, ist bei NO_2 -Überschuss ein Mehrverbrauch an Ammoniak die Folge.

Der SCR-Katalysator hat ein sehr gutes NH_3 -Speichervermögen in der Größenordnung von 1 g/L (Mollenhauer & Tschöke 2007 S.511). In Abhängigkeit der Betriebsbedingungen wird der Ammoniak ad- oder desorbiert: mit steigender Temperatur nimmt die NH_3 -Oberflächenbedeckung ab (Merker et al 2012 S.489). Über 350 °C können nur noch 10 % vom Niedertemperaturwert gespeichert werden (Mollenhauer & Tschöke 2007 S.511). Typische Katalysatoren für SCR mit NH_3 sind Zeolithe und Vanadiumpentoxid (Hagelüken 2005 S.87).

2.3.1 Vanadium

Am besten funktionieren Vanadium-Katalysatoren in einem Temperaturbereich zwischen 260 °C und 450 °C, wobei die ansonsten exzellente Selektivität ab 425 °C verloren geht (Heck & Farrauto 2009 S.415, Kröcher 2007 S.5).

Vanadium ist prinzipiell sehr gut für Katalysatoren geeignet. Wegen hohen Temperaturen bei der Verwendung von aktiv regenerierten Partikelfiltern ist deren Kombination mit Vanadium-

Katalysatoren aber schlecht. Die aktive Komponente V_2O_5 ist auf das schwefelresistente Trägermaterial TiO_2 aufgebracht. Ab 550 °C setzt eine thermische Alterung ein, bei der die Oberfläche irreversibel verringert wird. Außerdem zeigt TiO_2 ab 700 °C unter hydrothermalen Bedingungen eine erhöhte Flüchtigkeit, was zu Gesundheitsschäden führen kann (Heck & Farrauto 2009 S.415, Hagelüken 2005 S.87). Besonders in den USA wurden Bedenken hinsichtlich der Volatilität von Vanadium bei hohen Temperaturen geäußert (Heck & Farrauto 2009 S.267).

2.3.2 Kupfer-Zeolith

Zeolithe sind Alumosilikate mit offener Gitterstruktur. Durch geordnete Kanäle und außerordentlich große innere Oberflächen bis $1.000\text{ m}^2/\text{g}$ – in die katalytisch aktive Zentren eingebaut werden können – eignen sie sich hervorragend für Katalysatoren (Constable & Housecroft 2006 S.459, Riedel 2010 S.292).

Bei niedrigen Temperaturen unter 300 °C hat Kupfer-Zeolith eine viel höhere Aktivität als andere bei SCR übliche Katalysator-Typen (Kröcher 2007 S.4). Nach Sullivan et al (1995 S.137) hat Kupfer-Zeolith sogar generell höhere Konversionsraten verglichen mit Vanadium-Katalysatoren. Qi et al (2007 S.111) stellten bei Temperaturen von 250 °C bis 350 °C die besten Umsatzraten fest. Die absolute Aktivität von Kupfer-Zeolith wird von Wasserdampf geringfügig verbessert, am besten arbeiten diese Katalysatoren bei $4,5\%$ O_2 (Sullivan et al 1995 S.137).

Nach mehrmaligem kurzem Erwärmen auf 550 °C wurde von Sullivan et al (1995 S.137) aber noch keine Deaktivierung beobachtet, die Schwefeltoleranz ist nicht sehr gut (Heck & Farrauto 2009 S.268). Umsatzraten bei Kupfer-Zeolith-Katalysatoren sind vom einströmenden NO_2/NO_x -Verhältnis wenig abhängig, da diese bei mittleren und hohen Temperaturen in der Lage sind NO zu NO_2 zu oxidieren (Kröcher 2007 S.5).

2.3.3 Eisen-Zeolith

Eine Alternative ist Eisen-Zeolith. Dessen absolute Aktivität ist zwar niedriger als die von Kupfer-Zeolith (Joyner & Stockenhuber 1999 S.5974). Aber er zeichnet sich durch eine bessere hydrothermale Stabilität als Kupfer-Zeolith aus, weshalb diese insbesondere bei Systemen mit aktiver Regeneration des Dieselpartikelfilters eingesetzt werden (Qi et al 2007 S.111, Kröcher 2007 S.7).

Die Oxidation von NO wie auch die SCR-Reaktion werden an Eisen-Zeolith von Sauerstoff gefördert, von Wasser aber gehemmt (Kröcher 2007 S.5). Deshalb sind die Umsatzraten bei zu niedrigen NO_2/NO_x -Verhältnissen erheblich schlechter als bei zu hohen, der Einfluss des NO_2/NO_x -Verhältnisses ist besonders stark. Qi et al (2007 S.111) stellten bei Temperaturen von 350 °C bis 500 °C die höchsten Umsatzraten fest. Gegen Schwefelvergiftung ist Eisen-Zeolith besonders resistent (Kröcher 2007 S.7).

Dieser Katalysatortyp wurde bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten verwendet.

3 Die Testeinheit MoCA

Die firmeninterne Bezeichnung *MoCA* ist die Abkürzung für *Mobile Catalyst Analyzer*. Der Messaufbau dient zur Charakterisierung von Katalysatoren. In erster Linie ist die Untersuchung von SCR-Katalysatoren vorgesehen, die Verwendung ist aber auch mit anderen Katalysatortypen wie DOC möglich. Durch den mobilen Aufbau der Testeinheit ist eine rasche Anwendung auf einem Motor-Prüfstand möglich.

Motorabgas, das hier anstelle von Synthesegas verwendet wird, enthält Abgaskomponenten wie unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Partikel, die künstlich schwierig nachzubilden sind. Mit dem Messaufbau können Temperatur, NO-, NO₂- und NH₃-Konzentration des Gases beliebig konditioniert werden. Der wesentliche Vorteil der Testeinheit ist, dass die Abgasbedingungen unabhängig vom Motorbetriebspunkt variiert werden können.

Messaufbau und Schaltschrank werden von einem Aluminium-Profil-Rahmen der Marke *Bosch* getragen. Bei einem Gesamtgewicht von rund 250 kg und Abmessungen von 145 cm x 60 cm Grundfläche und 190 cm Höhe ist es einer Person möglich, den Aufbau über Asphaltboden mit leichter Steigung zu bewegen. Der Gaspfad hat – von der Drosselklappe bis zum Katalysator-Eintritt – eine Länge von 3 m. Die Demontage eines der insgesamt 14 Segmente ist mittels *Vibrant Performance VBand*-Schellen in wenigen Minuten möglich. Eine derartig getrennte Verbindung einschließlich loser *VBand*-Schelle ist in Abbildung 15 mit B gekennzeichnet dargestellt. Der Geometrie der Schellen entsprechend beträgt der Innendurchmesser der abgasdurchflossenen Leitungen großteils 50 mm. Hier ergibt sich bei einem Gesamtdurchfluss von 21 m³/h eine mittlere Geschwindigkeit von

$$v = \frac{\dot{V}}{r^2 \pi} = \frac{21 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right]}{3600 \left[\frac{\text{s}}{\text{h}} \right] * 0,025^2 \pi [\text{m}^2]} = 2,97 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \quad (14)$$

Zur Beurteilung des Strömungszustandes bei 300 °C wurde die Reynolds-Zahl näherungsweise mit Stoffwerten von N₂ (VDI 2007 S.361) berechnet.

$$\frac{\rho * v * d}{\eta} = \frac{1,3 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] * 2,97 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] * 0,05 [\text{m}]}{28,7 * 10^{-6} \left[\frac{\text{kg}}{\text{s} * \text{m}} \right]} = 6726 = Re > Re_{kr} \approx 2300 \quad (15)$$

Bei diesen Bedingungen herrscht zufolge Gleichung (15) im gesamten Gaspfad eine überkritische Rohrströmung.

3.1 Konzept

An beliebiger Stelle im Abgasstrang wird Motorabgas entnommen und mit einem flexiblen Metallschlauch zum Messaufbau geführt. Nach Drosselklappe, Kühler und Heizer, siehe Abbildung 5, wurden drei Eindosier-Stellen für NO, NO₂ und NH₃ platziert, um einerseits die Schadstoffkonzentration im Abgas ändern zu können und andererseits Reduktionsmittel einzubringen. Nach mehreren Mischern, die zur Homogenisierung der Gaskonzentration über den Rohrquerschnitt dienen, wird das konditionierte Gas zum Prüfling geführt. Schließlich wird das Abgas der Testeinheit über einen flexiblen Metallschlauch zusammen mit dem Hauptabgasstrom des Motors in die Absaugung entlassen.

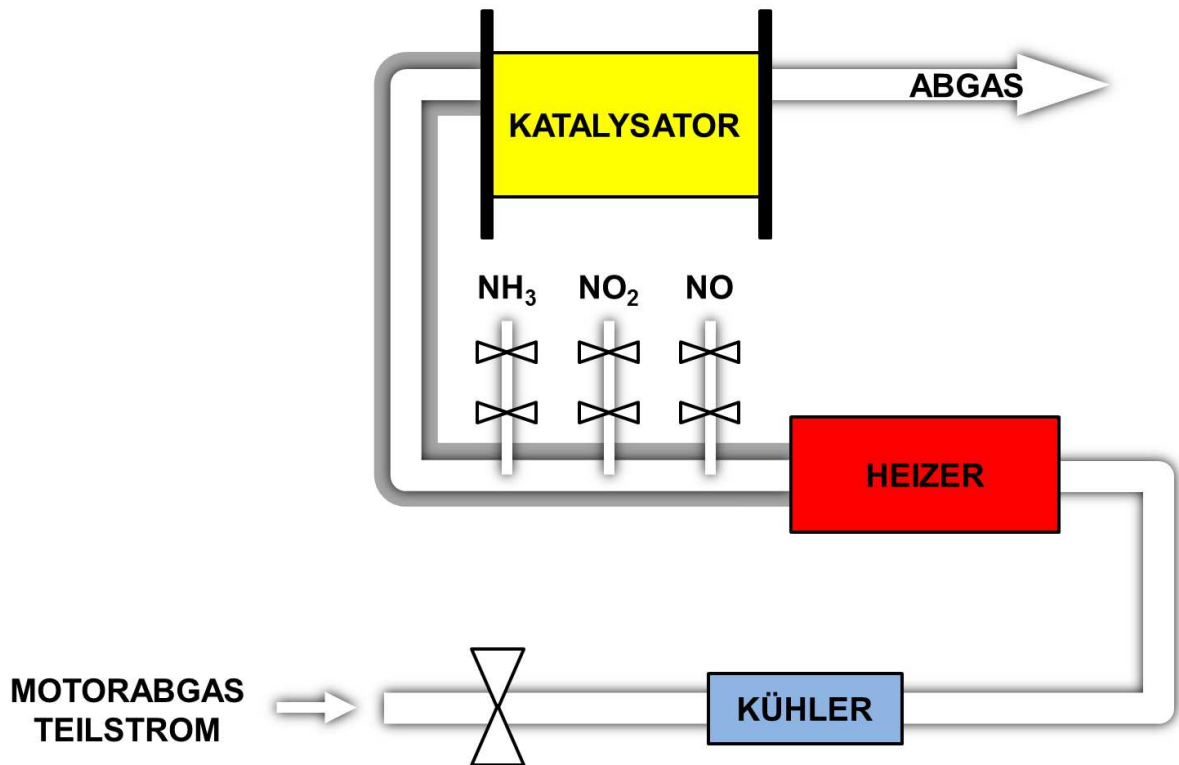


Abbildung 5: Konzept-Schema aller wichtigen Komponenten

Die Testeinheit wurde zwischen Heizer und Katalysator um einen Injektor für die Dosierung von *AdBlue* erweitert und für dessen Aufbereitung ein Hydrolyse-Katalysator nachgerüstet. Außerdem wurde das Rohr vor dem Heizer mit zwei thyristorgesteuerten Heizbändern umwickelt, diese sind in Abbildung 7 mit D gekennzeichnet. Zur Spülung des Gaspfads mit Luft wurde nach der Drosselklappe ein Zugang mit *Swagelok* Gewinde eingebaut. Der Endzustand wird in Abbildung 28 dargestellt.

Die Einstellung des Abgas-Massenstroms wurde über den Gegendruck durch Verändern der Drosselklappenstellung bewerkstelligt. Die Anordnung der Testeinheit wurde derart gewählt, dass das in Abbildung 2 dargestellte, im Motorabgas enthaltene Wasser nicht kondensiert. Deshalb wurde eine Wärmeisolierung, die in Abbildung 5 mit breiten grauen Linien dargestellt wurde, mit ca. 30 mm Dicke entlang des Gaspfads im Bereich der Drosselklappe sowie zwischen Heizer und Prüfling angebracht. An geraden Rohrstücken wurden *Microtherm*-Halbschalen verwendet, gebogene Rohrstücke wurden mit Glasfaser-Gewebeband umwickelt. Mit zwei Lagen 3-mm-Glasfasermatte wurde die Katalysator-Halterung von den Flanschen thermisch entkoppelt, wie in Kapitel 6.3 Punkt 5 beschrieben. An der Katalysator-Halterung ist der durchströmte Querschnitt mit 38 mm Durchmesser geringer als im übrigen Messaufbau mit 50 mm.

3.2 Ausgangssituation

Der Messaufbau war zu Beginn der Diplomarbeit bereits teilweise vorhanden. In betriebsbereitem Zustand befanden sich: Datenschnittstelle „*compactDAQ*“ von *National Instruments (NI)*, Rahmen mit montiertem Gaspfad, Kühler, Drosselklappe ohne Stellmotor und Thermoelemente.

Soweit Messtechnik vorhanden, war der Schaltschrank verdrahtet. Die Kabeldurchführung des Heizers war trotz einer versuchten Abdichtung mit Hochtemperatur-Silikon undicht. In Abbildung 6 ist der Messaufbau in einem frühen Stadium – bereits erweitert um Katalysator-Halterung, Gebläse und Druckmessstellen – dargestellt.

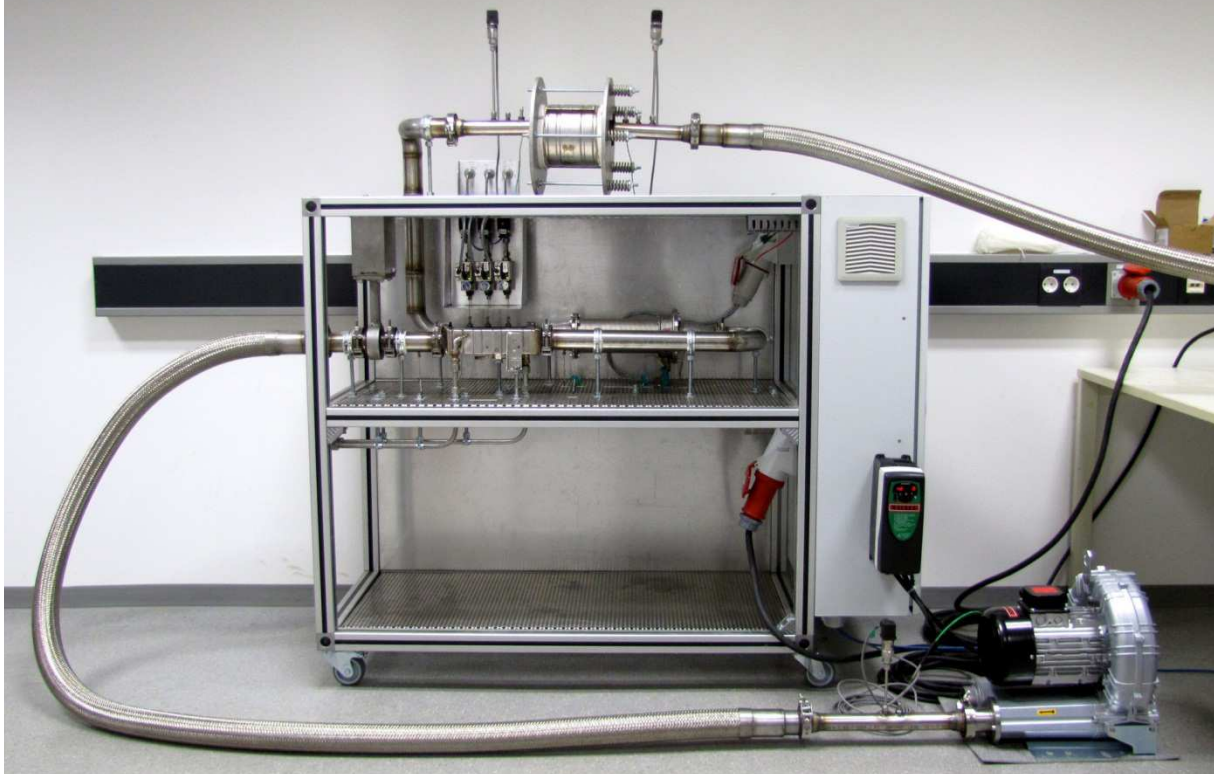


Abbildung 6: Messaufbau mit Gebläse

3.3 Messtechnik

Zur Überwachung der Betriebssicherheit, Einstellung der Messbedingungen und Ermittlung der Messdaten wurden die Einheiten Temperatur, Druck, Konzentration und Massenstrom gemessen. Zur Anordnung der Messstellen siehe Abbildung 7.

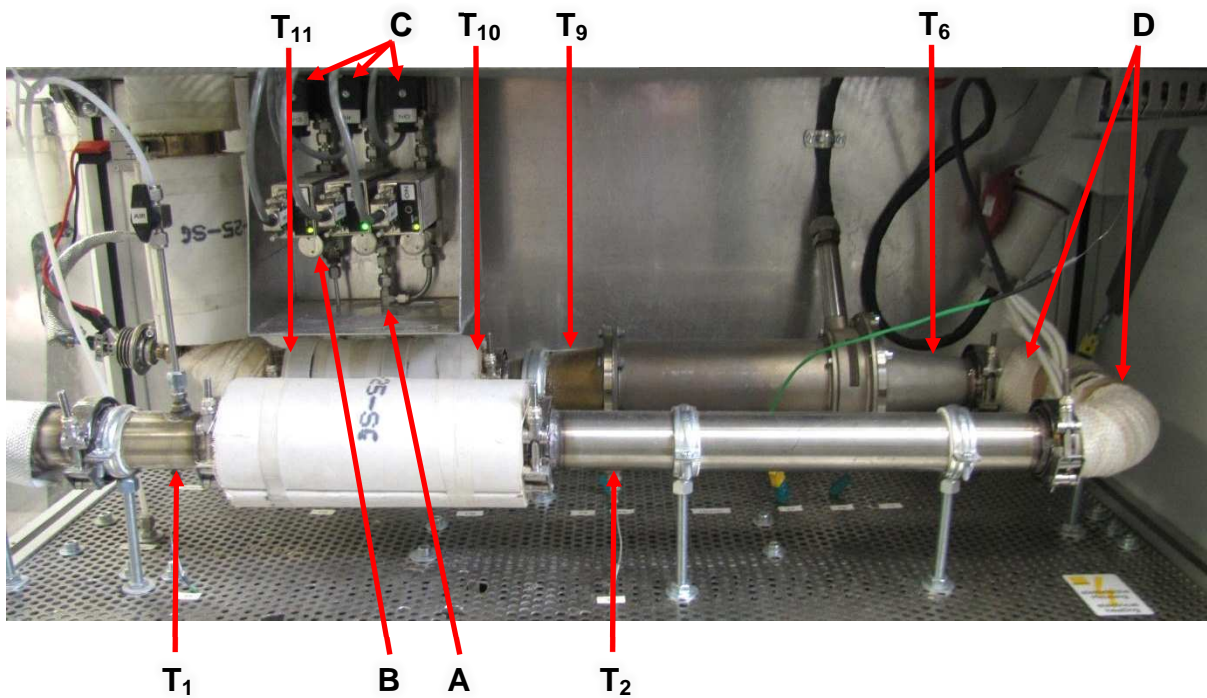


Abbildung 7: Messstellen in der unteren Etage

(A: T-Stück, B: MFC, C: Magnetventile, D: Heizbänder, T_i : Temperaturmessstellen)

Die in Durchflussrichtung nach dem soeben beschriebenen unteren Teil des Messaufbaus angeordneten Messstellen sind in Abbildung 8 dargestellt.

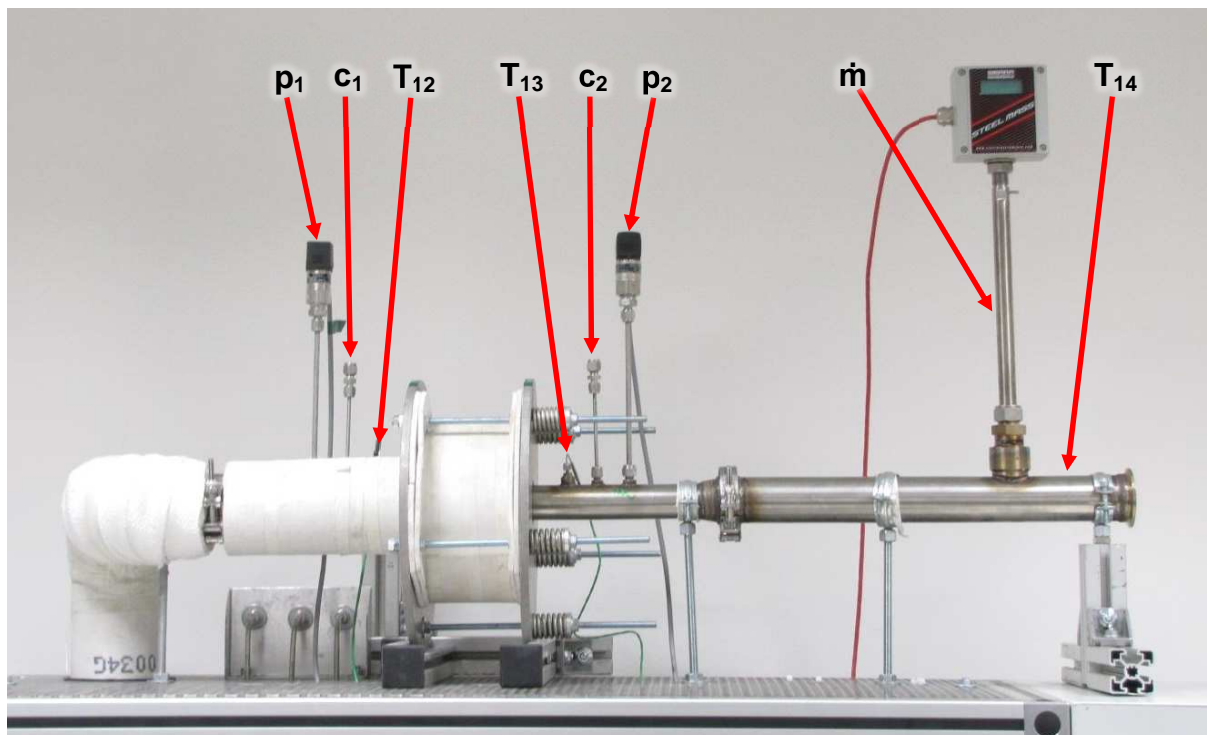


Abbildung 8: Messstellen in der oberen Etage

(p_i : Druckmessstellen, c_i : Probeentnahmen für Gasanalyse, T_i : Temperaturmessstellen, m : Massendurchfluss-Messer)

3.3.1 Drucksensoren

Zur Messung des Drucks wurden drei AVL Analog-Druckmessumformer *APT 100* mit einem großen Messbereich zwischen 0 bar und 2,5 bar Überdruck eingesetzt. Die mittels Dünnschichtzelle arbeitenden Sensoren geben ein analoges Signal von 4 mA bis 20 mA aus (AVL 2008 S.3). Beim größten angewandten Durchfluss von 216 m³/h wurde der größte Druck von 165 mbar gemessen. Im Betrieb mit Motorabgas im Zielbereich von 21 m³/h wurden bis 10 mbar ausgelesen.

3.3.2 Thermoelemente

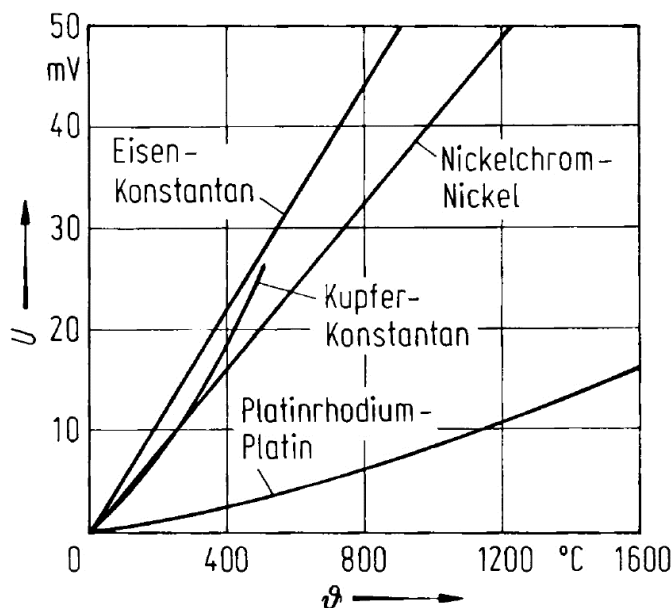


Abbildung 9: Thermoelement-Kennlinien

(Czichos & Hennecke 2008 S.H42)

Die Temperatur wurde anhand des thermoelektrischen Effekts mit „Typ K“ Thermoelementen gemessen. Diese Nickelchrom-Nickel-Thermoelemente sind für hohe Temperaturen bis 1.300 °C geeignet und haben eine höhere Thermoempfindlichkeit als Platinrhodium-Platin, siehe Abbildung 9 (Grote & Feldhusen 2007 S.W20, Czichos & Hennecke 2008 S.H41f).

Zur Messung der Gastemperatur wurden die Thermoelemente mit 1,5 mm Durchmesser mittels *Swagelok* Klemmring fixiert, wobei die Spitze in der Rohrmitte positioniert wurde. Um Gehäusetemperatur und Erwärmung von *AdBlue* zu überwachen wurden Thermoelemente desselben Typs verwendet.

3.3.3 Massendurchfluss-Messer (MFM)

Das Konzept, nur einen Teilstrom des Abgases zu entnehmen, ermöglicht Messungen bei gewünschter Raumgeschwindigkeit (Volumenstrom durch Katalysatorvolumen), die per Drosselklappe eingestellt wird. Für die dafür erforderliche Bestimmung des Durchflusses wurde eine Vielzahl von Messprinzipien evaluiert. Die Kombination aus hoher Gastemperatur, korrosiven Gaseigenschaften und Partikeln im Gas stellt eine große Herausforderung für die exakte Durchflussmessung dar.

Eine überschaubare Anzahl an Herstellern von MFM bzw. Volumenstrom Messgeräten wurde gefunden: *Emerson*, *Enress+Hauser*, *FCI*, *Krohne*, *Semtech*, *Sick*, *Maihak*, *Sierra* und *Yokogawa* (in alphabetischer Reihenfolge). Aufgrund gegebener Mess-Bedingungen mussten viele Möglichkeiten ausgeschieden werden, ebenso aus Kostenbedingungen.

Folgende Messprinzipien wurden betrachtet: Schwebekörper (Rotameter), die sich insbesondere für eine Überprüfung von anderen MFM eignen, kommen für eine kontinuierliche Messung nicht in Frage, da ein hoher Gegendruck sowie Verschmutzung durch Partikel im μm -schmalen Ringspalt erwartet werden. Bubbleflowmeter sind für ähnliche Anwendung wie Schwebekörper gut geeignet. MFM nach dem Messprinzip der thermischen Dissipation, der Heißfilmanemometrie und mittels Venturi-Rohr wurden betrachtet. Mit Blende oder über eine ausreichend lange Wegstrecke wird die Messung über den Differenzdruck angewandt, wie in Abbildung 10 dargestellt (Czichos & Hennecke 2008 S.H36f).

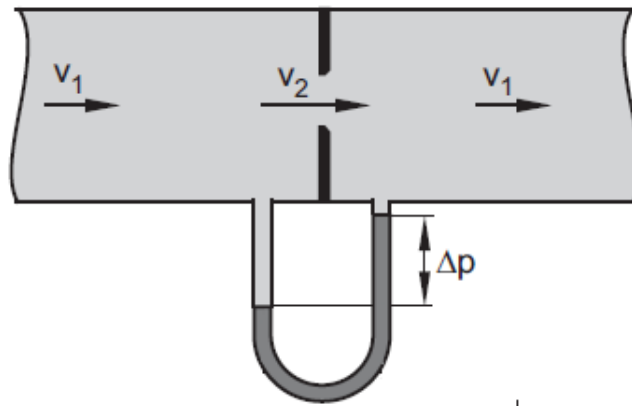


Abbildung 10: Messprinzip Differenzdruck mit Blende

(Endress+Hauser 2007 S.5)

Ein weiteres Messprinzip, bei dem Druckmessung angewendet wird, das Pitot-Rohr, ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

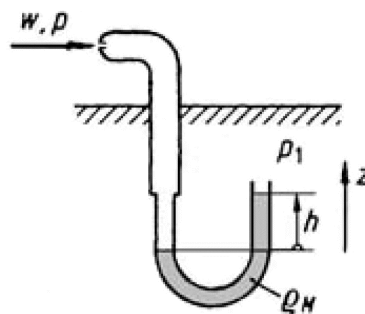


Abbildung 11: Pitot-Rohr

(Czichos & Hennecke 2008 S.E152)

Für die Messung mittels Coriolis-Messprinzip muss bei Gasen in dem hier erwarteten Durchflussbereich die Strömungsgeschwindigkeit erhöht werden, dabei muss der Strömungsquerschnitt in dieser Anwendung von DN 50 auf zwei Rohre mit je DN 7 verringert werden. Schwierigkeiten mit Kondensation werden aufgrund der daraus resultierenden Druckminderung erwartet. Wegen zu geringer Durchflussmenge und möglicher Kondensation kommt diese Messmethode nicht in Frage (Yokogawa 2012 S.5, S.29).

Vortex, auch Wirbelzähler genannt, funktioniert über die Messung der Frequenz von Druckänderungen in der Kármánschen Wirbelstraße, die in Abbildung 12 dargestellt ist.

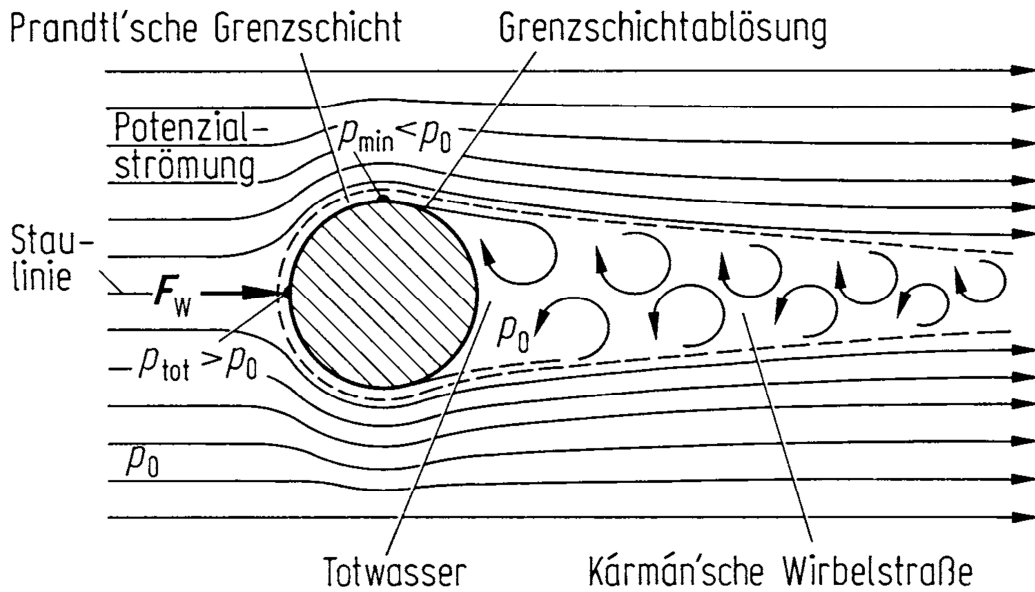


Abbildung 12: Kármán'sche Wirbelstraße

(Czichos & Hennecke 2008 S.B109)

Die meisten Messprinzipien verursachen eine Störung der Strömung, wodurch Probleme mit Verschmutzung und erhöhtem Gegendruck zu erwarten sind. Auch die Verringerung des Strömungsquerschnitts sollte vermieden werden, da auf keinen Fall Kondensation eintreten sollte. Laser Doppler Anemometrie (LDA) und Particle Image Velocimetry (PIV) stellen bezüglich Strömungsstörung eine Ausnahme dar. Diese optischen Verfahren erfordern hohen technischen Aufwand und sind für diese Anwendung gut geeignet, sie wurden jedoch aufgrund der begrenzten Platzverhältnisse und aus Kostengründen ausgeschlossen. Tracer-Partikel sind eventuell nicht notwendig, da diese im verwendeten Motorabgas vorhanden sind. Durchflussmessung über magnetische Induktivität wäre geeignet, wenn der Durchfluss ausreichend Ladungsträger enthält (Czichos & Hennecke 2008 S.H38). Das Prinzip der Ultraschall-Durchflussmessung basiert auf dem Vergleich der Laufzeiten von Schallwellen in und gegen die Strömungsrichtung, siehe Abbildung (Klee & Gebhardt 1998 S.189, Czichos & Hennecke 2008 S.H38). Das System ist auch richtungssensitiv. Dieses Verfahren ist besser für größeren Durchfluss oder Flüssigkeiten geeignet (Yokogawa 2004 S.1ff).

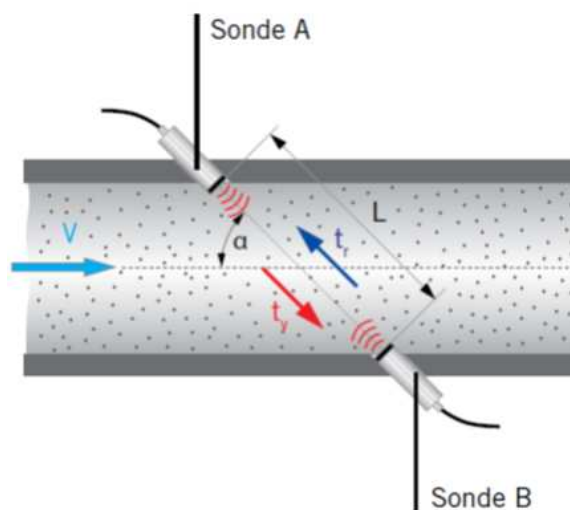


Abbildung 13: Messprinzip der Ultraschall-Durchflussmessung

(Stoof & Riedel 2012 S.687)

Nach diesem Vergleich wurde das Messprinzip der thermischen Dissipation gewählt, auf welchem das *Steel-Mass 640S* von *Sierra* basiert. Mit einem der zwei im Gasstrom parallel angeordneten Temperatursensoren wird eine Referenztemperatur gemessen. Der andere wird zur Regelung einer Heizung genutzt, aus deren Heizleistung die Durchflussmenge berechnet und vom MFM als Messwert ausgegeben wird. Der optimale Temperatur-Bereich für den MFM ist von mehreren Faktoren abhängig. Unterschiedliche Bedingungen und Zusammensetzungen des Gases sollten das Ergebnis nicht verschlechtern. Eine Abschätzung wurde für 400 °C Abgastemperatur bei der Entnahmestelle und eine Leitungslänge von 5 m getroffen, der Temperaturbereich an der Messstelle wurde auf 210 °C bis 290 °C festgelegt. Vom Hersteller wurde der Messfehler mit $\pm 1\%$ des Messwerts und $\pm 0,5\%$ der Skala bei Solltemperatur angegeben (Sierra 2012 S.5). Der MFM wurde mit der analogen 4-20 mA Schnittstelle eingebunden.

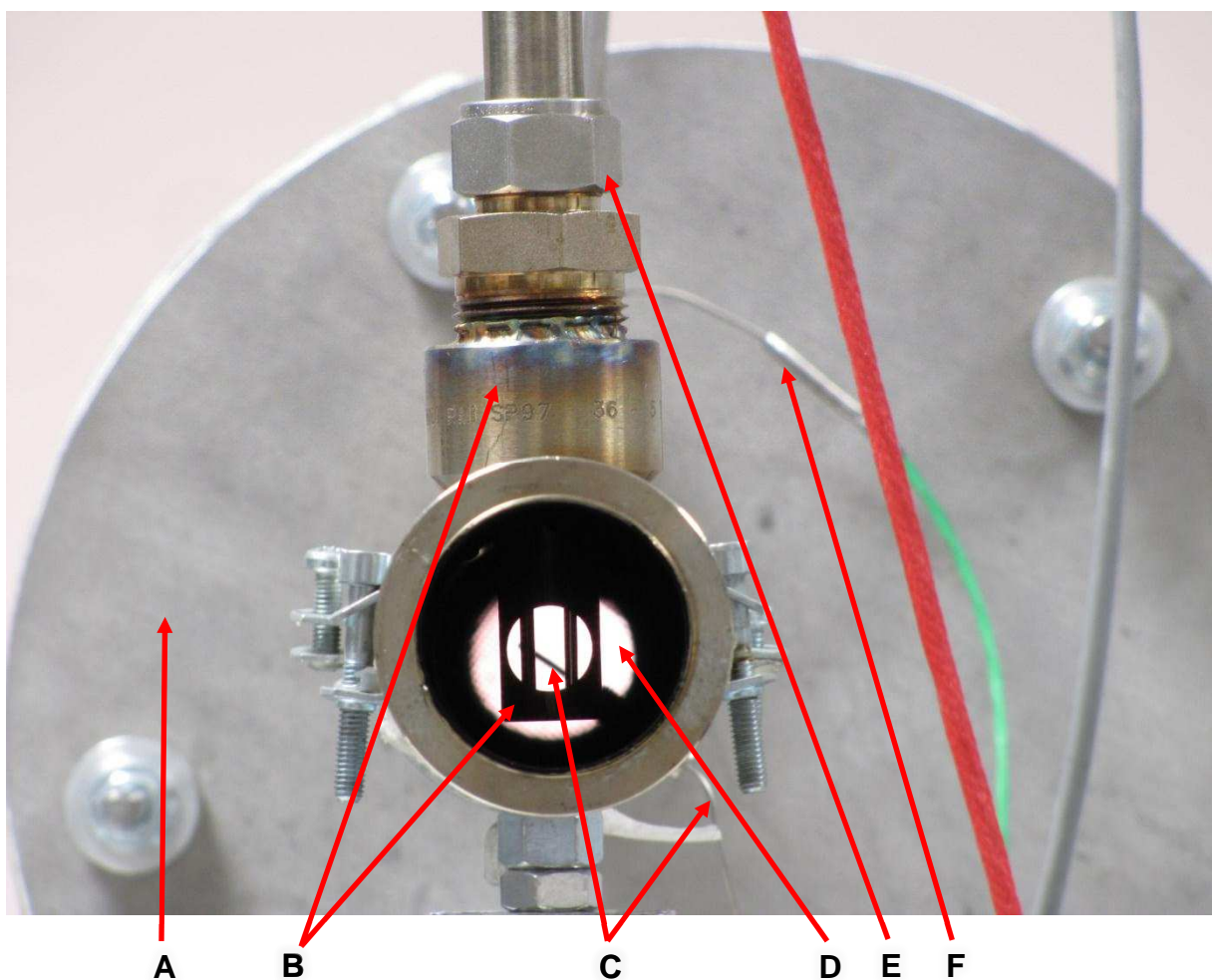


Abbildung 14: MFM in eingebautem Zustand

(A: Katalysator-Halterung, B: MFM, C: Thermoelement, D: Katalysator,
E: Swagelok Verschraubung, F: Thermoelement)

Die für Temperaturen bis 400 °C geeignete Hochtemperatur-Ausführung war auf dem kompakten Messaufbau nicht einfach zu platzieren, da die größte Abmessung normal zur Rohraußenwand 45 cm betrug. Der MFM wurde deshalb entgegen der ursprünglichen Planung nicht zwischen Kühler und Heizer sondern an das Ende des Gaspfads verlegt. Laut Auskunft von *Sierra* ist es möglich die erforderlichen Mindestlängen der geraden

Beruhigungsstrecken zu unterschreiten: Die empfohlene Einlaufstrecke mit 15 D (Rohrdurchmessern) laut Datenblatt kann auf 10 D verkürzt werden, die 5 D Auslaufstrecke muss mindestens 2 D lang sein (Sierra 2012 S.4). Dabei soll es möglich sein, eine Genauigkeit von etwa 2 % zu erreichen. Die beiden Sensoren wurden in Rohrmitte unter Berücksichtigung der Verdrehung fixiert, siehe B in Abbildung 14. Eine schnelle Demontagemöglichkeit war mit *Swagelok* Gewinde gegeben.

3.3.4 Gasanalytik

In der vorliegenden Arbeit kamen folgende Geräte zur Gasanalyse zum Einsatz: *AVL SESAM* und *AVL AMA i60*, ehemals *Combustion Emission Bench (CEB)*.

Das *AVL SESAM* besteht aus mehreren Analysatoren, wobei das Herzstück das FTIR Spektrometer ist. Da mit diesem Messprinzip jedoch nicht alle Spezies, die in Motorabgasen auftreten erfasst werden, sind noch ergänzend dazu ein paramagnetischer Detektor zur Ermittlung der O₂-Konzentration sowie ein Flammen Ionisations Detektor (FID Detektor) zur Bestimmung der gesamten Kohlenwasserstoff-Konzentration integriert (AVL 2010 S.2).

Die *AVL AMA i60* ist ein für die Zertifizierung von Motor-Abgaslimiterreichung zugelassenes Messgerät. Es ist eine Kombination aus unterschiedlichen Detektoren: Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie (NDIR), FID Detektor, Paramagnetismus und Chemolumineszenz (Merker et al 2012 S.288ff).

	<i>SESAM</i> (FTIR)	<i>AMA i60</i>
NO	✓	✓
NO ₂	✓	✓
N ₂ O	✓	×
NH ₃	✓	×
HNCO	✓	×
HC	✓	✓
CO	✓	✓
CO ₂	✓	✓
H ₂ O	✓	×
O ₂	✓	✓

✓ = gemessen × = nicht gemessen

Tabelle 2: Vergleich der Gasanalysatoren: gemessene Spezies

Ein FTIR Spektrometer stand ausschließlich für die Messung am Synthesegas-Prüfstand zur Verfügung. Am Motor-Prüfstand wurde mit einer *AVL AMA i60* gemessen, womit nicht die Vielzahl an Spezies ermittelt werden kann, wie mit einem FTIR Spektrometer, siehe Tabelle 2.

3.4 Komponenten

3.4.1 Katalysator mit Haltevorrichtung

Zur zerstörungsfreien Einspannung eines Prüflings wurde eine Halterung entwickelt, durch die nur ein Teil des Katalysator-Querschnitts für Gas erreichbar ist. Auf diese Weise wurden die Dosiermengen der Gase und die erforderliche Heizleistung verringert. Der außermittig eingesetzte Katalysator kann so gedreht werden, dass für mehrere Versuche jeweils eine noch unbenutzte Zone zur Verfügung steht.

Der Prüfling wird zwischen Graphitdichtungen gepresst, die jeweils auf einem ebenen Flansch aufliegen. Die in Abbildung 15 mit G gekennzeichneten Spannplatten können aufgrund der Flansche nicht von den Rohrstücken getrennt werden, wodurch die Handhabung erschwert wird.

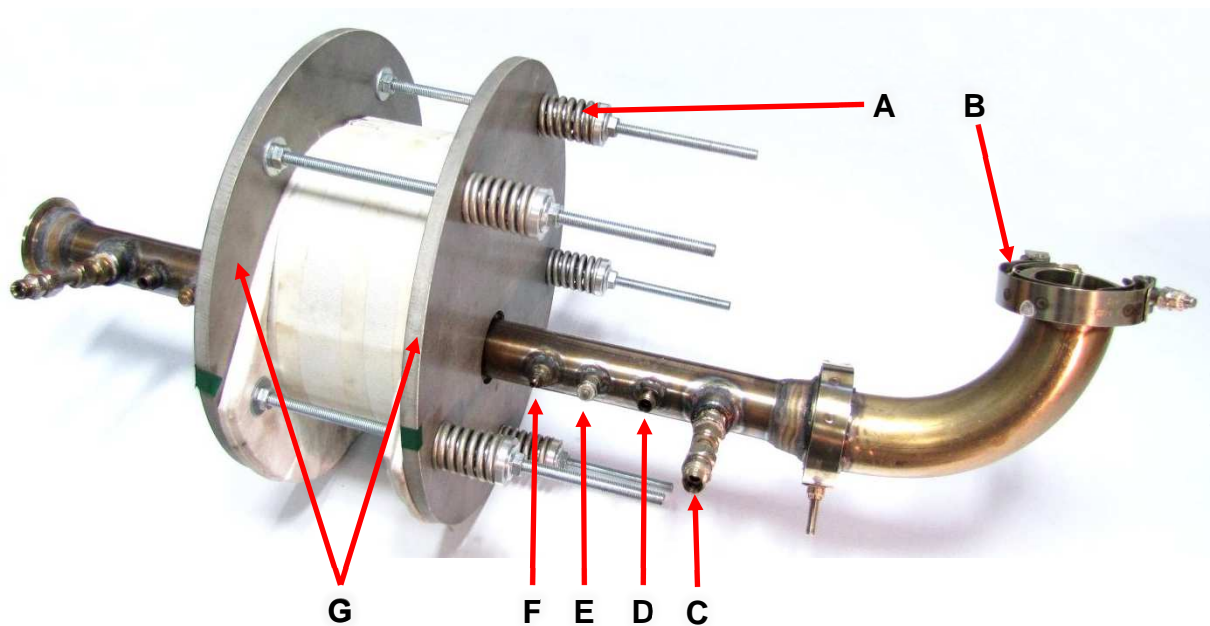


Abbildung 15: Haltevorrichtung mit eingebautem Katalysator und Isolierung

(A: Feder, B: VBandschelle, C: Anschluß für 6 mm Sonde, D: Anschluß für Drucksensor,
E: Anschluß für 8 mm Sonde, F: Anschluß für Thermoelement, G: Spannplatten)

Für eine exakte Ausrichtung des Katalysators in der Haltevorrichtung bewährte sich die Drehung der Haltevorrichtung in die Horizontale. Auf diese Weise wurden störende Schwerkraft-Einflüsse ausgeschlossen. Mit einer hellen Lichtquelle wurde von unten durch den einseitig abgedichteten Katalysator gelehntet, um mit dem freien Auge eine möglichst genaue Überdeckung der zweiten Dichtung entlang derselben Kanäle zu erreichen. Durch die Vorspannung mittels Schraubenfedern wurde eine zufriedenstellende Abdichtung über den gesamten Temperaturbereich erreicht.

3.4.2 Kühler

Der ursprünglichen Idee nach war ein Kühler für die Konditionierung von zu heißem Abgas gedacht. Seine Position im Gaspfad vor dem Heizer ist in Abbildung 5 dargestellt. Der AGR-Kühler der Marke *BMW* war im Gaspfad betriebsbereit eingebaut. Schließlich wurde dieser aber nicht verwendet und vor der Messung am Motor-Prüfstand ausgebaut. Diese Vorgehensweise erwies sich als richtig, da sich die Temperatur am Heizer tendenziell als zu gering erwies. Abbildung 7 zeigt die Situation bei den Versuchen in welcher der Kühler bereits durch ein Rohr mit Wärmeisolierung ersetzt wurde. Gegebenenfalls ist es mit

geringem Aufwand möglich, die Gastemperatur zu verringern, indem Teile der Wärmeisolierung abgenommen oder die Leitungslänge von der Entnahmestelle zum Messaufbau verlängert wird. Falls erforderlich, kann der Kühler wieder an der beschriebenen Position eingebaut werden.

Bei der Messung am Synthesegas-Prüfstand wurde das Abgas am Ende des Messaufbaus gekühlt, bevor es in die Lüftungsanlage eingeleitet wurde. Die am AGR-Kühler beidseitig aufgeschweißten *VBand*-Schellen und die für die Kühlwasser-Versorgung vorhandenen Gewinde für das System von *Swagelok* kamen wieder zum Einsatz und ein Adapter für den Schlauch-Anschluss wurde angefertigt. Ein selbst konstruierter Abscheidebehälter, siehe F in Abbildung 16, in dem sich das Kondensat sammelte, wurde nach dem Kühler angeordnet.

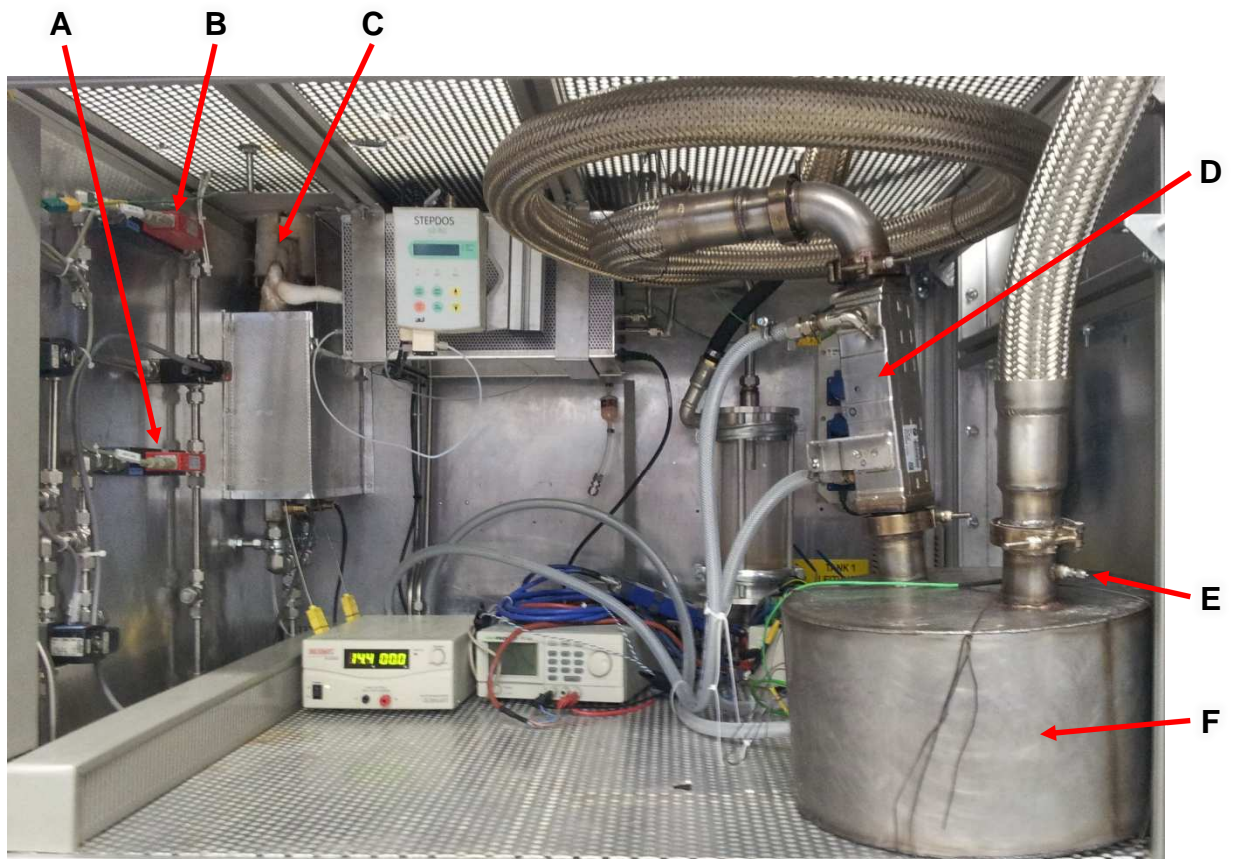


Abbildung 16: Kühler und Abscheidebehälter am Synthesegas-Prüfstand

(A: Druckluft-MFC, B: N₂-MFC, C: Heizer, D: Kühler, E: Thermoelement, F: Abscheidebehälter)

3.4.3 Heizer und Heizbänder

Den Heizleistungsbedarf elektrisch zu decken ist besonders komfortabel, da auf diese Art eine exakte und schnelle Ansteuerung möglich ist. Der deutlich überdimensionierte 15 kW Heizer, *Leister Type 10000 HT*, konnte den Gaspfad in < 5 min von 150 °C auf 500 °C erwärmen. Die drei in Abbildung 17 mit A gekennzeichneten keramischen Segmente des Heizers wurden mit 3x400 V Spannung versorgt.

Im Auslieferungszustand war der Heizer nur bis 150 °C Einlasstemperatur geeignet, weil er mit kunststoffisolierten Kabeln ausgerüstet war. Ein Umbau auf hochtemperaturstabile Nickel-Litzen in Glasfaser-Isolierung wurde durchgeführt. Infolgedessen musste die Kabeldurchführung für die Spannungsversorgung des Heizers überarbeitet werden, um Dichtheit zu gewährleisten. Eine Abdichtung mit Hochtemperatursilikon schlug aufgrund zu

hoher Temperaturen fehl, weshalb eine Distanzhülse konstruiert wurde, siehe C in Abbildung 17. Eine Lösung wurde entworfen, die aus einer gedrehten *Teflon*-Hülse bestand. Bohrungen wurden gefertigt, die durch Stege von weniger als 1 mm Breite getrennt waren. Die Abdichtung erfolgte einerseits durch eine Pressung, andererseits durch Glättung der Glasfaserisolierung mit *NoFirmo*, einer silikonähnlichen Dichtmasse für Wanddurchführungen, die im Brandschutz verwendet werden. Diese Masse wurde im Bereich der *Teflon*-Hülse aufgetragen. Die Kontaktierung der Phasen wurde zwecks höherer Temperaturstabilität hartgelötet, siehe C in Abbildung 25.

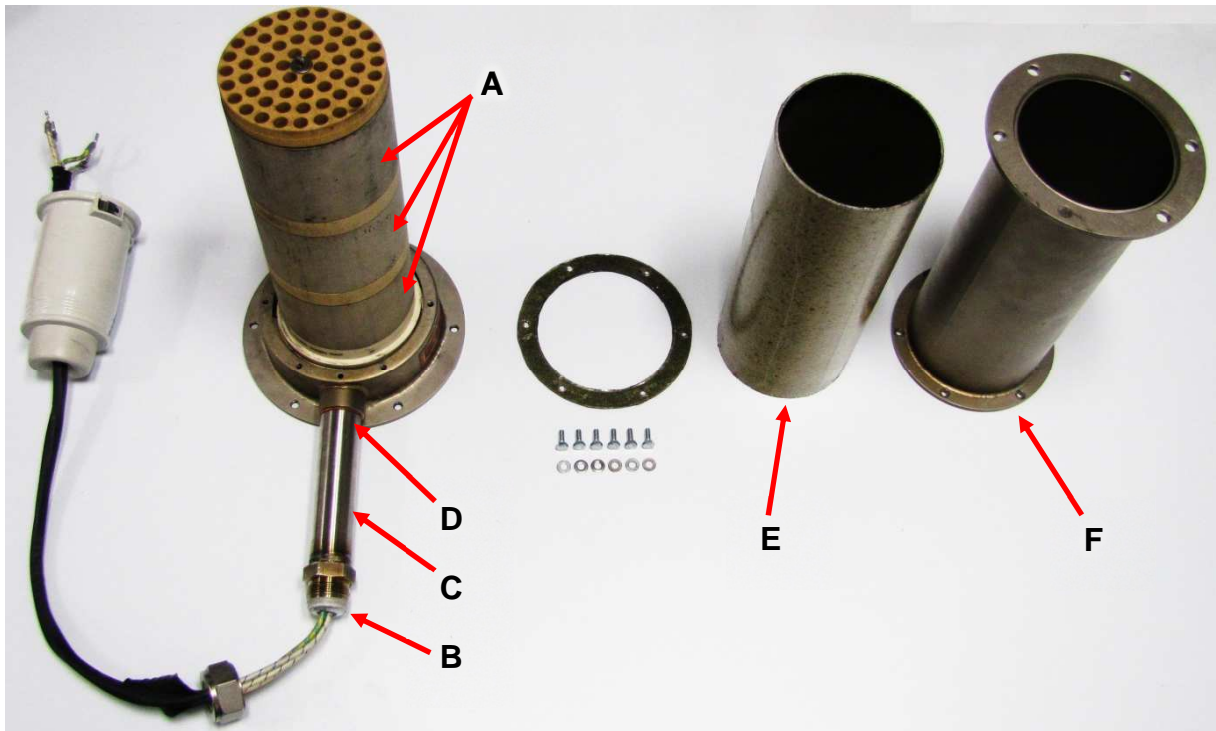


Abbildung 17: Zerlegter Heizer mit neuer Kabeldurchführung

(A: Keramische Segmente mit innenliegenden Heizwendeln, B: Kabeldurchführung,
C: Distanzhülse, D: alte Position der Kabeldurchführung, E: Wärmeisolierung, F: Gehäuse)

3.4.4 Massflow Controller (MFC) und Magnetventile

Für die Dosierung von Gasen wurden drei *Brooks Instruments* MFC und *Bürkert* Magnetventile verwendet, deren Einbau fertiggestellt wurde. Diese waren in einem Aluminiumgehäuse angeordnet, das gleichzeitig als Hitzeschutz diente. Die maximale Durchflussmenge betrug je nach Medium zwischen 7,5 NL/h und 20 NL/h. Die Situation dieser Anordnung ist in Abbildung 7 dargestellt. Für die Dosierung von großen Mengen Druckluft, u. a. zum Spülen des Gaspfades wie in Kapitel 3.1 beschrieben, wurde ein weiterer MFC mit integriertem Magnetventil mit 5.000 NL/h maximaler Durchflussmenge eingebaut.

Infolge der in Kapitel 2.2.2.2 beschriebenen Eigenschaften von NO_2 ist dessen akkurate Dosierung nicht einfach. Die Dichte dieses Mediums kann, bei einer Siedetemperatur von $36,4\text{ °C}$ bei 2 bar Druck (VDI 2010 S.318), durch Kondensation in der Zuleitung erheblich abweichen. *Brooks Instruments* MFC, die im Auslieferungszustand auf NO_2 eingestellt waren, wichen bei der Dosierung mit dem Faktor $\frac{1}{4}$ erheblich vom eingestellten Wert ab, wie eine FTIR-spektroskopische Untersuchung der AVL im Jahr 2012 ergab. Tatsächlich war die Kalibrierung des MFC mit Stickstoff erfolgt und mit Faktoren umgerechnet.

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Dosierung und möglicher Gesundheitsfolgen wie in Kapitel 2.1 beschrieben wurde die Verwendung von hochkonzentriertem Stickstoffdioxid am Versuchsaufbau noch vor dem ersten Einsatz grundsätzlich ausgeschlossen. Dies wurde auch für alle anderen Prüfstände der Abteilung entschieden.

3.4.5 Injektor-Eindosierung

Die Dosierung von gasförmigem Ammoniak war aufgrund der Arbeitssicherheitsvorschriften am Motor-Prüfstand nicht verfügbar. Wie im Fahrzeug wurde daher mit *AdBlue* gearbeitet. Zwischen 2 bar und 5 bar Pumpenvordruck wurde es zu einem *Bosch* Injektor mit drei Düsen gefördert. Der Injektor wurde für die Inbetriebnahme an einer gut zugänglichen Stelle montiert, so dass gegen die Strömungsrichtung auf ein Lochblech injiziert wurde.

Wie in Vorversuchen festgestellt wurde, ist bei Verwendung eines Injektors darauf zu achten, dass eine Strombegrenzung sowie eine Freilaufdiode eingesetzt werden. Außerdem ist der Betrieb ohne Durchfluss zu vermeiden.

3.4.6 Abgas Entnahmestelle

Für die Ankopplung des Abgasstrangs an die Testeinheit ist ein Adapter erforderlich. Das Motorabgas kann an beliebiger Stelle, zB nach dem DOC, entnommen werden. Der Adapter muss nach den gewünschten Messbedingungen und den Gegebenheiten des Motor-Prüfstands konstruiert werden. Das entsprechende Segment der bestehenden Verrohrung des Prüfstands kann dann ausgetauscht werden.

3.4.7 Sicherheit

Umgang mit Gasen:

Bei sämtlichen Versuchen wurde sehr auf die Arbeitssicherheit geachtet. Zwei mobile Gaswarn-Geräte vom Typ *Dräger X-am 5000* wurden bei Gebrauch von gefährlichen Gasen verwendet. Diese stellen die Konzentrations-Messwerte der in Tabelle 3 dargestellten Spezies auf einem LCD optisch dar. Bei Erreichen des entsprechenden Grenzwertes ertönt in zwei Stufen ein lautes Warnsignal. Bei den Werten in Tabelle 3 ist auffällig, dass die NO-Vorwarnstufe – aber bei NO₂ und NH₃ die Alarmstufe – nahezu den MAK-Werten in Tabelle 1 entsprechen, siehe Kapitel 2.1. Vor dem Öffnen von gefährliche Gase führenden Gasleitungen wurde ein mobiles Gaswarn-Gerät im Prüfstand aufgestellt.

	Vorwarnstufe	Alarm
NO	25 ppm	50 ppm
NO ₂	3 ppm	6 ppm
NH ₃	25 ppm	50 ppm
CH ₄	10 ppm	20 ppm

Tabelle 3: Konzentrationen bei Alarmierung der *Dräger*-Handmessgeräte

Wenn zwischen zwei Messungen eine Anpassung am Messaufbau durchgeführt werden musste, wurde dieser nach Schließen aller MFC und Magnetventile mit Druckluft gespült, um keine gefährlichen Gase entweichen zu lassen.

Installationsarbeiten am Schaltschrank an Teilen die gefährliche Spannung führen wurden von HAN durchgeführt. Es ist auf die richtige Anordnung von Steckern und Buchsen, sowie bei Not-Aus-Schaltern auf das Trennen aller Verbraucher zu achten.

Dichtheit

Die in Kapitel 3.4.1 beschriebene Katalysator-Halterung war – nach Einsatz neuer Graphit-Dichtungen – praktisch ohne Leakage. Aus Sicherheitsgründen waren alternative Konzepte wie das Verschweißen in einem Gehäuse, bei den erwarteten NO_x- bzw. NH₃-Konzentrationen, nicht notwendig.

Da der Heizer im Gaspfad vor der Eindosierung der gefährlichen Gase angeordnet war, wurde dessen Dichtheit nicht kritisch gesehen. Die in Kapitel 3.4.3 beschriebene Eigenentwicklung der Kabeldurchführung wies keine Leakage auf.

Bei sämtlichen Messungen am Motor-Prüfstand wurde ohne hochkonzentrierte Gase gearbeitet. Geringe Undichtheit wurde daher an der Stelle der Gaseindosierung noch toleriert. Für die Eindosierung von 100 % konzentrierten Gasen bei den Messungen am Synthesegas-Prüfstand wurde hingegen akribisch auf Dichtheit geachtet. Alle *VBand*-Schellen, Verschraubungen und Kabeldurchführungen wurden bei dem geplanten Maximal-Durchfluss von 21 m³/h Druckluft mit Leck-Such-Spray auf Dichtheit geprüft. Vor der Verwendung mit NH₃ und NO wurden Leitungen, MFC und Magnetventile geschlossen, mit Stickstoff gefüllt und bei 3 bar auf Dichtheit geprüft.

3.5 Daten-Erfassung, Schnittstellen und Datenübertragung

Zu Beginn der Diplomarbeit war ein NI Chassis mit acht Modulsteckplätzen eingebaut. Es dient als Schnittstelle zwischen Sensoren, Aktuatoren und PC mit Anbindung über Ethernet. Der Aufbau und die Grundstruktur der *LabView*-Programmierung wurden weitergeführt.

Folgende NI-Module wurden verwendet:

- 1 NI 9203 Analog In -20 mA bis 20 mA
- 2 NI 9265 Analog Out -20 mA bis 20 mA
- 1 NI 9205 Analog In -10 V bis 10 V
- 1 NI 9264 Analog Out -10 V bis 10 V
- 2 NI 9472 Digital Out 0 V bis 24 V
- 1 NI 9214 für den Anschluss von Thermoelementen

Laptop:

- *Windows 7 Enterprise* 64 bit Service Pack 1
- *Intel Core i5-2520m* 2,5 GHz
- 4 GB RAM

Beim Auslesen der Thermoelemente gab es sporadisch Unstetigkeiten. Zwischen zwei plausiblen Messwerten wurde ein Wert mit 0 K ausgelesen. Andere als die Temperatur-Messwerte waren davon bisweilen nicht betroffen. Die Heizer-Regelung reagierte darauf mit kurzen Schwankungen. Statt um $\pm 0,2$ °C schwankte die Temperatur als Folge um mehrere Grad. Es wird vermutet, dass die Verwendung der PID-Regelung für den Heizer den Laptop

derart belastete, dass die für alle Messdaten gewünschte Aktualisierungsrate von 250 ms nicht immer erreicht wurde. Es ist anzunehmen, dass das Auslesen mit dem Leeren des Pufferspeichers zusammen fiel, wodurch dieser den Wert 0 K ausgab. Mit dem Zweck, die PID-Regelung nicht zu verschlechtern, wurde davon abgesehen, die Aktualisierungsrate zu verringern. Das Problem wurde mit einer Abfrage gelöst, die im Fall eines unplausibel kleinen Werts mit einer Aktualisierung des Temperatur-Messwerts erst nach 500 ms reagierte. Dies war zuverlässig, da keine hochtransienten Messungen durchgeführt wurden. Eine erhebliche Verbesserung der Temperatur-Regelung brachte die Optimierung der PID-Einstellungen.

3.6 Software in LabView

Die graphische Benutzeroberfläche zeigt eine schematische Darstellung des Messaufbaus. Diese war zu Beginn der Arbeit im Erscheinungsbild ähnlich dem in Abbildung 18 dargestellten Endzustand. Erweitert wurde sie um mehrere Bedienelemente und zusätzliche Messwerte.

Entlang der Messaufbau-Darstellung werden Temperatur- und Druckmesswerte angezeigt. In Abbildung 18 ist die Steuerung des in Rot dargestellten Heizers mit C gekennzeichnet. Insgesamt vier in jeweils einem Rahmen zusammengefasste Steuerungen der MFC und Magnetventile sind nach dem Heizer bzw. am Beginn des Gaspfads dargestellt. Die Steuerung des *AdBlue*-Injektors ist mit B gekennzeichnet. Der große graue Rahmen (D) ist für die Darstellung der FTIR-Messwerte vorgesehen. Rechts im Bild angeordnet sind der wichtige Stopp-Button (E) zum Beenden des Programms und der zum Starten von Stationär-Messungen (F), wodurch eine 30 s dauernde Messung begonnen wird, deren Messwerte gemittelt werden.

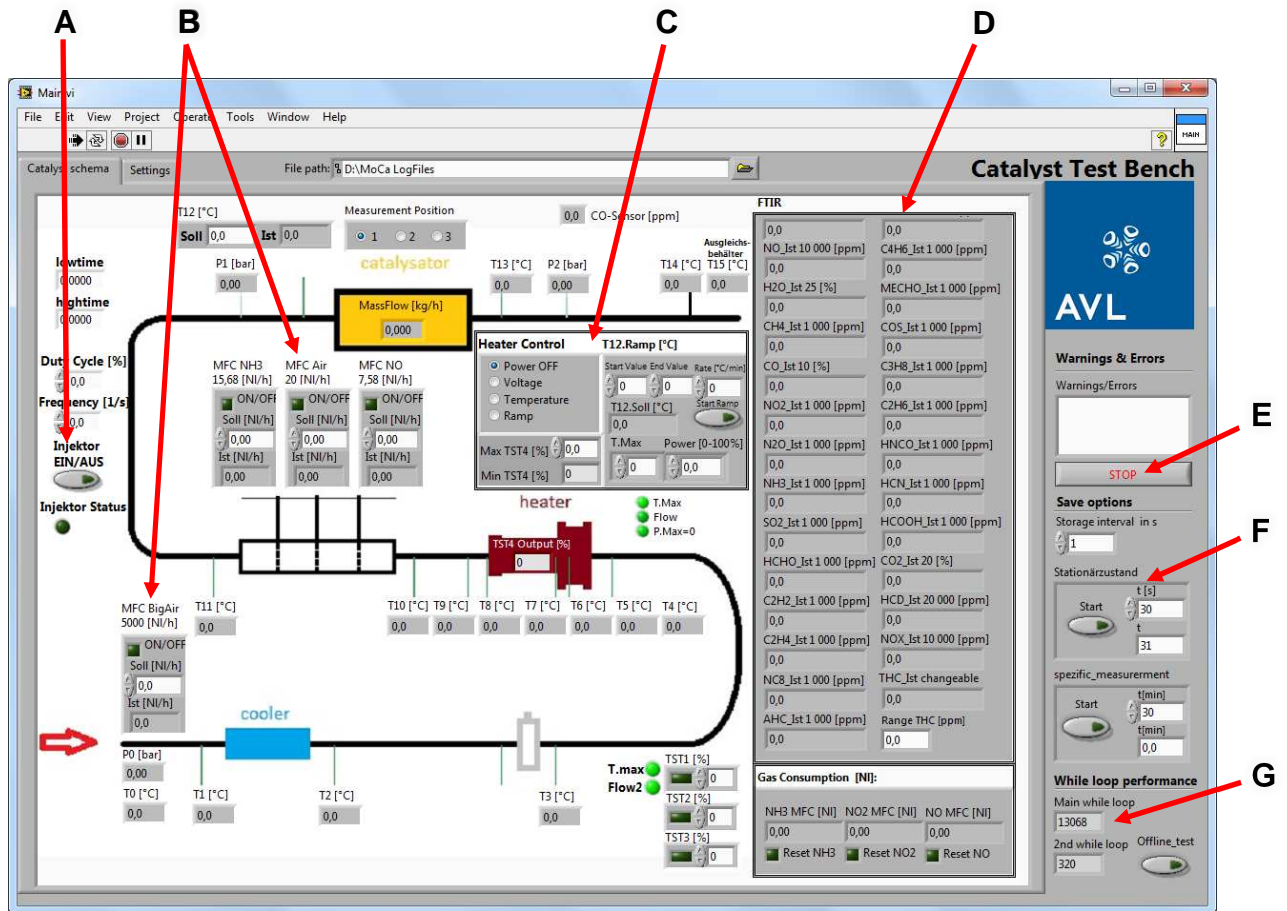


Abbildung 18: Bedienoberfläche LabView-Programm

Grau hinterlegt: Ausgabewerte; weiss hinterlegt: Eingabe

(B:Injektorsteuerung, A: MFC-Steuerung, C: Heizersteuerung und -regelung,

E: Programm-Stopp-Taste, F: Stationär-Messungen, G: Schleifendauer)

Die Abläufe hinter der Benutzeroberfläche entsprechen dem Blockdiagramm in Abbildung 19. Beim Starten des Programms bzw. des „Virtual Instruments“ (VI) in NI-Terminologie, wird überprüft, ob die in Kapitel 3.5 beschriebenen Module betriebsbereit sind. Außerdem werden in dem Sub-VI „INIT“, siehe bei A in Abbildung 19, alle Sollwerte auf 0 gesetzt. Ein ungewollter Betriebszustand kann auf diese Weise ausgeschlossen werden.

Im Betrieb werden gleichzeitig zwei Haupt-Schleifen durchlaufen, bis das Programm gestoppt wird. Die in Abbildung 19 mit B gekennzeichnete Haupt-Schleife dient der Abfrage von Mess- und der Ausgabe von Sollwerten. Alle Werte werden hier in einem Cluster zwischengespeichert, demzufolge die Stellgrößen und PID-Regelung reagieren. Die zweite, mit D beschriftete Haupt-Schleife dient der Erstellung einer Log-Datei, in welche die meisten Daten des main-Clusters im Sekundentakt geschrieben werden.

Beim Stoppen des Programms werden im Sub-VI „DEINIT“ wieder alle Sollwerte auf 0 gesetzt, die Log-Datei wird geschlossen und mögliche Fehler werden quittiert.

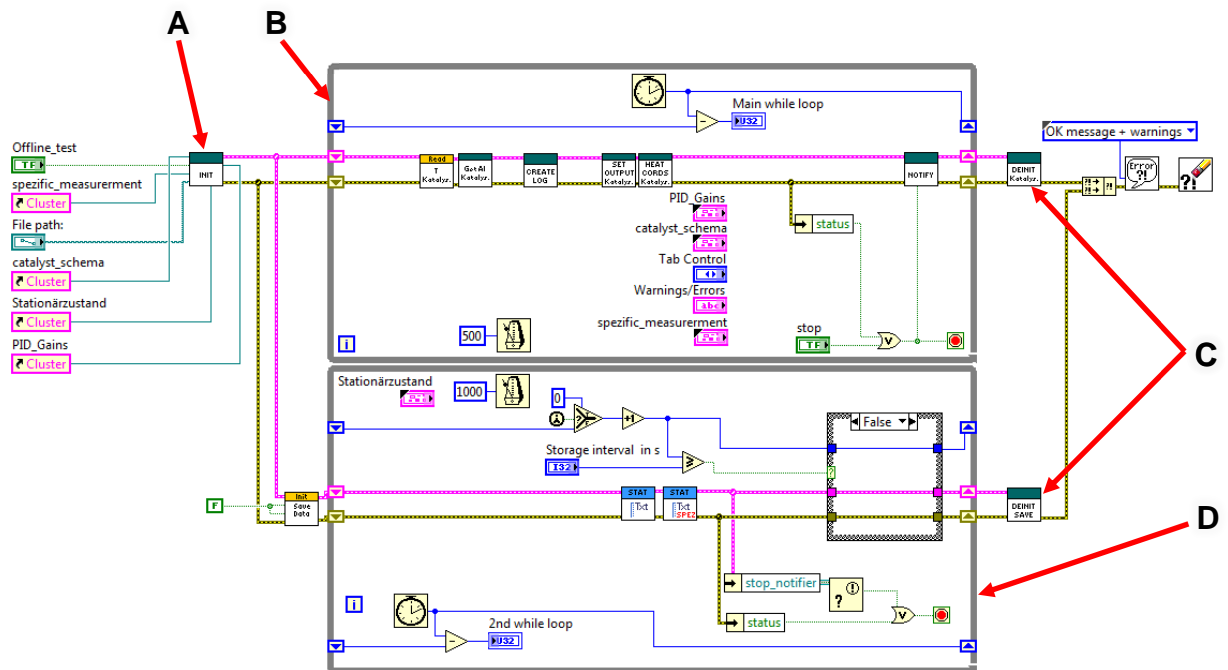


Abbildung 19: Blockdiagramm LabView-Programm

- (A: Initialisieren, B: Haupt-Schleife für den Vergleich von Sollwerten mit abgefragten Sensorwerten,
C: Deinitialisieren, D: Haupt-Schleife für die Protokollierung von Daten)

Zu Beginn der Arbeit waren die Zuordnungen von Analog-Werten zu den Sensor-Werten innerhalb verschachtelter Sub-VIs programmiert. Bei Austausch eines MFCs oder eines Drucksensors war es notwendig diese VI zu finden, um die Einstellungen vorzunehmen.

NI Measurement & Automation Explorer (MAX) bietet die Möglichkeit „Tasks“ zu erstellen. Jedem NI-Modul wurde ein eigener Task und jedem Kanal ein Signalbereich zugewiesen. Beispielsweise wurde dem Stickstoffmonoxid-MFC für 0-10 V ein Signalbereich von 0 bis 7,58 NL/h zugewiesen.

Es erwies sich als vorteilhaft, einen Signalbereich in einer „Skalierung“ zu speichern. So konnte die Einstellung bei mehreren Kanälen bzw. Modulen verwendet werden: für den Stickstoffmonoxid-MFC gibt zB es nur eine Skalierung für Eingabe- und Ausgabe-Werte.

Die Verwendung von Tasks führte in *LabView* zu deutlich mehr Übersicht, wodurch die Blockdiagramme der VIs leichter lesbar wurden. In der Benutzeroberfläche wurde ausschließlich mit tatsächlichen Einheiten gearbeitet, *LabView* rechnete diese automatisch in Ausgabewerte um. Ferner ist es möglich Änderungen vorzunehmen, ohne in Grundstrukturen eingreifen zu müssen.

4 Inbetriebnahme der Testeinheit für SCR-Versuche

Der wesentliche Teil dieser Arbeit war die Überprüfung aller Funktionen der Testeinheit. Dafür standen sowohl ein Motor-Prüfstand als auch ein Synthesegas-Prüfstand zur Verfügung. Die Dauer für Aufbau und Inbetriebnahme, aber auch das Ansprechverhalten des Heizers wurden erprobt. Eigenschaften wie Temperaturverlust und Konzentrationsänderung, die sich über der Länge des Gaspfads ändern, wurden im realen Betrieb untersucht.

Bei der Verwendung mit Motorabgas wurde mit der Beeinflussung von Funktionen durch Partikel gerechnet. Etwaige Fehler konnten bei dieser Vorgehensweise besser gefunden werden als bei Versuchen mit einzelnen Komponenten.

Am Synthesegas-Prüfstand wurden zusätzlich Versuche mit Eindosierung von NO_x und gasförmigem NH_3 als Reduktionsmittel durchgeführt, um die Funktion der Gasdosierung zu überprüfen. Ein Vergleich mit Messungen in Motor und *AdBlue*-Eindosierung wurde durchgeführt.

Zur Einsparung von Prüfstandszeit wurden in Vorversuchen mehrere Funktionstests mit Luftdurchströmung durchgeführt. Das Augenmerk wurde auf Dichtheit sowie die Funktion von Sensoren und Heizer gelegt. In die Software implementierte Sicherheitsabfragen zur Begrenzung von Temperaturen und Abschaltung des Heizers bei zu geringem Durchfluss wurden überprüft.

4.1 Messstellen für die Gasanalyse

Die Probeentnahme für die Gasanalyse konnte vom PC aus mittels Switchbox zwischen zwei Positionen geschaltet werden. Die dafür eingesetzten Sonden mit 8 mm Außendurchmesser verfügen über zweimal drei Bohrungen mit 2,5 mm Durchmesser, siehe Abbildung 20.

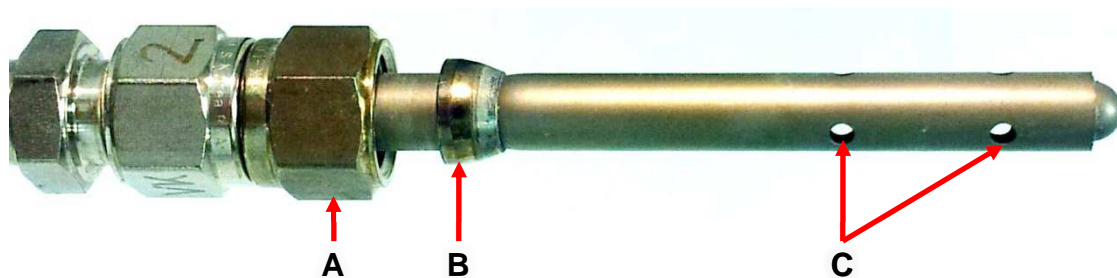


Abbildung 20: 8 mm Sonde zur Probeentnahme für die Gasanalyse

(A: Swagelok Überwurfmutter, B: Swagelok Klemmring, C: Bohrungen zur Probeentnahme)

4.2 Bestimmung des Druckverlusts über den Gaspfad

Für den Betrieb am Motor-Prüfstand wurde der Druckverlust des Messaufbaus ermittelt, um festzustellen, ob ein eingangsseitiger Verdichter benötigt wird. Die Messung wurde mit Luft, welche mittels *Leister Airpack* Gebläse und *Leister* Frequenz Umrichter (FU) vom Typ *SK 3,5T* in den Gaspfad gefördert wurde, durchgeführt. Die Situation bei der Messung ist in Abbildung 6 dargestellt. Bei längerer Betriebsdauer erwärmte sich die Raumluft im Gebläse auf über 40 °C . Mit 3900 L/min maximaler Luftmenge bei 0 bar Gegendruck war das $2,2\text{ kW}$ Gebläse deutlich überdimensioniert (Leister 2011 S.57).

Da noch kein Massendurchfluss-Messgerät zur Verfügung stand, wurde die Durchflussmenge berechnet. Hierfür wurde dem im Gebläse-Datenblatt als Graph dargestellten linearen Zusammenhang, siehe Abbildung 21, von Druck und Durchflussmenge ein zweiter Punkt (2100 L/m bei 250 mbar) entnommen, um mit

$$y = kx + d \quad (16)$$

folgenden Zusammenhang bei Normzustand und Maximal-Drehzahl zu errechnen:

$$p = -\frac{5}{36}\dot{V} + \frac{1625}{3} \quad (17)$$

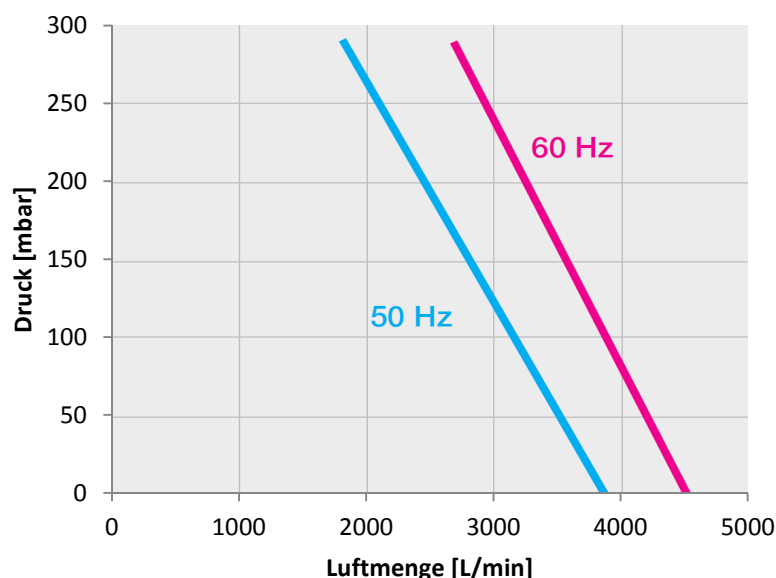


Abbildung 21: Druckabhängige Luftmenge des Leister Airpack Gebläses bei 20 °C und 1013 mbar (Leister 2011 S.57)

(rot: mit vorhandenem FU unerreichbar hohe Drehzahl, blau: Maximaldrehzahl, links der blauen Kurve: FU-Bereich)

Zur Bestimmung des Druckverlusts über den Gaspfad wurde direkt nach dem Gebläse ein Drucksensor angeordnet. Messungen wurden bei Gebläsedrehzahlen von 1.200 min^{-1} bis 3.000 min^{-1} in Schritten von 300 min^{-1} durchgeführt. Anhand der blauen Kurve in Abbildung 21 wurde die Luftmenge \dot{V} [L/min] ermittelt, die dem gemessenen Gegendruck entspricht. Eine Datenquelle bei kleineren als der Maximaldrehzahl stand nicht zur Verfügung. Deswegen wurde Gleichung (17) mit dem Verhältnis Ist-Drehzahl (n_{ist}) zu Maximaldrehzahl (n_{max}) erweitert:

$$\dot{V} = \frac{12 * (1625 - 3 * p)}{5} * \frac{n_{ist}}{n_{max}} \quad (18)$$

Die auf diese Weise bestimmte Luftmenge wurde als Referenz zur Darstellung in Diagramm 3 benötigt. Hier ist zu erkennen, dass die Messpunkte bei höheren Drehzahlen dichter aneinander liegen, was an der druckabhängigen Durchflussmenge nach Gleichung (18) liegt.

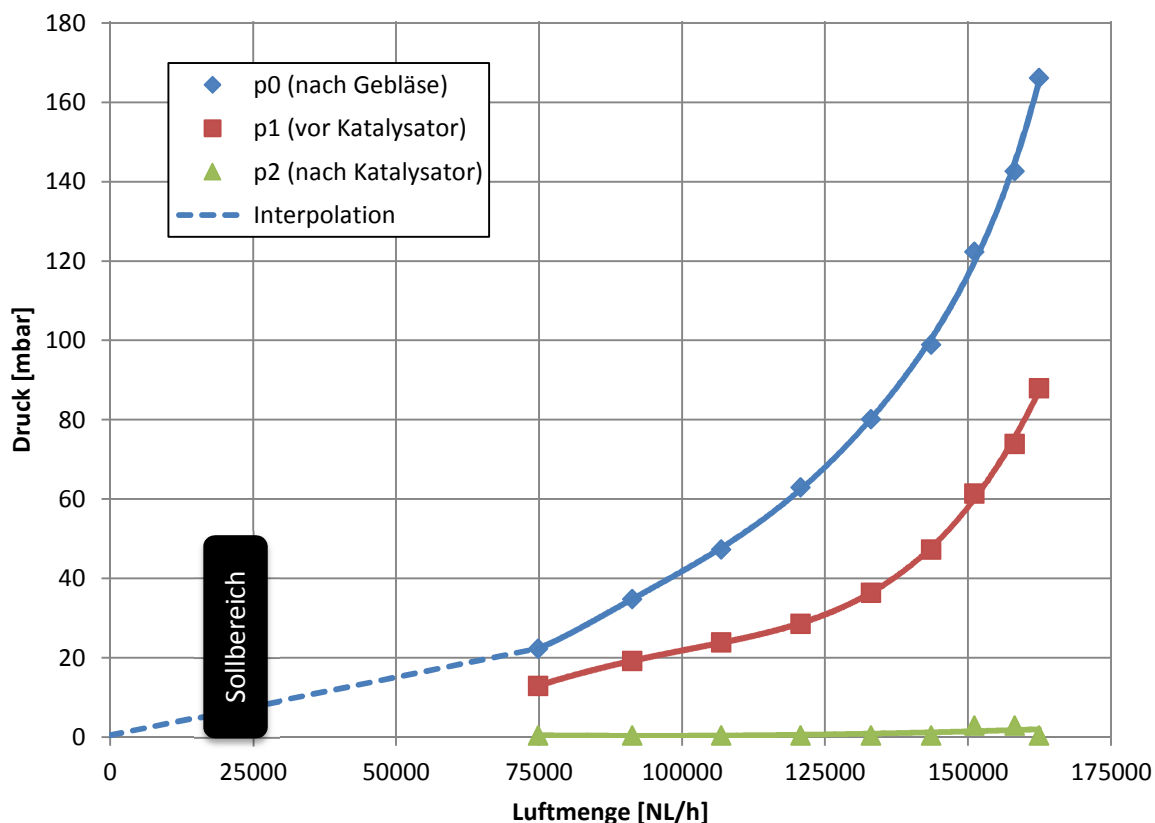


Diagramm 3: Gegendruck über der Luftmenge mit Gebläse

Bei der niedrigsten mit dem FU erreichten Drehzahl von 1.200 min^{-1} lag die errechnete Luftmenge ca. bei der dreifachen für den Motor-Prüfstand geplanten Sollmenge. Durch Interpolation mit dem Nullpunkt wurde der Gegendruck des Messaufbaus mit ca. 10 mbar über dem Umgebungsdruck bestimmt, wie in Diagramm 3 zu sehen ist. Dieses Ergebnis wurde am Motor-Prüfstand bestätigt.

4.3 Inbetriebnahme des Massendurchfluss-Messers (MFM)

Um das Verhalten des MFM kennenzulernen wurde dieser in einem Vorversuch mit dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Gebläse getestet. Aus Sicherheitsgründen wurde das Messgerät bei ca. $40 \text{ }^\circ\text{C}$, anstelle der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Solltemperatur von mindestens $210 \text{ }^\circ\text{C}$, untersucht. Diese zu niedrige Temperatur führte zwar zu einer erheblichen Abweichung der absoluten Messergebnisse, die Linearität des Zusammenhangs von Gebläsedrehzahl und Ausgabewert ist aber erfolversprechend, siehe Diagramm 4.

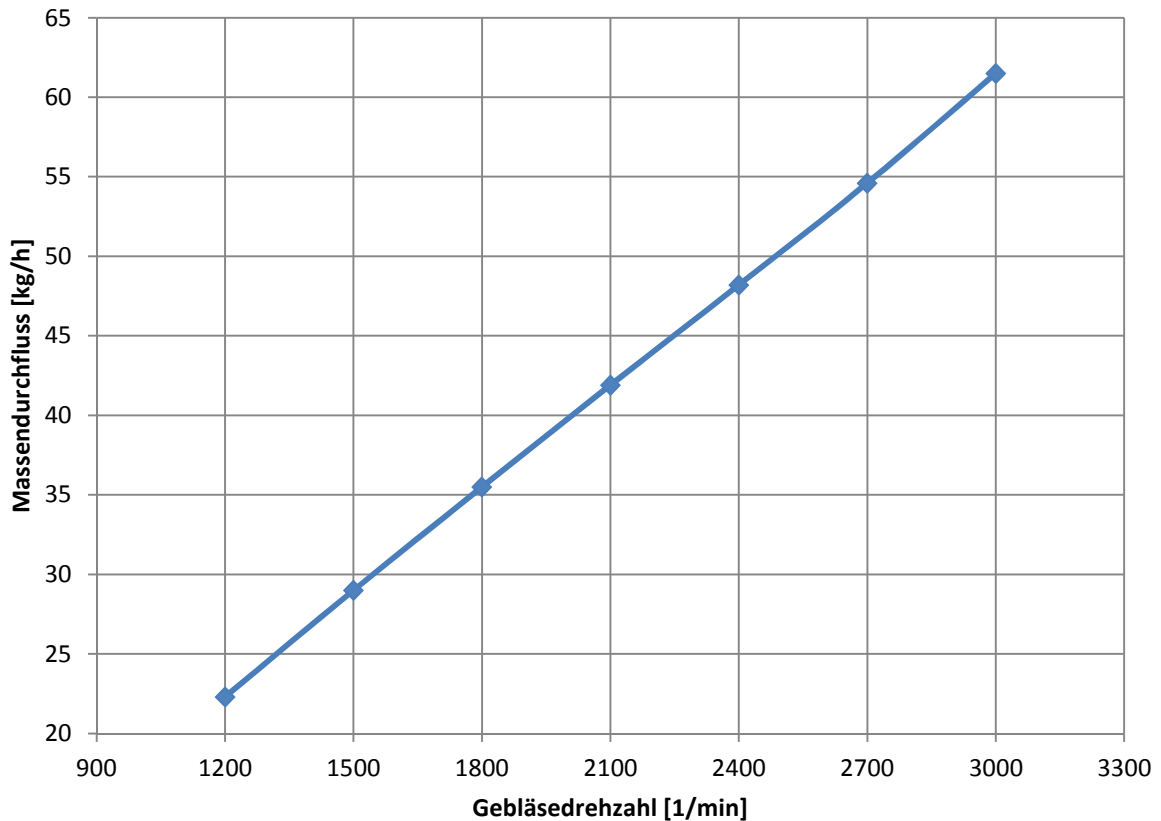


Diagramm 4: Massendurchfluss über der Gebläsedrehzahl mit Raumluft

4.4 Bestimmung der AdBlue-Einspritzmenge

Um in der Lage zu sein, die erforderlichen Messbedingungen einzustellen, war die Dosiermenge des Reduktionsmittels zu bestimmen. Aufgrund unvollständiger Harnstoff-Aufbereitung im Gaspfad wurde die Ammoniak-Dosierrate für die Einspritzung von *AdBlue* gravimetrisch ermittelt. Um genaue Wäageergebnisse zu erreichen, wurde ein leichtes Gefäß verwendet. Ein Kunststoffbehälter mit 10 g Masse wurde bei jeder Messung mit mindestens 250 g *AdBlue* mittels Injektor gefüllt. Aus jeweils mindestens drei Wägungen mit einer im hier relevanten Messbereich bis auf 0,1 g genau auflösenden Waage, wurde das arithmetische Mittel gebildet.

Die pulswertenmodulierte Ansteuerung (PWM) des Injektors erfolgte mittels *NI 9472* Modul mit den Parametern Frequenz und Pulsdauer. Zuerst wurde die Pulsdauer ermittelt ehe der Durchfluss am *AdBlue*-Injektor einsetzte, sie betrug 1,1 ms. Anschließend wurden Messungen bei 2 bar und 5 bar durchgeführt. Die Durchflussmenge des mit einer Frequenz von 2 Hz betriebenen *AdBlue*-Injektors wurde über der Pulsdauer einer Injizierung in Diagramm 5 dargestellt. Die Messergebnisse zeigen über einen weiten Bereich einen linearen Verlauf und wurden mittels linearer Regression ab 2 ms Pulsdauer geglättet. Bei Verwendung der *AdBlue*-Dosierung wurde die Pulsdauer nach annähernd gleichen Abständen der NH_3 -Mengen gewählt.

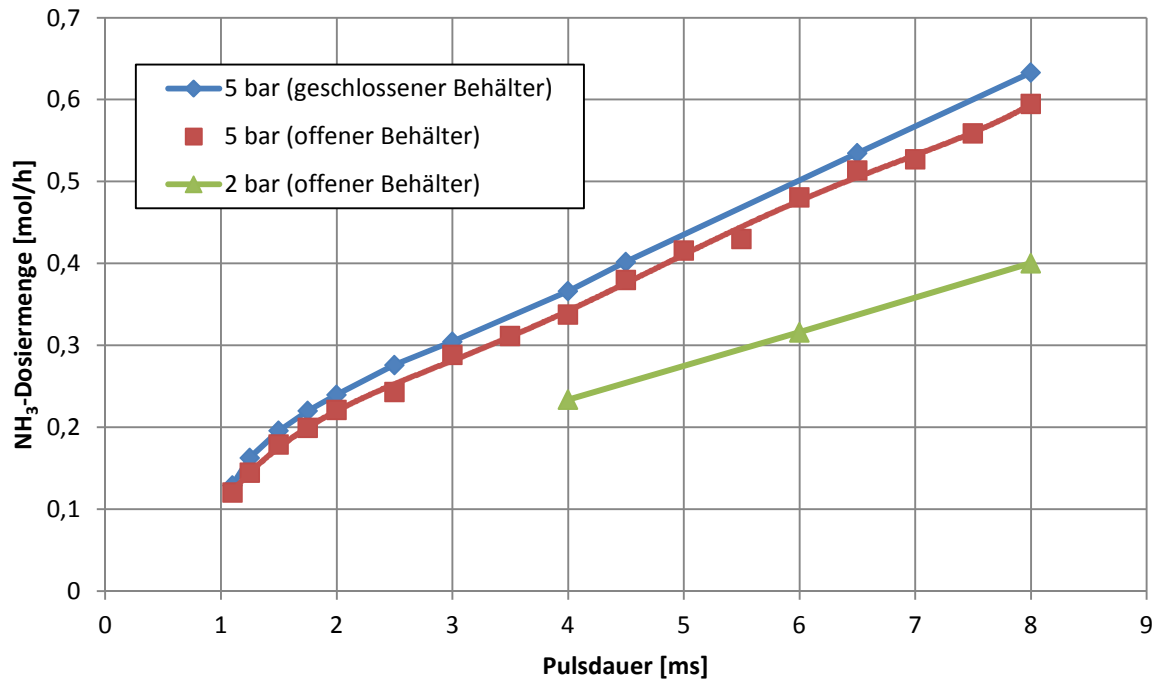


Diagramm 5: NH₃-Dosiermenge aus *AdBlue*-Injektor über der Pulsdauer bei 2 Hz

Vergleicht man die mit einem geschlossenen Behälter durchgeführte Messreihe – in Diagramm 5 blau dargestellt – mit der gleich durchgeführten Messung mit offenem Behälter, fällt auf, dass die rot dargestellte Kurve durchschnittlich um 7,7 % niedriger ist. Dieser Teil wurde offensichtlich beim Einspritzvorgang – aber auch während den durchschnittlich 3 h dauernden Versuchen – in Form von Feuchtigkeit an die Raumluft abgegeben. Bei Raumtemperatur wurde also durch den Einspritzvorgang nur eine geringe Menge *AdBlue* in die Gasphase übergeführt.

4.5 Betrieb der Testeinheit mit Motorabgas

Arbeiten, die in der Werkstatt durchgeführt werden konnten, zB die Installation der *AdBlue*-Dosierung bzw. der Zusammenbau der Katalysator Haltevorrichtung, wurden nach Möglichkeit noch vor den Messzeiten am Prüfstand erledigt. Der isolierte Messaufbau ist mit betriebsbereiten Komponenten wie Heizer, Drosselklappe und MFM nach Abschluss der Vorbereitungsarbeiten in Abbildung 22 dargestellt.

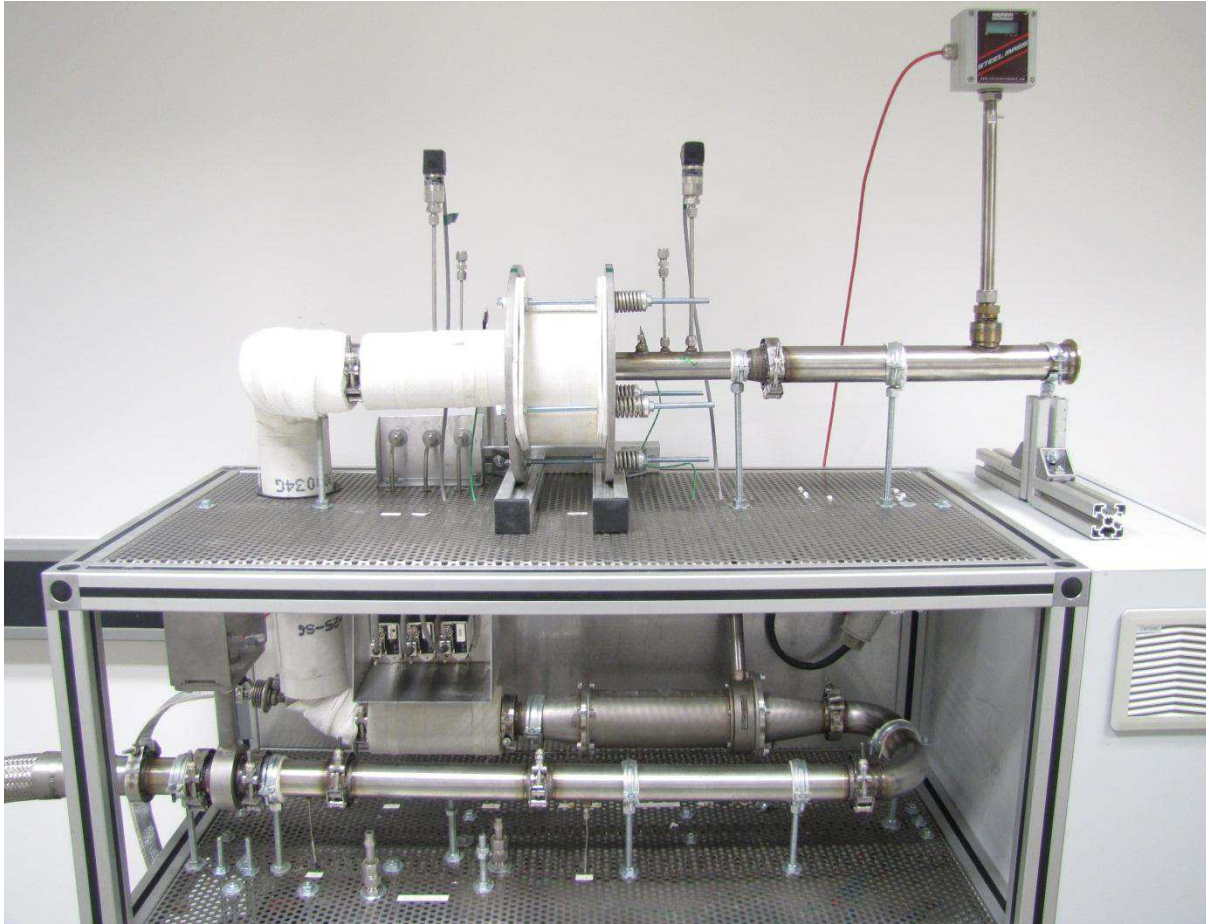


Abbildung 22: Für den Motor-Prüfstand vorbereiteter Messaufbau

Zuerst wurde der Motor-Prüfstand an dem die Testeinheit verwendet werden sollte begutachtet. Dieser wurde im Hinblick auf den Platzbedarf der Testeinheit, erforderliche Leitungslängen und die Position der Abgas Entnahmestelle geprüft. Um Messungen bei hohem NO_2/NO_x -Verhältnis durchführen zu können, wurde das Motorabgas nach dem DOC entnommen, wie in Kapitel 2.3 beschrieben. Für den Nachbau eines vorhandenen Segments des Abgasstrangs, wurde in eingebautem Zustand Maß genommen. Es wurde ein Standort gefunden, an dem das Motorabgas zugunsten einer möglichst hohen Gastemperatur, mit nur einem flexiblen Metallschlauch zum Gaspfad geführt werden konnte.

Die geplante Einbindung der Gasanalyse-Messwerte wurde wegen ungeeigneter Daten-Schnittstelle nicht realisiert. Am *AVL PUMA* Prüfstandsrechner wurde daher ein Rekorder erstellt, der alle wichtigen Motordaten sowie Daten der Gasanalyse in eine Log-Datei mit 1 Hz speicherte. Die erstellten Log-Dateien mussten im Nachhinein vereint werden.

Auf dem Motor-Prüfstand, der relativ viel Platz bot, wurden zeitaufwändige Tätigkeiten zuerst begonnen. Die Schlosserarbeiten zur Fertigung des Adapters zur Abgasentnahme konnten am Tag der Inbetriebnahme mit den vorbereiteten Segmenten rasch erledigt werden. Die flexiblen Metallschläuche wurden mit Hitzeschutzblechen verkleidet, wo ein Kontakt mit brennbaren oder empfindlichen Teilen möglich war. Die Aufbauarbeiten am Prüfstand wurden in einem halben Tag abgeschlossen.

Zur Erprobung des Messaufbaus bei hoher Partikelbelastung wurde ein Motor ohne DPF gewählt. Dies war auch in Hinsicht auf den ansonsten veränderlichen Gegendruck bzw. die Beeinflussung durch eine Filter-Regeneration vorteilhaft. Die Platzverhältnisse am Motor-Prüfstand sind in Abbildung 23 dargestellt.

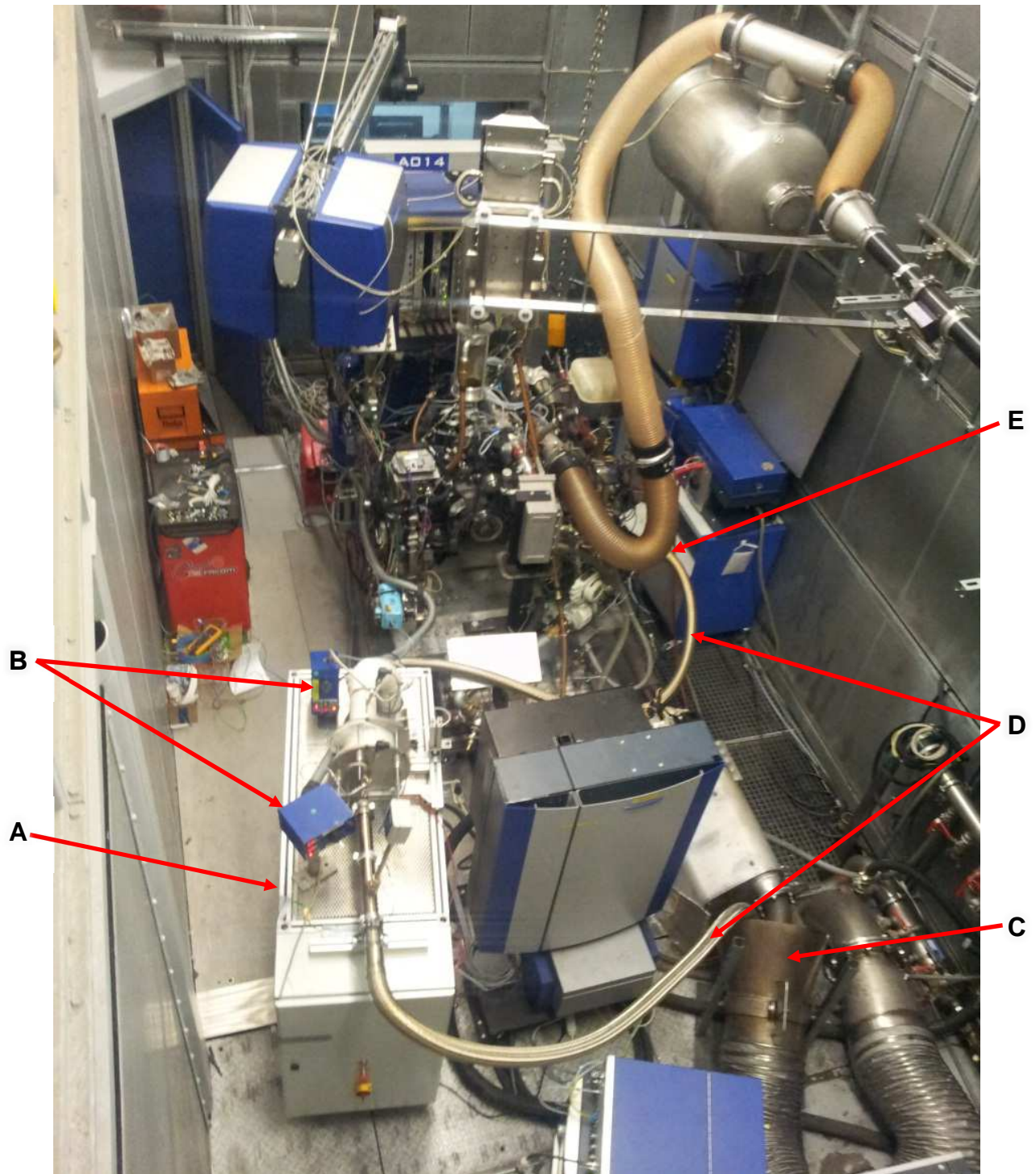


Abbildung 23: Situation am Motor-Prüfstand aus der Vogelperspektive

(A: Testeinheit, B: Switchboxen, C: Abgassensorgung D: Flexible Metallschläuche, E: Abgasentnahmestelle)

Ein Traktormotor mit 55 kW Leistung respektive 341 Nm Drehmoment diente als Abgasspender. Der 3-Zylinder-Dieselmotor hatte ein Hubvolumen von $V_H = 2,887 \text{ dm}^3$ bei 115,5 mm Hub und 103 mm Bohrungsdurchmesser.

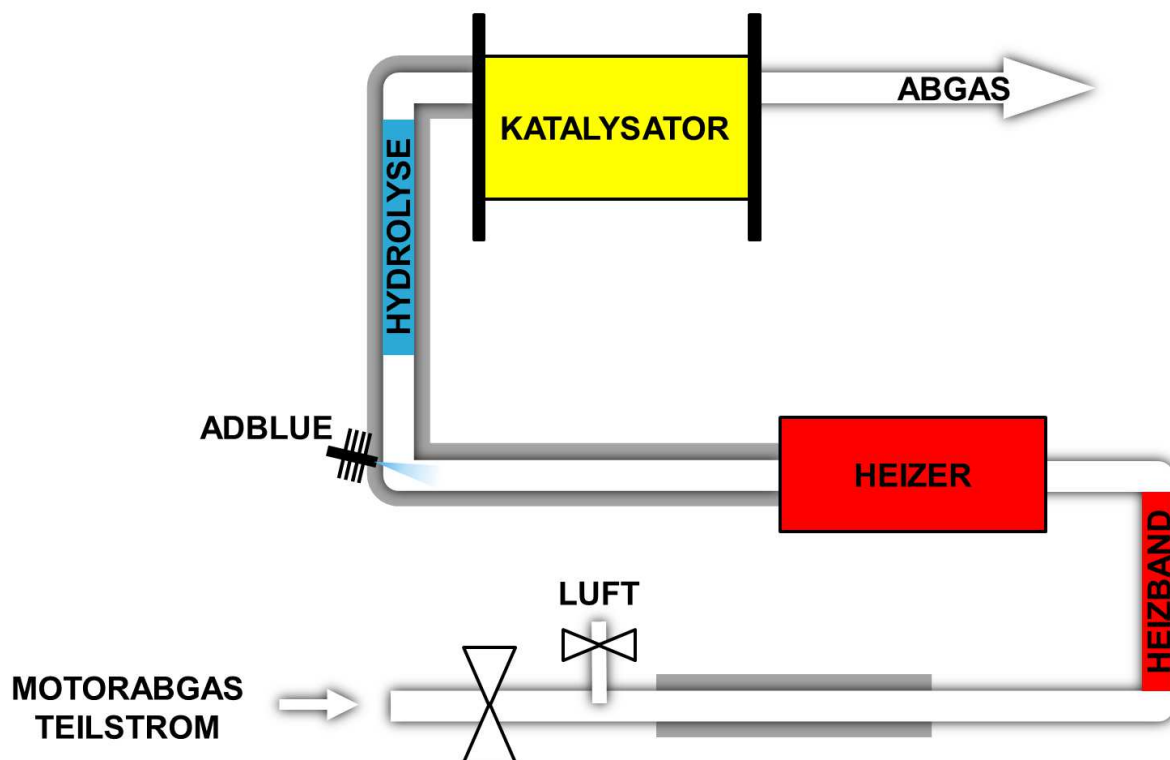


Abbildung 24: Anordnung des Messaufbaus am Motor-Prüfstand

Nach einer Sichtkontrolle wurden die Messwerte von Thermoelementen und Drucksensoren auf Plausibilität geprüft. Ein defektes Thermoelement bzw. eine Unterbrechung in der Verkabelung war sofort zu erkennen. Während der Aufheizphase wurden die Temperaturmesswerte den Messstellen entsprechend erneut geprüft: Heizer bzw. Heizband verursachten eine Temperaturerhöhung, bei den folgenden Thermoelementen war ein Temperaturabfall plausibel.

Anfangs erfolgte die Verwendung von *AdBlue* zurückhaltend in kleinen Mengen, da eine Reinigung von Festharstoff-Kristallen nur mit größerem Zeitaufwand durch Demontage des Aufbaus möglich gewesen wäre. Außerdem konnte auf diese Weise ein Kontakt des elektrischen Heizers mit Flüssigkeit vermieden werden. Der *AdBlue*-Pumpenvordruck wurde zunächst auf 2 bar festgelegt, da auf diese Weise weniger Probleme mit Dichtheit erwartet wurden. Nach über 10 h Betrieb mit Motorabgas wurde die *AdBlue*-Dosierung erstmals aktiviert, nach dem Katalysator war jedoch keine NO_x -Konzentrationsänderung festzustellen. Nach Ausbau und Reinigung des Injektors war dessen Funktion wieder gegeben. Der Pumpenvordruck wurde wegen größerer Zuverlässigkeit im Testbetrieb am Motor-Prüfstand generell auf 5 bar eingestellt, siehe Kapitel 4.4.

Üblicherweise ist das NO_2/NO_x -Verhältnis „im Abgas von Verbrennungsmotoren relativ gering. Unter mageren Bedingungen, sehr hohen Abgasrückführaten oder sehr späten Einspritzzeitpunkten“, wie sie teilweise „in Diesel-Brennverfahren eingesetzt werden, wurden in den letzten Jahren jedoch deutlich höhere Anteile von NO_2 im Abgas festgestellt.“ „Eine Erklärung für diesen Anstieg ist, dass bei diesen Brennverfahren bei niedrigen Temperaturen verstärkt NO_2 nach Gleichung (3) gebildet wird, dieses NO_2 aufgrund schlechter Durchmischung und insgesamt langsamer Verbrennung aber nicht mehr zu NO zurück reagieren kann“ (Merker et al 2012 S.284).

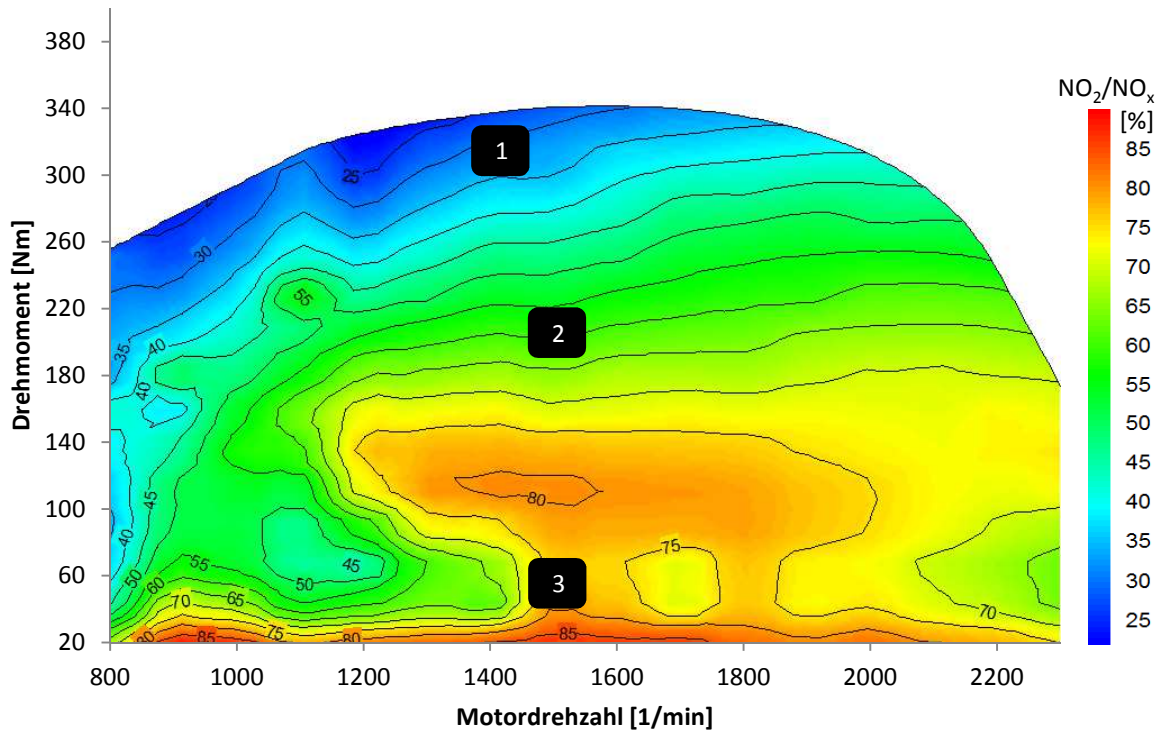


Diagramm 6: NO_2/NO_x in Prozent in Abhängigkeit von Drehmoment und Motordrehzahl

(Messdaten der AVL 2013)

1, 2, 3: gewählte Messpunkte

Nach der ersten Inbetriebnahme wurden mehrere Messreihen durchgeführt. Das NO_2/NO_x -Verhältnis wurde über den Motorzustand eingestellt. Ein Betriebspunkt wurde anhand des in Diagramm 6 dargestellten Kennfelds grob eingestellt. Durch Variieren der Einstellungen von Abgasklappe und AGR-Klappe wurden über Gegendruck und Rückführaten NO_x -Niveau und NO_2/NO_x -Verhältnis auf die gewünschten Bedingungen eingestellt, siehe Tabelle 4.

Messpunkt	NO_2/NO_x	Motordrehzahl [1/min]	Drehmoment [Nm]	AGR [%]	Druck nach DOC [mbar]
1	0	1.410	317	42,0	64,9
2	0,4	1.500	200	37,5	142,5
3	0,8	1.500	56	68,5	201,9

Tabelle 4: Motorbetriebspunkte bei den Messungen

AGR-Klappe: offen bei 0 %, geschlossen bei 100 %

Die Raumgeschwindigkeit wurde bei sämtlichen Versuchen verglichen mit dem typischen Wert von 50.000 h^{-1} (Kröcher 2007 S.7) auf einen relativ hohen Wert von ca. 180.000 h^{-1} (= $21.000 \text{ [NL/h]} / 0,116 \text{ [L]}$) eingestellt. Diese Wahl wurde getroffen, um nicht bei Temperaturen zwischen $250 \text{ }^\circ\text{C}$ und $400 \text{ }^\circ\text{C}$ identische Resultate erzielen. Bei zu großer oder

auch bei zu geringer Raumgeschwindigkeit können aufgrund der Reaktionskinetik schlecht unterscheidbare Kurven entstehen.

Nach 10 h Betrieb mit Motorabgas wurde die FI-Schutzschaltung des Prüfstands durch den Heizer ausgelöst. Dies wurde auf Feuchtigkeit im System zurückgeführt, die bei geringen Gastemperaturen vom Motor und beim Starten des Motors kondensierte, wenn die Rohrleitungen entlang des Gaspfads noch kalt waren. Für den weiteren Messbetrieb wurden zwei *Horst* Heizbänder mit gesamt 870 W Heizleistung vor dem Heizer angebracht und mit Glasfaserband nach außen wärmegeklämt. Außerdem wurde nach der Drosselklappe ein Druckluftzugang gelegt, der über ein Magnetventil geschaltet werden konnte. Auf diese Weise war es möglich, den Heizer mit einem trockenen Medium auf ca. 140 °C vorzuwärmen, bevor der Motor gestartet und die Drosselklappe geöffnet wurde.

Nach weiteren 27 h Betrieb wurde die FI-Schutzschaltung erneut ausgelöst. Der Widerstand zwischen Masse und Phasen des Heizers war mit minimal 23 k Ω viel zu gering. Der geringe Widerstand wurde auf Rußablagerungen im Heizer zurückgeführt, die aufgrund des gewählten Motorbetriebspunktes mit hohen Partikelemissionen auftraten. Um den Heizer von Ruß zu befreien wurde ein Motorbetriebspunkt mit hoher NO_x-Konzentration von 1.500 ppm bei NO₂/NO_x = 0,34 eingestellt. Die oxidierende Wirkung der Stickoxide bewirkte in einer Stunde die Erhöhung des Widerstands auf 57 k Ω . Die Messungen konnten fortgesetzt werden.

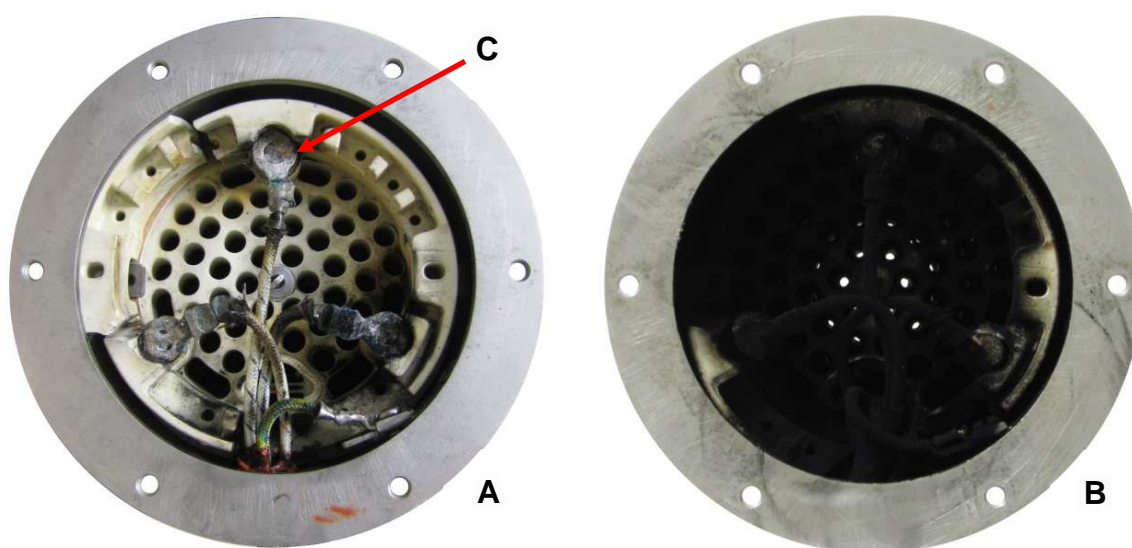


Abbildung 25: Heizer vor und nach 55 Stunden Betrieb am Motor-Prüfstand

(A: vorher, B: nachher, C: Hartgelötete elektrische Verbindung)

Die Ursache für die Kurzschlüsse am Heizer wurde nach der eine Woche dauernden Messzeit am Motor-Prüfstand weiter erforscht. In Abbildung 25 ist die Eingangsseite des zerlegten Heizers dargestellt. Sie zeugt von hohem Rußgehalt im Motorabgas, das sich deutlich sichtbar am Keramikkörper ablagerte. Mit Bremsenreiniger konnte der Großteil davon entfernt werden. Anschließend wurde der Heizer mit Aceton gespült und luftgetrocknet. Der Heizer war betriebsbereit, wie der gemessene Widerstand von > 1,2 M Ω zwischen Masse und Phasen belegt.

Nach der Messzeit am Motor-Prüfstand wurde auch der für *AdBlue* verwendete Injektor kontrolliert. Die in Kapitel 3.4.5 beschriebene Anordnung des Injektors führte offensichtlich

bei niedrigen Temperaturen durch ein von der Strömung schlecht erreichbares Totvolumen zu wenig Gasaustausch, wodurch entsprechend Kapitel 2.2.3 Festharnstoff-Ablagerungen gebildet wurden. Bei einem Blick auf Abbildung 26 fällt auf, dass sich, nicht wie sonst beim Trocknen von *AdBlue* üblich blütenweiße, sondern hellgraue bis schwarze Rückstände gebildet haben, die auf Ruß zurückgeführt wurden. Mit destilliertem Wasser war eine Reinigung gut möglich.



Abbildung 26: Kristallisation von Festharnstoff

(A: auf dem Injektor, B: an der Dosierstelle)

4.6 Messung der Druckluft-Durchflussmenge

Da die Messwerte des MFM stark von der Temperatur abhängig waren, wurde eine zusätzliche Methode gesucht, um den Durchfluss zu ermitteln. Die Dosierung einer bekannten Menge Luft (\dot{V}_{Luft}) in das Motorabgas (\dot{V}_{Motor}) ruft eine Konzentrationsänderung u. a. bei den gemessenen Spezies CO_2 , NO_x oder O_2 hervor. Anhand dieser wurde auf die Durchflussmenge nach

$$\dot{V}_{Motor} = \frac{(\dot{V}_{Motor} + \dot{V}_{Luft}) * c_{i\text{verdünnt}} - \dot{V}_{Luft} * c_{iLuft}}{c_{iMotor}} \quad (19)$$

mit den Konzentrationen $c_i = c_{NO}; c_{NO_2}; c_{CO_2}; c_{O_2}$ zurückgerechnet. Die dosierte Druckluftmenge wurde bei geöffnetem Magnetventil mit einem *Elster BK-G2,5* Balgengaszähler, entsprechend den Bedingungen am Motor-Prüfstand ohne MFC bei 5 bar Vordruck ermittelt. Nach Berücksichtigen von Temperatur und Druck wurde eine auf Normzustand bezogene Referenz von 8,25 m³/h Durchfluss ermittelt.

Zu Beginn jeder Messung bei veränderter Temperatur wurden daher die Konzentrationen sowohl unverdünnt als auch mit Druckluft verdünnt aufgezeichnet. Auf diese Weise wurde der Durchfluss von ca. 21 m³/h am Motorprüfstand ermittelt.

4.7 Betrieb der Testeinheit mit Synthesegas

Der Synthesegas-Prüfstand verfügte über alle erforderlichen Sicherheitseinrichtungen für die Verwendung von hochkonzentrierten Gasen. Bei allen Versuchen wurde der Hauptgasstrom am Synthesegas-Prüfstand ohne giftige Bestandteile erzeugt und mit einem 3 m langen flexiblen Metallschlauch zur Testeinheit geführt. Die Dosierung erfolgte mit MFC welche Bestandteil der Testeinheit waren. Der Funktionstest der Komponenten für die Gasdosierung war ein wichtiger Bestandteil der Inbetriebnahme.

Da eine direkte Dosierung von gasförmigem NO_2 ausgeschlossen war, wie in Kapitel 3.4.4 beschrieben, wurde eine Alternative gesucht. Um die erforderlichen Versuchsbedingungen dennoch zu erreichen wurde ein Konzept entwickelt um NO_2 aus den verfügbaren Gasen zu generieren, siehe Abbildung 27. Bei der Dosierung von NO und Druckluft in eine Mischstrecke wird durch Oxidation nach Gleichung (3) NO_2 erzeugt. Der für NO_2 vorgesehene MFC wurde durch ein baugleiches Modell für Druckluft ersetzt. NO und Druckluft wurden nah bei den beiden MFC mittels T-Stück (A in Abbildung 7) in eine 3 m lange Mischstrecke mit 6 mm Innendurchmesser zusammengeführt.

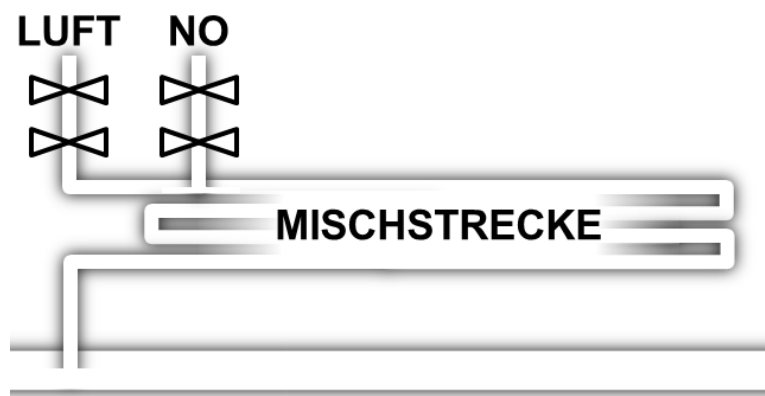


Abbildung 27: Mischstrecke für die Generierung von NO_2 aus NO und Druckluft

Für die Messungen am Synthesegas-Prüfstand wurde eine transparente Einhausung aus 6 mm *Macroclear* Polycarbonatplatten angefertigt. Wie in Kapitel 3.4.7 beschrieben wurde die Einhausung derart erweitert, dass ein gemeinsames Volumen entstand, das von einem fest installierten CO -Sensor überwacht werden konnte. Dieser Sensor wurde mit dem *NI*-Chassis verdrahtet und im *LabView*-Programm eingebunden. Eine im Prüfstandbetrieb festgestellte Querempfindlichkeit des Sensors auf NO war für diese Anwendung vorteilhaft. Ab einem Grenzwert von 5 ppm wurde eine automatische Abschaltung aller gefährlichen Gase programmiert. Am Synthesegas-Prüfstand wurde die Gasanalyse mit FTIR Spektroskopie durchgeführt.

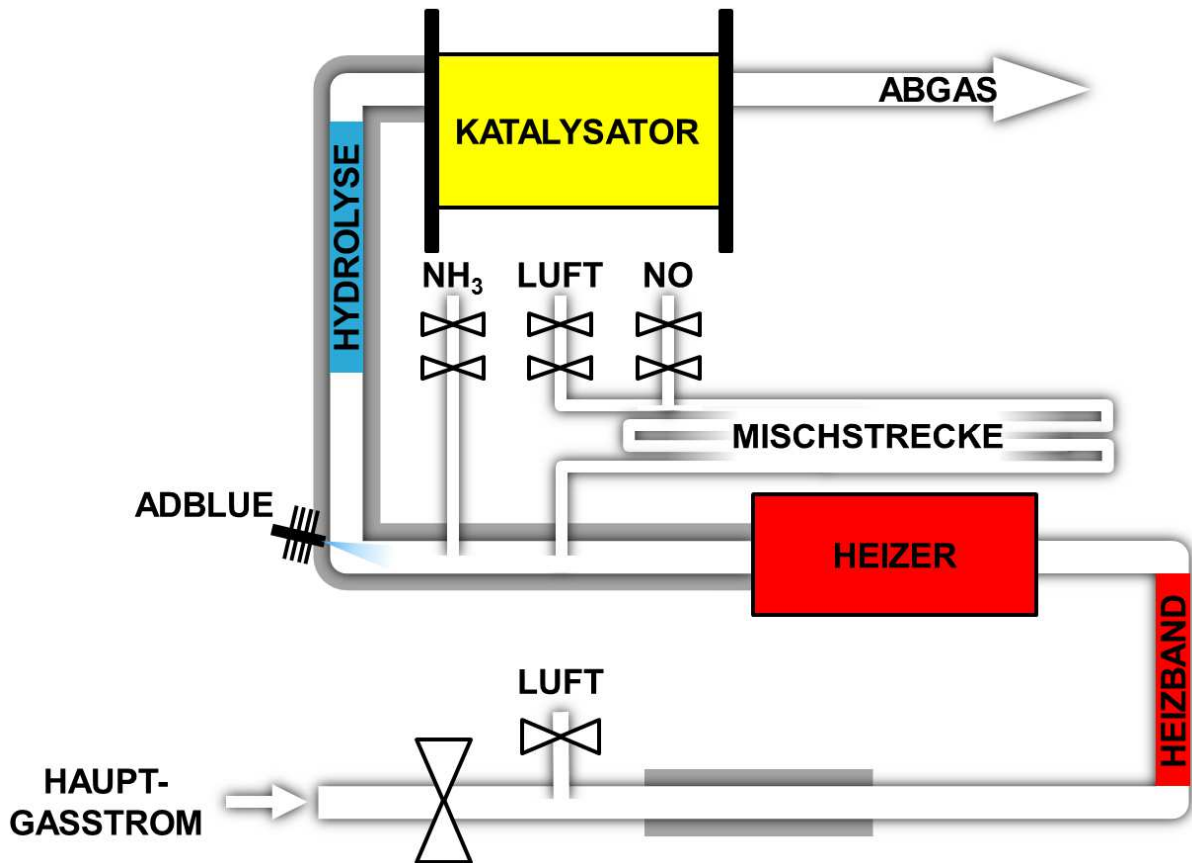


Abbildung 28: Anordnung des Messaufbaus am Synthesegas-Prüfstand ($\hat{=}$ Endzustand)

Einige der mit Motorabgas durchgeführten Messungen wurden bei möglichst gleichen Bedingungen mit Synthesegas nachgefahren. Der aus einem Gemisch von Luft, Stickstoff und Wasserdampf bestehende Hauptgasstrom wurde am Synthesegas-Prüfstand auf 350 °C beheizt um Kondensation zu vermeiden. Nach einem 3 m langen flexiblen Metallschlauch wurde ähnlich dem Messbetrieb am Motor-Prüfstand eine Temperatur von durchschnittlich 145 °C mit einer Standardabweichung von $\sigma = 2$ °C gemessen.



Abbildung 29: Situation am Synthesegas-Prüfstand

Vor der Inbetriebnahme wurde stets eine Sichtkontrolle durchgeführt. Ein mobiles Gaswarn-Gerät, wie in Kapitel 3.4.7 beschrieben, wurde im Bereich von Katalysator-Halterung und Gasdosierung platziert. Nach Schließen der Einhausung und Aktivieren der Spannungsversorgung wurde der Aufbau mit Druckluft bei einer Durchflussmenge von 15.000 NL/h aufgeheizt. Gleichzeitig konnte das *SESAM*-FTIR-Messgerät mit flüssigem Stickstoff befüllt und kalibriert werden.

Es wurde eine zusätzliche Messreihe bei einem NO_2/NO_x -Verhältnis von 0,4 mit *AdBlue* am Synthesegas-Prüfstand durchgeführt, da die *AdBlue*-Aufbereitung vor dem Katalysator am Motor-Prüfstand mangels FTIR Spektroskop nicht beurteilt werden konnte. Alle Messungen mit Eindosierung von gasförmigem NH_3 wurden ohne Hydrolyse-Katalysator durchgeführt, um die von Speichervorgängen beeinflusste Ansprechzeit des Messaufbaus zu verringern. Beim Ausbau wurde der Hydrolyse-Katalysator zerstört, der im Gegensatz zu dem in Abbildung 25 dargestellten Heizer nicht nennenswert verrußt war.

4.8 Untersuchter Katalysator

Als Prüfling diente ein Eisen-Zeolith-Katalysator mit 400 cpsi. Ein bereits abgetrenntes Teilstück, das bei einem Versuch an einem anderen Messaufbau verwendet wurde, siehe C in Abbildung 30, war nicht störend für die Durchführung der Messungen.

Typ	Eisen-Zeolith
Aktive Oberfläche:	400 cpsi
Wandstärke:	4 mil ($\approx 0,1$ mm)
Länge:	102 mm
Durchströmter Durchmesser:	38 mm
Durchströmtes Volumen:	116 cm^3
Raumgeschwindigkeit:	180.000 h^{-1}

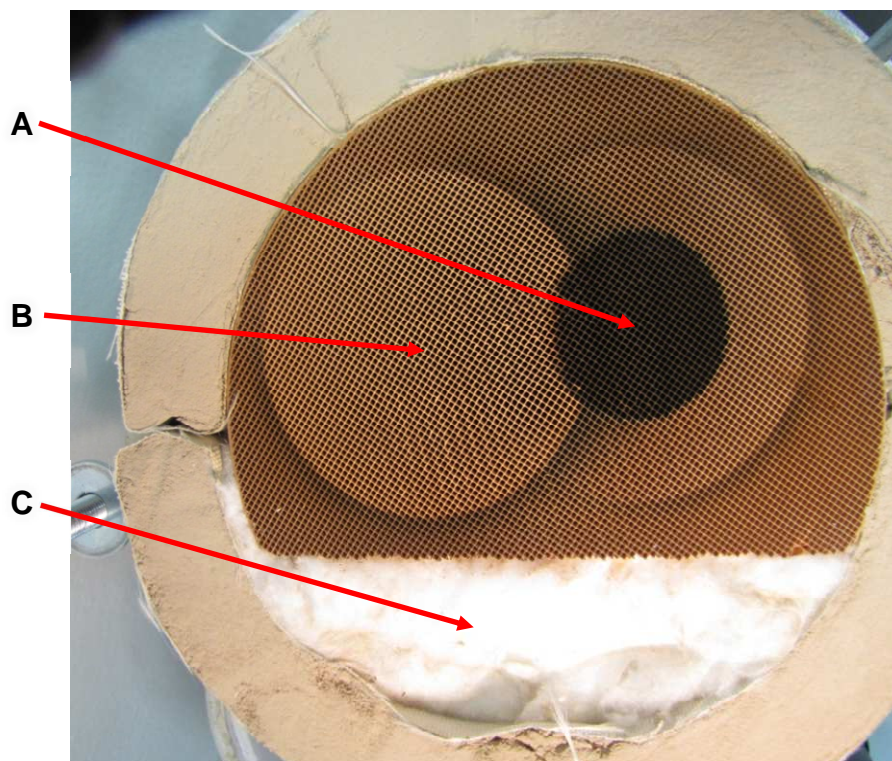


Abbildung 30: Der untersuchte SCR-Katalysator nach den Messungen

(A: 55 h Betrieb mit Motorabgas, B: 50 h Betrieb mit Synthesegas,
C: Glaswolle, als Ersatz für einen Prüfling)

5 Messungen

5.1 Gleichverteilung über den Rohrquerschnitt

Eine gleichmäßige Beaufschlagung des Katalysators wurde angestrebt, um die in Kapitel 2.3 beschriebenen Mechanismen bei definierter Temperatur, NH_3 - und NO_x -Konzentration untersuchen zu können. Für eine Einschätzung der Güte von Messergebnissen wurden deshalb zwei Messungen am Synthesegas-Prüfstand durchgeführt, um die Gleichverteilung von Temperatur und Konzentration bei 200 °C und 400 °C zu ermitteln.

Um die Proben für diese Versuche an einer definierten Stelle zu entnehmen, wurde eine andere Sonde verwendet als bei den übrigen Versuchen, wie in

Abbildung 20 dargestellt. Ein glatt abgeschnittenes Rohr wurde vor dem Katalysator – wie üblich – mit einem *Swagelok* Klemmring fixiert, der aber nur mit niedrigem Anzugsmoment arretiert wurde. Auf diese Weise war es möglich, die Klemmring-Verbindung wieder zu lösen und die Konzentrationen in 5 mm Schritten über den gesamten Durchmesser des gasdurchflossenen Rohrs zu messen. Auf gleiche Art wurden „Typ K“ Thermoelemente vor und nach dem Katalysator eingesetzt.

Einer Vorkonditionierungsphase zur Stabilisierung der Parameter folgte eine Messung über eine Dauer von 30 s. Die Darstellung der daraus gebildeten Mittelwerte wurde zwecks besserer Lesbarkeit um 90° gedreht, die größte Eintauchtiefe – in der Realität unten – entspricht links in der Darstellung.

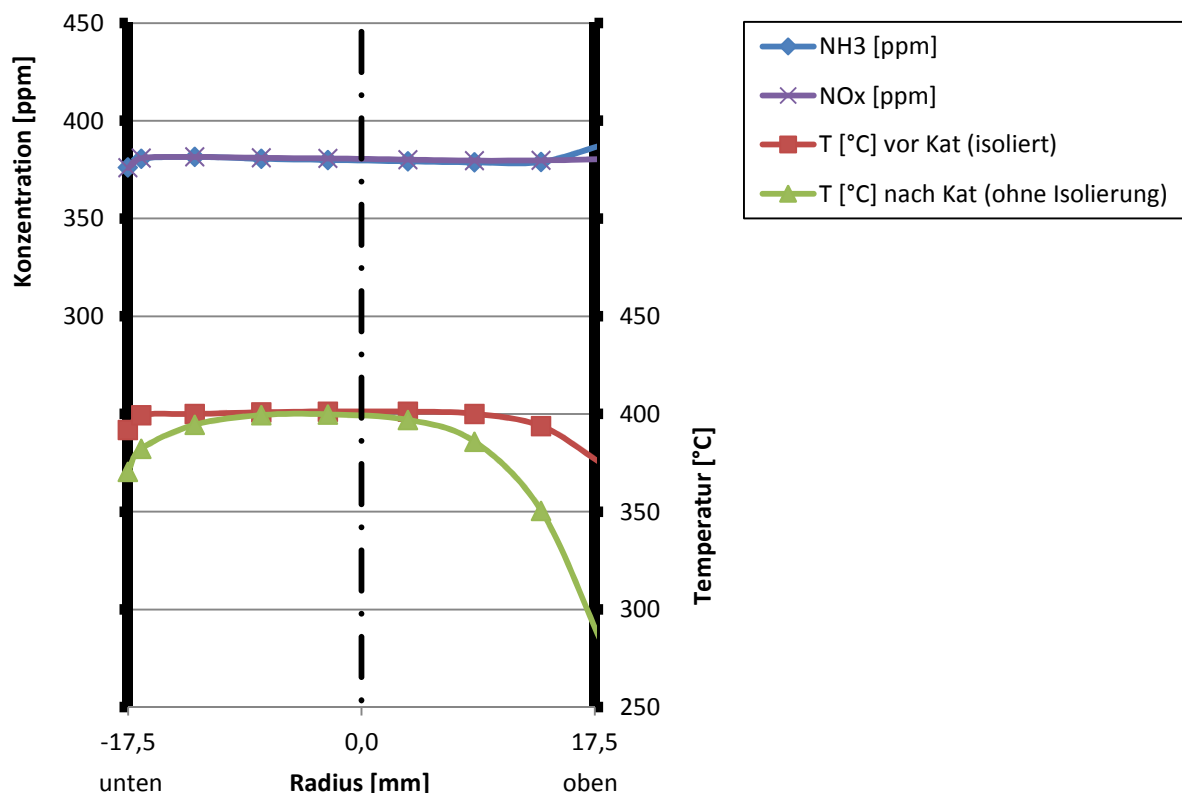


Diagramm 7: Gleichverteilung über dem Radius bei 400 °C

Eine besonders gute Gleichverteilung der NH_3 - und NO_x -Konzentrationen wurde mit einer Standardabweichung von $\sigma = 1,5$ ppm bei 400°C festgestellt. Die Temperaturen waren an der Rohroberseite (in Diagramm 7 rechts) niedriger, weil an dieser Stelle die Anschlüsse für Probeentnahme, Drucksensoren und Thermoelemente wie Kühlkörper wirkten. Der vergleichsweise starke Temperaturabfall nach dem Katalysator ist darauf zurückzuführen, dass hier auf eine Isolierung verzichtet wurde, siehe grüne Kurve in Diagramm 7.

Die Messung bei 200°C wurde nach der gleichen Vorgehensweise wie jene bei 400°C durchgeführt. Hier wurde aufgrund der geringeren Temperaturdifferenz zur Umgebungsluft, ein niedrigerer Temperaturabfall hin zur Rohrwand festgestellt, siehe Diagramm 8. In der Rohrmitte trat über die Katalysatorlänge ein größerer Temperaturabfall als bei 400°C auf. Die Gleichverteilung von NH_3 - und NO_x -Konzentrationen war mit einer Standardabweichung von $\sigma = 1,1$ ppm besonders gut.

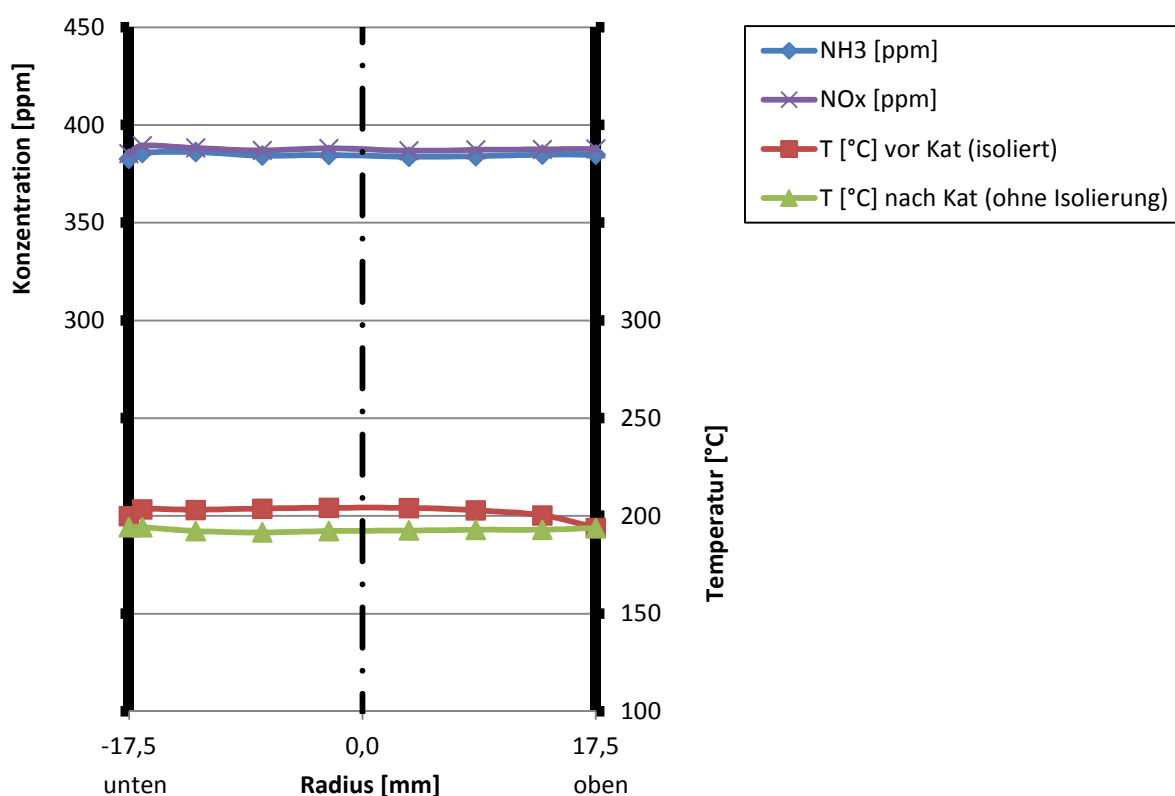


Diagramm 8: Gleichverteilung über dem Radius bei 200°C

5.2 Motor-Prüfstand

5.2.1 Versuchsbeschreibung

Der in Kapitel 3.1 beschriebene Gaspfad war einschließlich eines flexiblen Metallschlauchs von der 90 cm nach dem DOC gewählten Entnahmestelle bis zum Katalysator-Eintritt 6 m lang. Bei einem Durchfluss von 21.000 NL/h und einem mittleren Durchmesser von 50 mm wurde diese Strecke in ca. 2 s zurückgelegt. Um eine mögliche Änderung der Abgaszusammensetzung abzuklären, wurde eine vergleichende Messung durchgeführt. Die Probeentnahme für die Gasanalyse erfolgte 20 cm nach der Entnahmestelle vom Motorabgasstrang und 10 cm vor dem Katalysator-Eintritt.

Bei einem Vergleich der über 30 s gemittelten Messergebnisse ist nur bei CO- und HC-Konzentration eine geringe Differenz festzustellen, siehe Diagramm 9. Deren steigende Tendenz ist nicht plausibel und wird auf die unterschiedlichen Gaspfade der Switchbox zurückgeführt. Ähnliches Verhalten zeigte sich auch während des Aufheizens von 150 °C auf 400 °C. Die Abgaszusammensetzung ändert sich also von der Entnahmestelle bis zum Katalysator-Eintritt nicht, auch wenn die Temperatur des Gases abgekühlt und durch den Heizer erhöht wird.

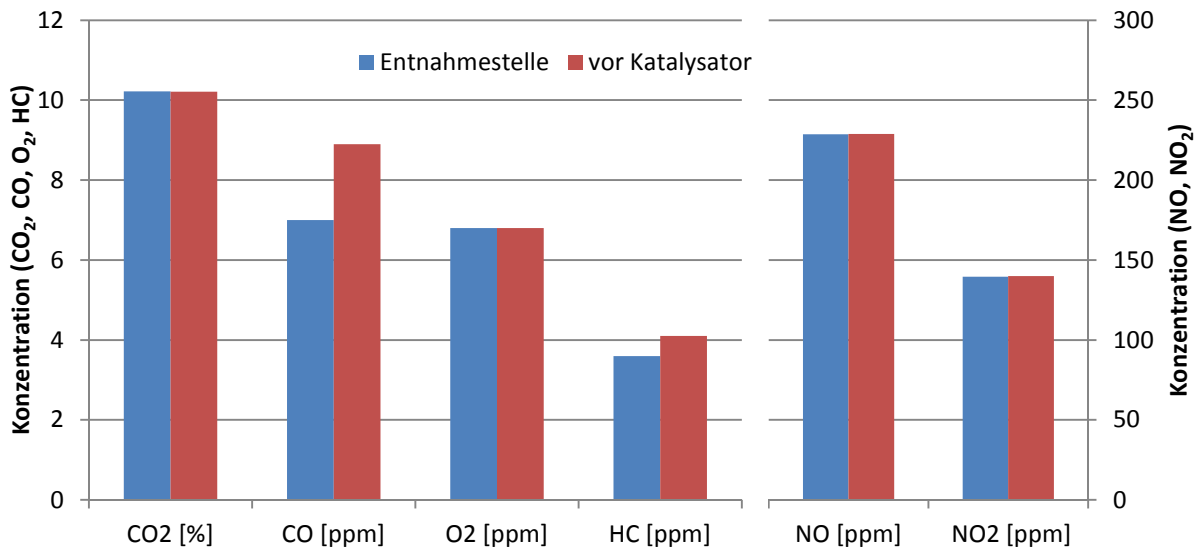


Diagramm 9: Konzentrations-Änderung über den Gaspfad

Bei allen weiteren Messungen wurden die Sonden für die Gasanalytik an den Positionen 10 cm vor bzw. 10 cm nach dem Katalysator eingesetzt. Zur Vorgehensweise wie ein NO₂/NO_x-Verhältnis am Motor-Prüfstand eingestellt wurde, wird auf Kapitel 4.5 verwiesen. Eine statistische Auswertung der während einer Messreihe aufgezeichneten NO₂/NO_x-Verhältnisse ergab bei Standardabweichungen von $\sigma \leq 0,02$, dass der jeweilige Motorzustand stabil gehalten wurde. Bei gleichbleibenden Eigenschaften des Motorabgases wurden Temperatur und *AdBlue*-Menge innerhalb der Testeinheit variiert. Das Reduktionsmittel wurde bei sämtlichen am Motor-Prüfstand durchgeführten Messungen durch die Eindosierung von *AdBlue* bereitgestellt.

Jede Messreihe wurde nach einheitlichem Schema durchgeführt: Nach Erreichen der eingestellten Temperatur wurde die *AdBlue*-Dosierung aktiviert. Sobald am Katalysatorausgang keine weitere Änderung des NO_x-Umsatzes festzustellen war, wurde nach dem Katalysator eine 30 s dauernde Stationär-Messung durchgeführt. Mittels Switchbox wurde auf die Messposition vor dem Katalysator umschaltet, um als Referenz eine 30 s Stationär-Messung der Eingangskonzentrationen durchzuführen. Die Messreihen wurden jeweils bei der höchsten Messtemperatur bzw. bei der niedrigsten *AdBlue*-Dosiermenge begonnen. Auf diese Weise wurden Abweichungen der Messergebnisse durch den Einfluss von eingespeicherten Spezies vermieden. Messreihen wurden beendet, wenn am Motor-Prüfstand keine weitere Änderung der Konvertierungsrate feststellbar war. Am Ende von Messreihen bei niedrigen Temperaturen unter 300 °C wurde der beladene Katalysator zur Vorbereitung der nächsten Messreihe bei hohen Temperaturen gespült.

5.2.2 Ergebnisse

Die am Motor-Prüfstand durchgeführten Messungen wurden bei stark unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Ein am Motor eingestelltes NO_2/NO_x -Verhältnis war über die 6 m lange Rohrleitung (von Entnahmestelle bis Katalysator-Eintritt) während einer Messreihe bei einer Standardabweichung von $\sigma < 0,6\%$ annähernd konstant, auch wenn die Temperatur am Heizer von 200 °C bis 450 °C variiert wurde. Die erzielten Messdaten wurden je NO_2/NO_x -Verhältnis in je einem Diagramm (10, 11, 12) dargestellt.

Für SCR-Katalysatoren ist die beste Umsetzung bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,5$ typisch, wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben. Der höchste Umsatz von allen Messreihen wurde bei der diesen Bedingungen ähnlichen Messung mit $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,4$ erzielt. DeNO_x -Werte um 94 % wurden bei einer Temperatur von 450 °C ab $\alpha = 1,1$ erreicht.

Mit steigendem α sowie mit steigender Temperatur wurden höhere Umsätze erreicht. Bis zu einem α von 0,85 verlief die Reaktion bei 400 °C und 450 °C so schnell, dass der theoretisch mögliche Maximalumsatz erreicht wurde (45° -Gerade).

Die in Diagramm 10 dargestellten Ergebnisse zeigen bei niedrigen Temperaturen einen geringeren Umsatz. Die Reaktion wurde kinetisch deutlich gehemmt, wobei hier auch die *AdBlue*-Aufbereitung noch nicht abgeschlossen sein könnte.

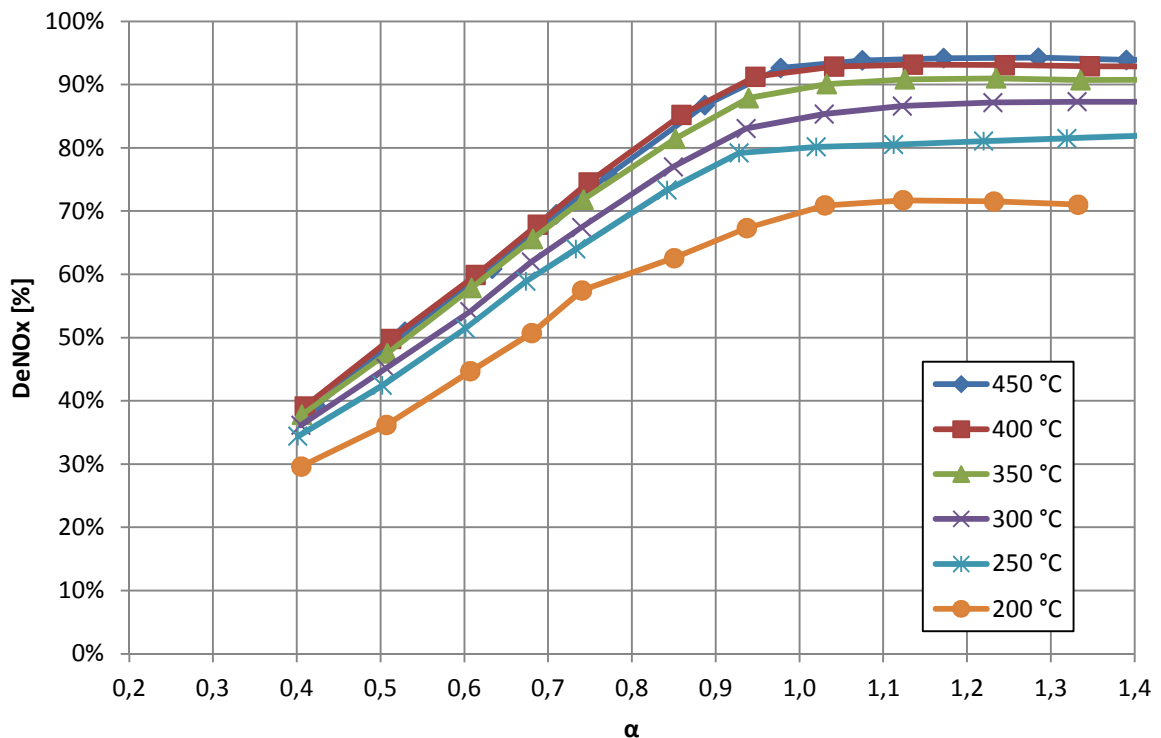


Diagramm 10: DeNO_x über α bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,4$ mit Motorabgas (*AdBlue*)

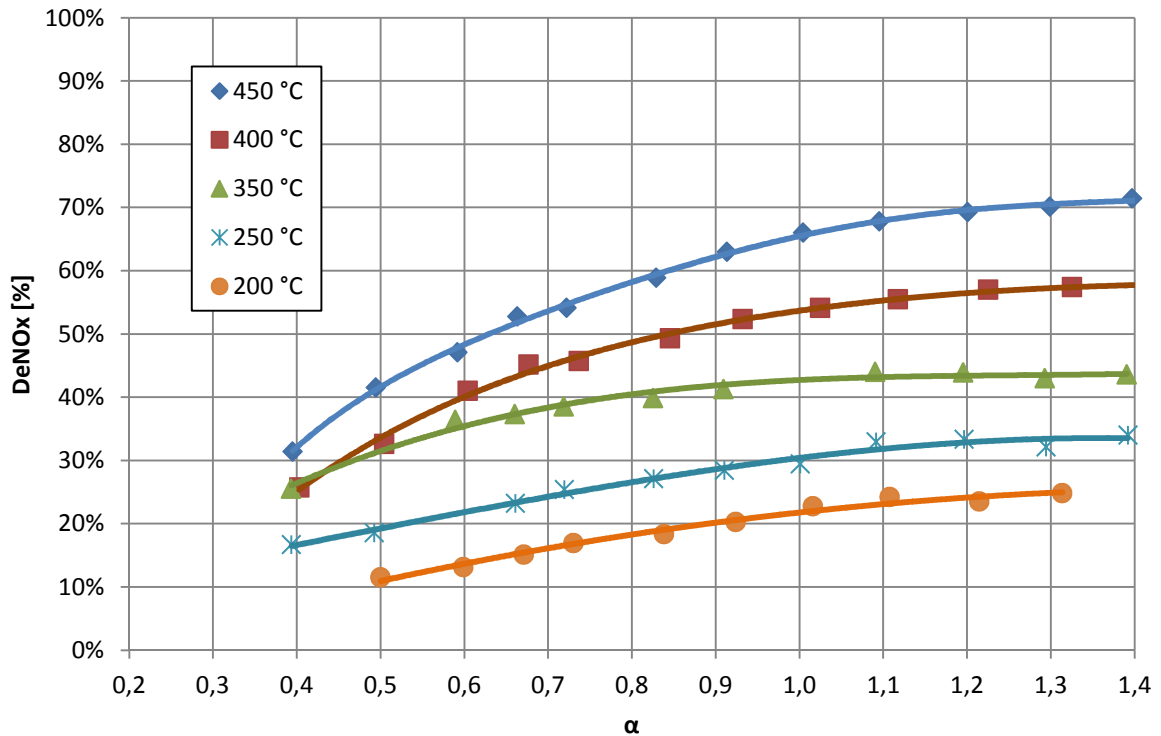


Diagramm 11: DeNO_x über α bei NO₂/NO_x = 0 mit Motorabgas (AdBlue)

Verglichen mit Diagramm 10 ist in Diagramm 11 die wesentlich schlechtere Umsetzung bei allen Temperaturen ersichtlich. Am Eisen-Zeolith erfolgt bei NO₂/NO_x = 0 nach Kröcher (2007 S.5, S.24) die schnelle SCR, wenn zuvor NO zu NO₂ nach Gleichung (3) oxidiert wird. Diese Oxidation läuft an Eisen-Zeolith-Katalysatoren sehr langsam ab und ist daher der limitierende Schritt bei hohem NO-Anteil im Abgas. Der maximal mögliche Umsatz wird daher in keinem Punkt der Messreihe erreicht. Die Kurve bei 300 °C wird wegen schlechter Reproduzierbarkeit nicht abgebildet. Ein Schnittpunkt der Messreihen 350 °C und 400 °C bei niedrigem α deutet auf eine Unstimmigkeit bei den Messbedingungen hin. Der maximale Umsatz bei 450 °C beträgt 71 % bei einem α von 1,4. Bei diesen Bedingungen funktioniert die NO-Oxidation am besten.

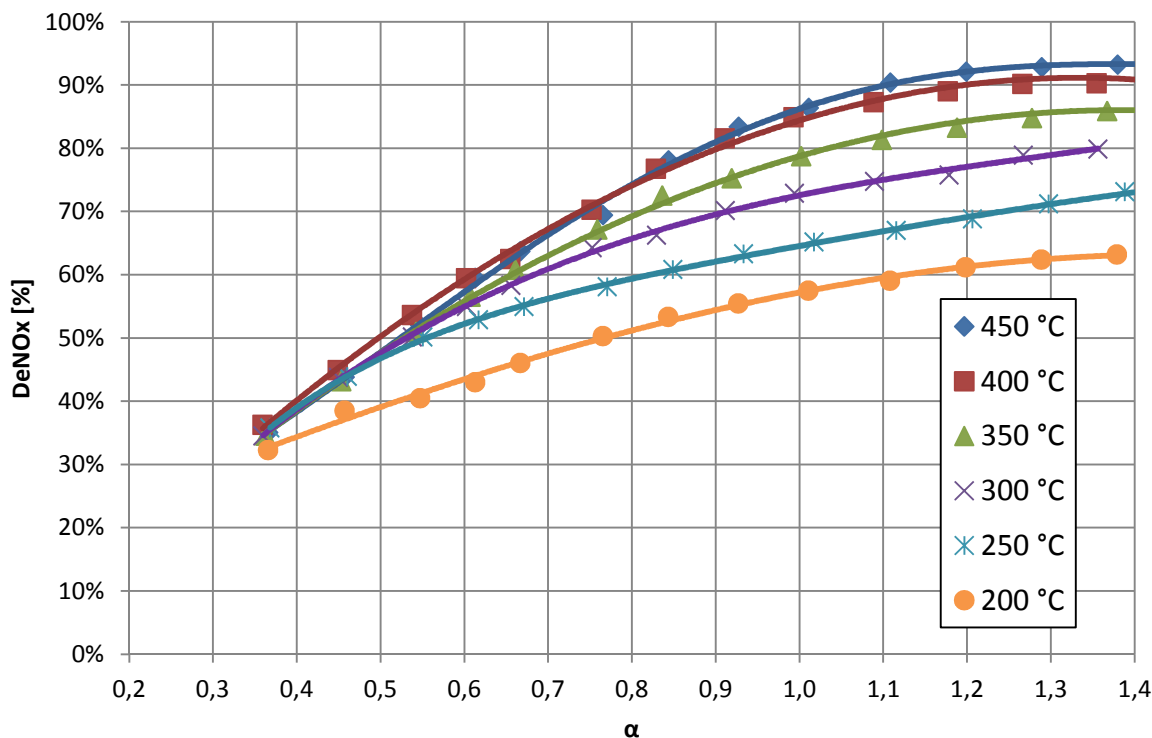


Diagramm 12: DeNO_x über α bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,8$ mit Motorabgas (*AdBlue*)

Auch die Abweichung von dem NO_2/NO_x -Verhältnis von 0,5 zu einem höheren NO_2 -Gehalt führt zu einer Verschlechterung der DeNO_x-Raten. Wie Diagramm 12 zeigt, wurden mit steigendem α und steigender Temperatur höhere Umsätze erreicht. Bei der dargestellten Messreihe werden die enthaltenen 20 % NO mit der gleichen Menge NO_2 in der schnellen SCR-Reaktion umgesetzt. Der maximal mögliche Umsatz wurde bei 400 °C bis $\alpha = 0,6$ gemessen. Die Umsatzraten waren deshalb besser als bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0$.

Der Einfluss von Festharstoff-Ablagerungen, wie in Kapitel 4.5 beschrieben, konnte mittels *AMA i60* nicht direkt gemessen werden. Die Konzentrationen der Spezies Isocyan säure und Ammoniak wurden aber am Synthesegas-Prüfstand FTIR-spektroskopisch untersucht. Im Vergleich zur NO_x -Konzentration von 380 ppm wurden Restmengen von zusammen weniger als 10 ppm ermittelt, deren Einfluss durch Ausheizen des Messaufbaus vermieden wurde.

5.3 Synthesegas-Prüfstand

5.3.1 Versuchsbeschreibung

Um gleiche Bedingungen wie am Motor-Prüfstand darzustellen, wurde ein Gesamtdurchfluss von 21 m³/h, bestehend aus 5.200 NL/h N₂, 800 NL/h H₂O und 15.000 NL/h Druckluft, und eine NO_x -Konzentration von 380 ppm eingestellt. Dafür waren ca. 7,5 NL/h NO notwendig. Das höchste NO_2/NO_x -Verhältnis wurde unter diesen Bedingungen experimentell bei 18 NL/h Druckluft-Dosierung in die Mischstrecke, wie in Abbildung 27 dargestellt, erreicht. Das resultierende O₂/ NO_x -Verhältnis von 0,48 liegt nach Gleichung (3) nahe dem stöchiometrischen Verhältnis. Das entsprechende chemische Gleichgewicht ist in Diagramm 1 violett dargestellt. Dieses wurde bei einer Verweilzeit von 12 s in der Mischstrecke nicht erreicht, da es von der Reaktionskinetik begrenzt wurde. Mit diesen Parametern wurde ein NO_2/NO_x -Verhältnis von 0,78 erreicht. Bei längerer Verweilzeit konnte ein NO_2/NO_x -

Verhältnis von 0,95 gemessen werden – allerdings bei deutlich niedrigerer NO_x -Konzentration. Ab ca. 350 °C im Gaspfad sinkt das NO_2/NO_x -Verhältnis wieder merkbar, da die Rückreaktion entsprechend dem chemischen Gleichgewicht stattfindet. Aufgrund der kurzen Verweilzeit im Gaspfad, von der Eindosierung bis zum Katalysatoreintritt, ist diese Änderung aber gering. Die in Diagramm 1 dargestellten Gleichgewichtszustände sind nur bei entsprechender Verweilzeit zu erreichen.

NO_2/NO_x	NO [NL/h]	Luft [NL/h]	NO_x [ppm]	Verweilzeit in der Mischstrecke [s]
0	7,5	0	380	41
0,4	7,5	6,3	380	21
0,8	7,5	18,0	380	12

Tabelle 5: Betriebspunkte mit Synthesegas bei den Messungen mit 21.000 NL/h Gesamtdurchfluss

Wie auch am Motor-Prüfstand wurden die Sonden für die Gasanalytik an den Positionen 10 cm vor bzw. 10 cm nach dem Katalysator eingesetzt. Die Versuche wurden in gleicher Reihenfolge wie am Motor-Prüfstand durchgeführt. Nach der gleichen Vorgehensweise wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, wurde der Katalysator zwischen zwei Versuchen ausgeheizt.

Zum Vergleich wurde eine Messreihe bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,4$ mit *AdBlue* durchgeführt, um die Aufbereitung dieses Reduktionsmittels bis zum Katalysatoreintritt anhand von FTIR Spektroskopie beurteilen zu können.

5.3.2 Ergebnisse

Insbesondere bei kühlen Temperaturen weichen die in Diagramm 13 dargestellten Kurven bei niedrigem α von der 45°-Geraden nach unten ab. Dies wird auf die unvollständige Umsetzung von *AdBlue* zurückgeführt.

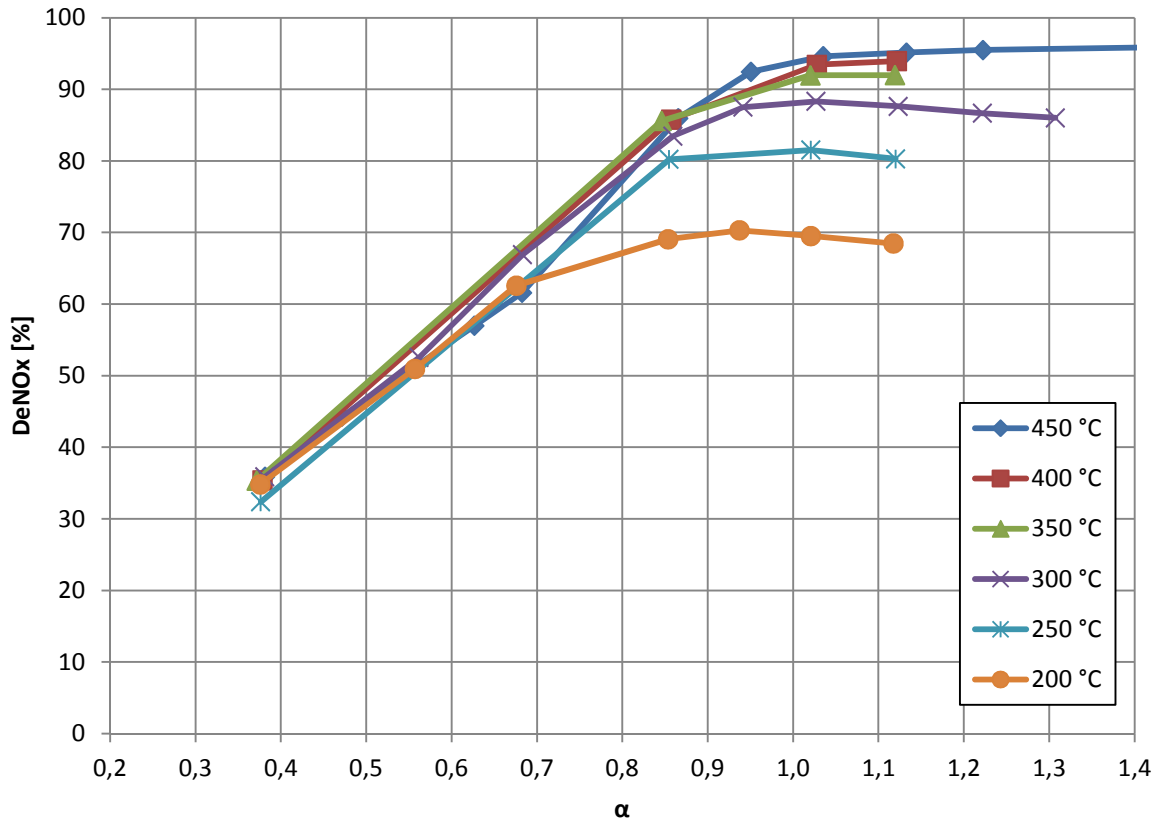


Diagramm 13: DeNO_x über α bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,4$ mit Synthesegas (*AdBlue*)

Messungen vor dem Katalysatoreintritt während der Eindosierung mit *AdBlue* ergaben vor allem bei Temperaturen unter 300 °C noch deutliche Anteile von unvollständig zersetztem Harnstoff und Isocyanensäure. Dies erklärt auch die Abweichungen zu den Messungen mit gasförmigem NH_3 , da ein Teil des SCR-Katalysators an dessen Eintritt noch mit der Hydrolyse beschäftigt ist.

Bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,4$ wurden mit Synthesegas bessere Umsätze erreicht als mit Motorabgas. Dies wird darauf zurückgeführt, dass der Gaspfad zum Zeitpunkt der Messung am Motor-Prüfstand bereits verschmutzt war, wie in Kapitel 4.5 beschrieben. Die Messung am Synthesegas-Prüfstand wurde hingegen nach gründlicher Reinigung durchgeführt.

Die Vergleichsmessung mit Eindosierung von gasförmigem NH_3 ergab bis $\alpha = 0,5$ eine besonders gute Übereinstimmung der Umsatzraten bei allen Temperaturen mit der 45°-Geraden, siehe Diagramm 14. Da bei direkt vorhandenem Reduktionsmittel keine Aufbereitung von verbliebenem *AdBlue* oder Isocyanensäure erforderlich war, wurde der SCR-Katalysator insbesondere bei niedrigen Temperaturen entlastet, es stand daher die gesamte Katalysatorlänge für die SCR zur Verfügung. Der maximale Umsatz von 95 % wurde bei 450 °C und $\alpha = 1,1$ erreicht.

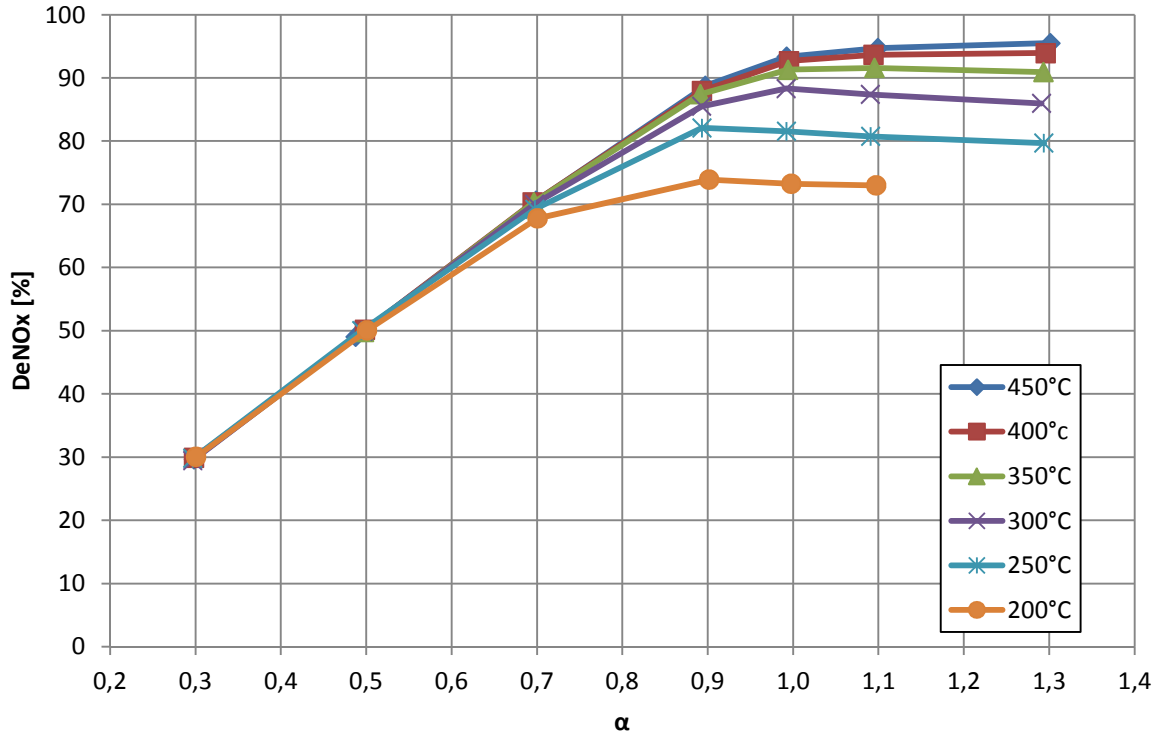


Diagramm 14: DeNO_x über α bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,4$ mit Synthesegas (NH_3 Dosierung)

Außerdem ist in Diagramm 14 zu erkennen, dass bei Temperaturen unter 400 °C mit steigenden α -Werten ab ca. 0,9 der Umsatz wieder abnimmt. Kröcher (2007 S.14) beschreibt dieses Verhalten bei Zeolithen.

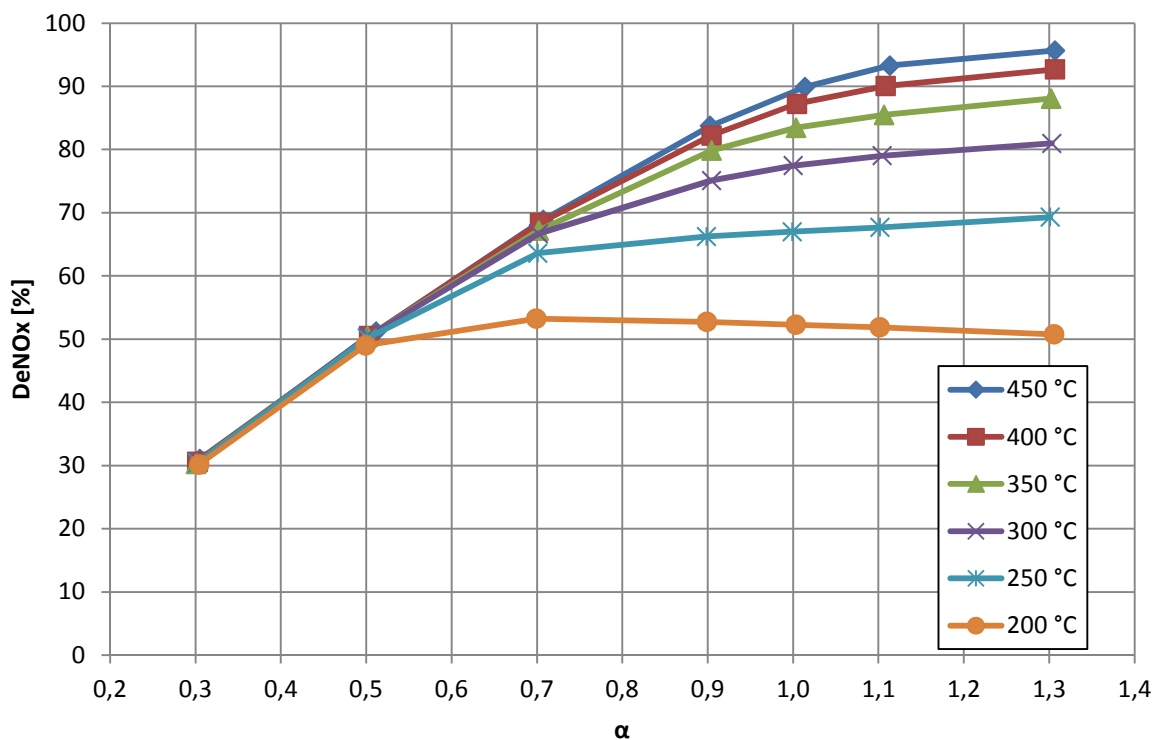


Diagramm 15: DeNO_x über α bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,8$ mit Synthesegas (NH_3 Dosierung)

Bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,8$ ist bei einer Temperatur von $200\text{ }^\circ\text{C}$ bereits ab $\alpha = 0,5$ eine Verschlechterung der Umsetzung zu erkennen, siehe Diagramm 15. Der maximale Umsatz tritt ähnlich der Messung mit $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,4$ bei $\alpha > 1$ und $450\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Bis $\alpha = 0,5$ liegen die Umsätze für den untersuchten Temperaturbereich übereinander. Die Umsetzung funktioniert speziell bei niedrigen Temperaturen und niedrigen α -Werten schlechter als bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,4$.

Bei den Versuchen mit $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,8$ war auffällig, dass im Vergleich zu den anderen Messungen deutlich höhere N_2O -Konzentrationen am Katalysatorauslass auftraten. Diagramm 16 zeigt, dass die N_2O -Konzentration (Lachgasbildung) am Eisen-Zeolith-Katalysator ab $\alpha = 0,5$ bei allen Temperaturen deutlich ansteigt. Die maximale N_2O -Konzentration von 35 ppm wird bei einer Temperatur von $300\text{ }^\circ\text{C}$ und einem α von $1,3$ erreicht. Bei höheren Temperaturen nimmt die Selektivität des Katalysators zu N_2O wieder deutlich ab. Eine mögliche Erklärung für einen Zusammenhang zwischen der schlechteren DeNO_x -Umsetzung und der gebildeten Lachgasmenge ist der geänderte Reaktionsweg hin zu N_2O .

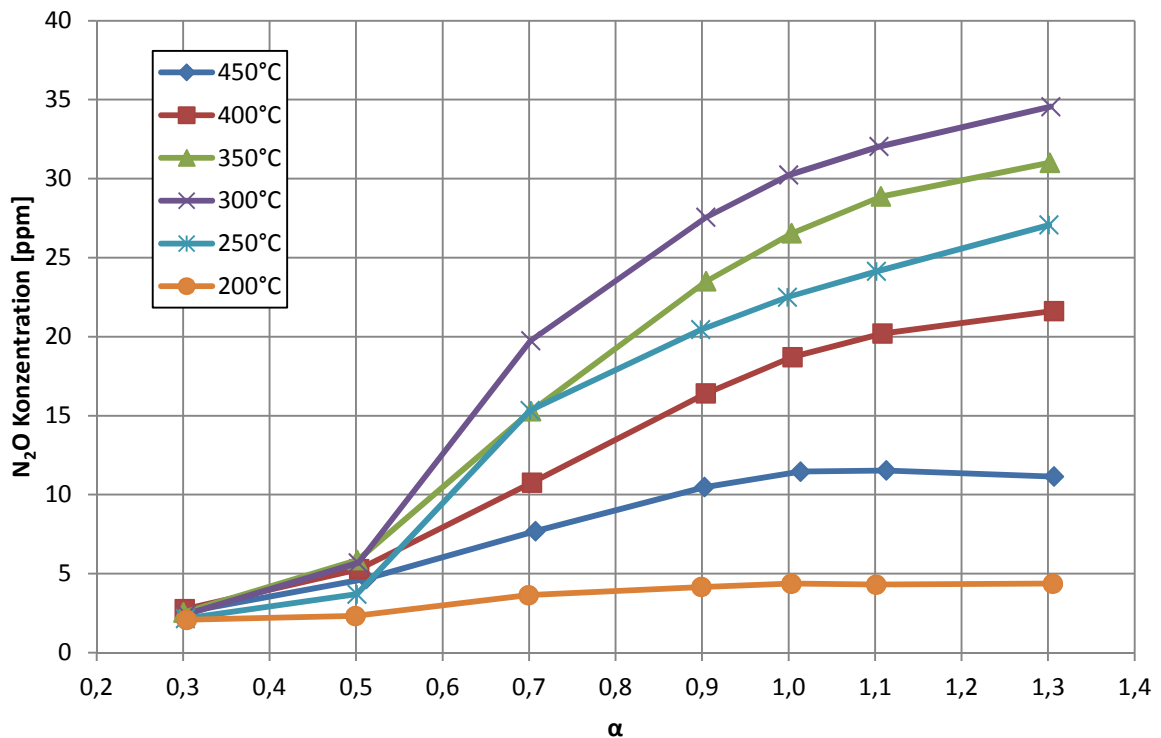


Diagramm 16: N_2O -Bildung über α bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,8$ mit Synthesegas (NH_3 Dosierung)

Bei anderen NO_2/NO_x -Verhältnissen als $0,8$ wurden keine nennenswerten Mengen an Lachgas gebildet, daher werden diese nur vergleichend in Diagramm 17 dargestellt. Besser als in Diagramm 16 ist in dieser Darstellung zu erkennen, dass die maximale Lachgaskonzentration bei ca. $300\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wurde.

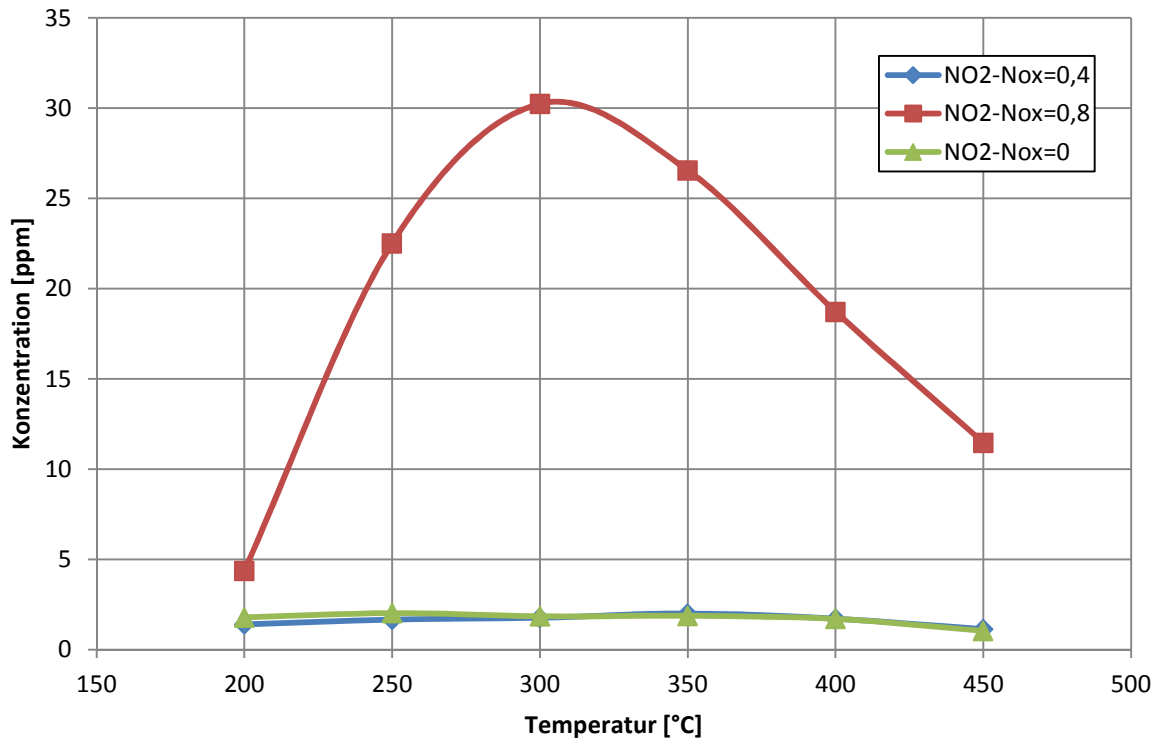


Diagramm 17: N₂O-Bildung über T bei $\alpha = 1$ mit Synthesegas (NH₃ Dosierung)

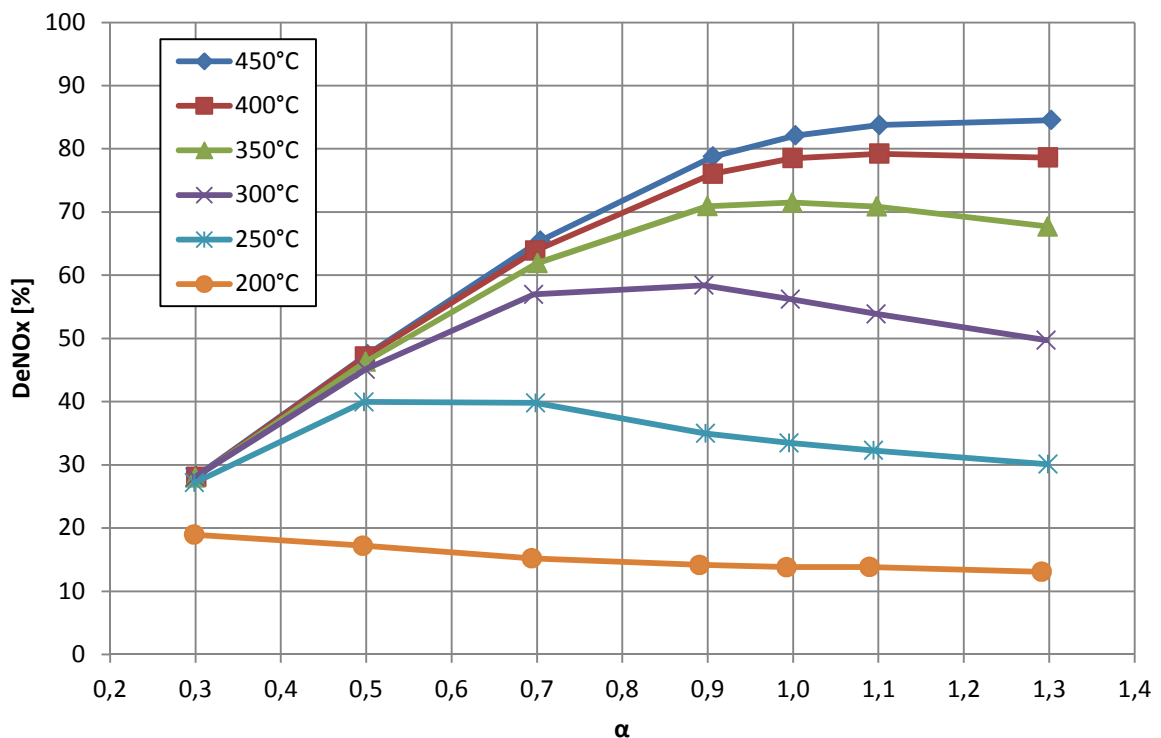


Diagramm 18: DeNO_x über α bei NO₂/NO_x = 0 mit Synthesegas (NH₃ Dosierung)

Die in Diagramm 18 dargestellten Messergebnisse zeigen eine Besonderheit: Die DeNO_x-Maxima liegen bei niedrigen Temperaturen deutlich unter $\alpha = 1$. Wie Kröcher (2007 S.5) beschreibt, ist bei NO₂/NO_x = 0 die NO-Oxidation der limitierende Schritt der SCR-Reaktion

an Eisen-Zeolith-Katalysatoren. Diese ist stark von der Oberflächenbelegung der katalytisch aktiven Zentren mit NH_3 abhängig. Mit zunehmender Ammoniakbeladung stehen weniger Zentren für die NO-Oxidation zur Verfügung, wodurch die DeNO_x -Rate abnimmt.

Eisen-Zeolith-Katalysatoren sind in der Lage NO zu NO_2 zu oxidieren, wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben. Die Temperaturabhängigkeit dieser Eigenschaft wurde anhand einer Messreihe untersucht. Zur Vorbereitung des Katalysators wurde dieser bei hoher Temperatur ausgiebig mit Druckluft gespült, um ihn von NH_3 zu befreien das von der vorhergehenden Messung verblieben ist.

In Diagramm 19 sind NO- und NO_2 -Konzentration nach dem Katalysator dargestellt. Der oxidierte NO-Anteil wurde wegen besserer Übersicht zusätzlich dargestellt. Dieser blau aufgetragene Wert entspricht auch dem NO_2/NO_x -Verhältnis.

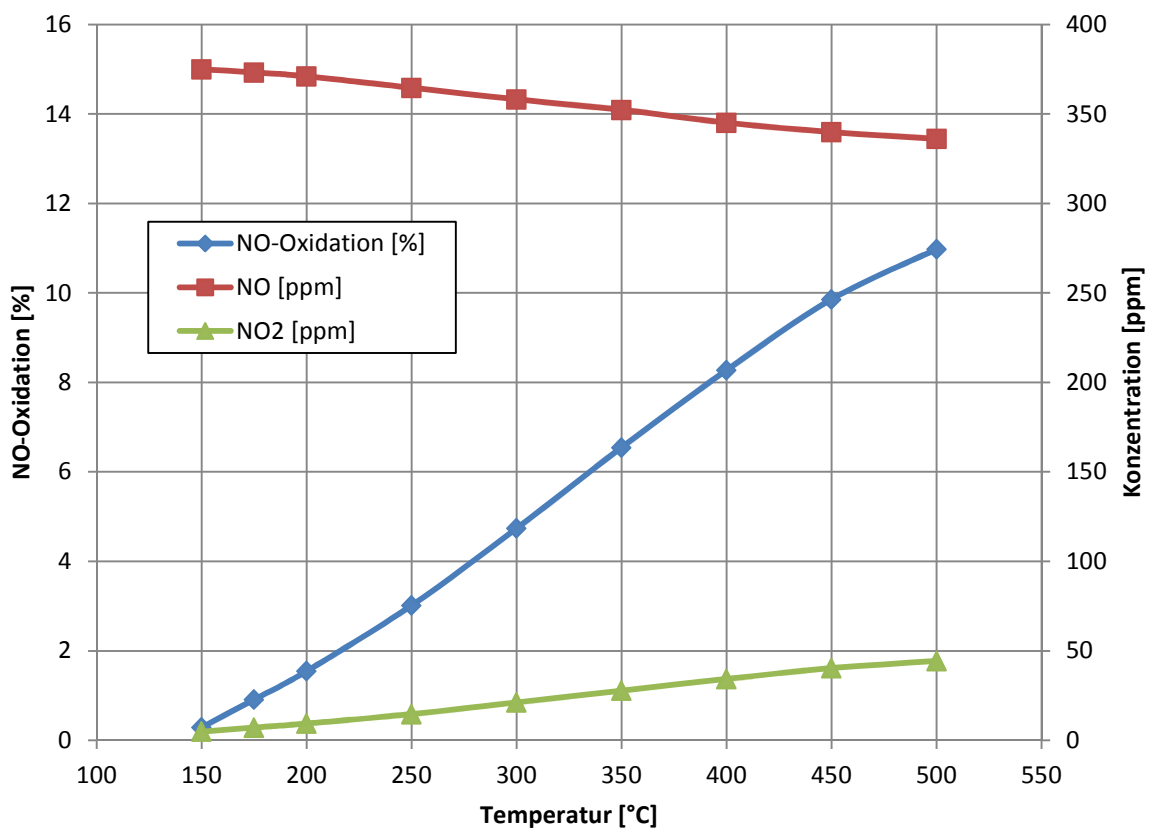
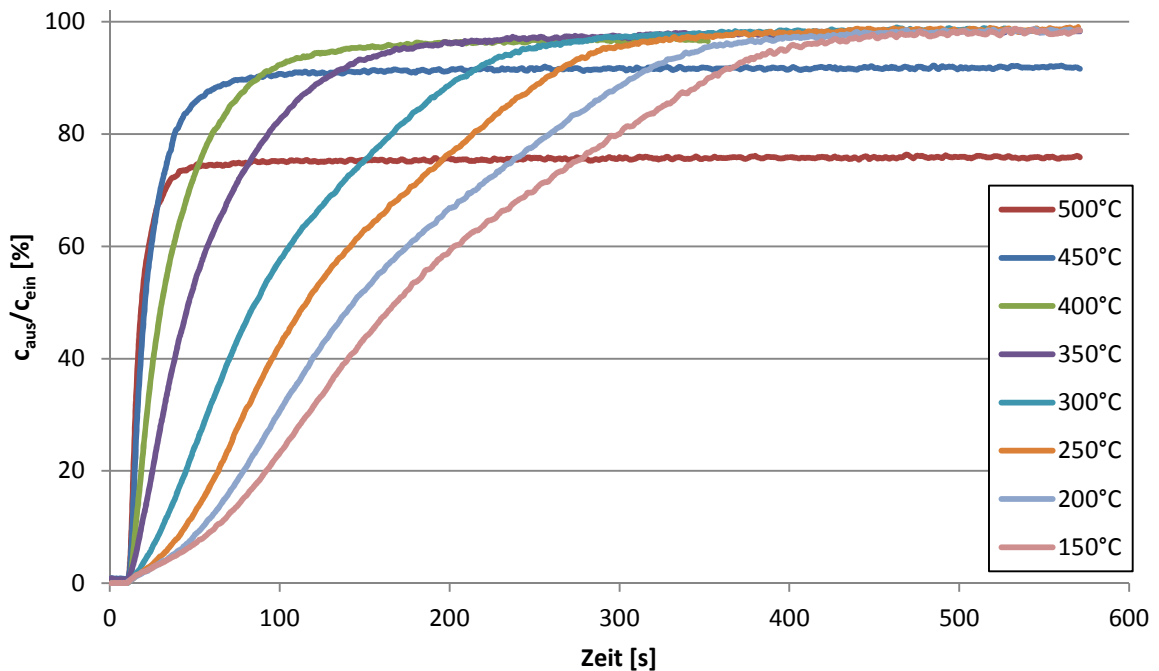


Diagramm 19: NO-Oxidation am Katalysator über T

Um die Möglichkeiten der Testeinheit kennenzulernen, wurden auch transiente Messungen anhand eines Be- und Entladungsversuchs mit NH_3 durchgeführt. Zuerst wurde der Katalysator bei 500 °C gespült, bis ausgangsseitig kein NH_3 gemessen wurde. Sobald sich die gewählte Messtemperatur einstellte, wurden NH_3 -Magnetventil und NH_3 -MFC geöffnet. Die beabsichtigte Eingangs-Konzentration von 380 ppm NH_3 wurde mit einer Abweichung von nur wenigen ppm erreicht, indem am MFC der Erfahrungswert von $7,46\text{ NL/h}$ Durchflussmenge von zuvor durchgeführten Messungen eingestellt wurde. Mit 1 Hz wurden die FTIR-Spektroskopie-Messwerte ausgangsseitig so lang protokolliert, bis bei einer Änderung von $< 1\text{ ppm}$ über 500 s die Messung beendet wurde. Die längste Dauer für eine Messung betrug 25 min bei 350 °C . Eine Stationär-Messung der Eingangskonzentration

konnte durch Umschalten der Switchbox auf die Position vor dem Katalysator durchgeführt werden. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erzielen, wurde in Diagramm 20 das Verhältnis von Ausgangs- zu 380 ppm Eingangskonzentration dargestellt. Der Zeitpunkt des Öffnens von Magnetventil und MFC wurde als Nullpunkt gewählt. Jede Kurve entspricht einer Messung bei konstanter Temperatur, welche bei dieser Messreihe als einziger Parameter variiert wurde.



**Diagramm 20: NH₃-Beladung über t (NH₃ Dosierung)
bei 380 ppm Eingangskonzentration**

Wie aus Diagramm 20 zu entnehmen, ist der Beladungsvorgang mit NH₃ stark von der Temperatur abhängig: Je heißer, desto schneller, bis sich ein stabiler Beladungszustand einstellt. Es ist auffällig, dass bei hohen Temperaturen ab 450 °C die Konzentrationen am Katalysator-Ausgang deutlich unter der Eingangs-Konzentration lagen. Die Oxidation von Ammoniak nach den Gleichungen (8) und (9) erklärt dies. Die Bildung von NO nach Gleichung (9) ist ebenfalls zu berücksichtigen, da dies zu einem weiteren Verbrauch von Ammoniak durch SCR-Reaktionen nach Gleichung (10) führen kann.

Die Temperaturabhängigkeit des Ammoniak-Verbrauchs in stabilem Beladungszustand ist in Diagramm 21 dargestellt. Bei niedrigeren Temperaturen trat einheitlich eine Differenz von etwa 4 ppm zwischen Eingangs- und Ausgangs-Konzentrationen auf, die auf zu kurz bemessene Versuchsdauer zurückgeführt werden muss. Ab einer Temperatur von 350 °C ist ein merklicher Anstieg der Ammoniak-Oxidation zu erkennen. Bei einer Temperatur von 500 °C wird etwa ein Viertel der NH₃-Eingangskonzentration oxidiert.

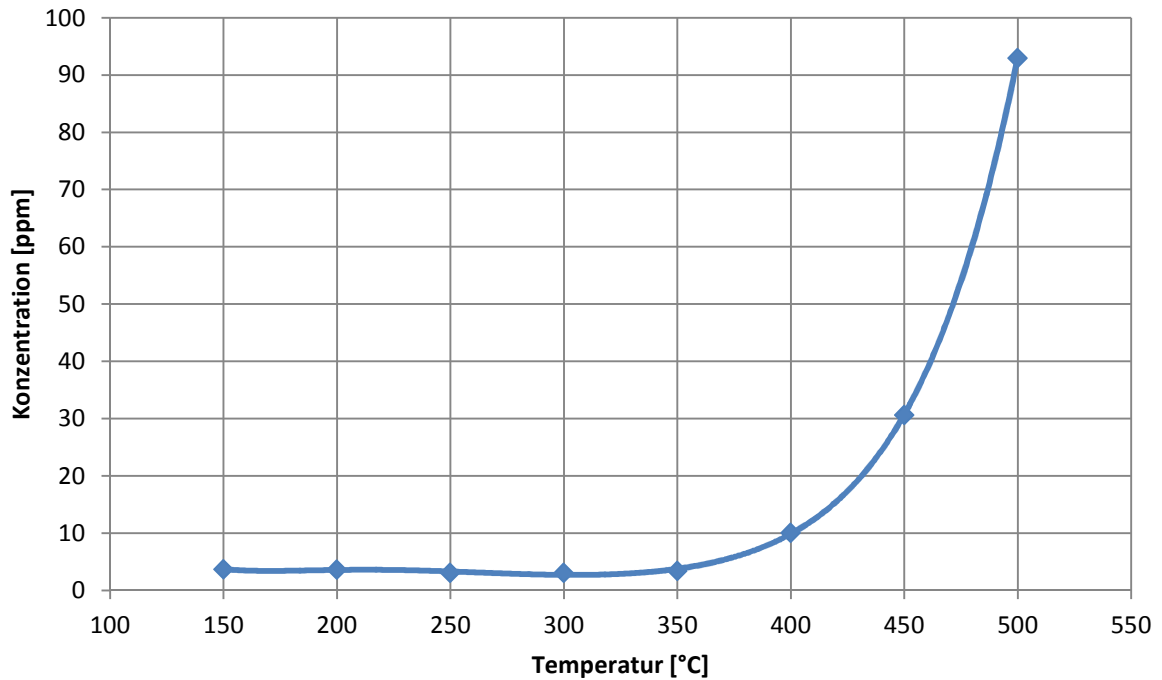


Diagramm 21: NH_3 -Konzentrationsunterschied vor Katalysator – nach Katalysator über T bei 380 ppm Eingangskonzentration (NH_3 Dosierung)

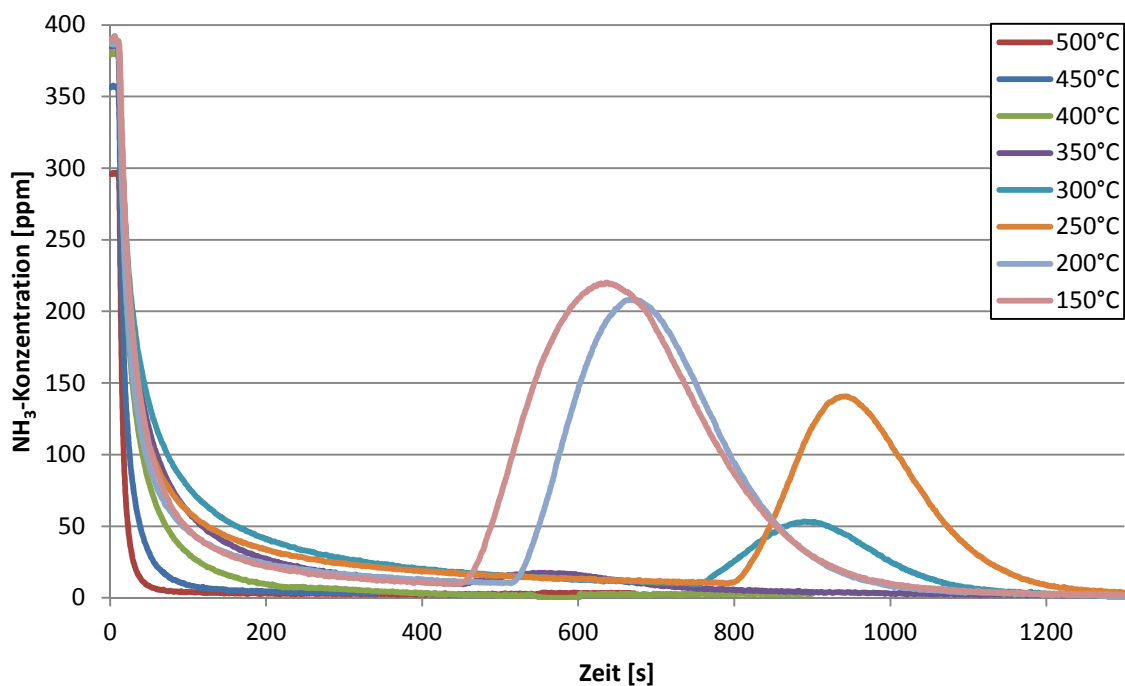


Diagramm 22: NH_3 -Entladung über t

Nach jedem der Beladungsversuche war der Katalysator bereits vorkonditioniert um die Messung der NH_3 -Entladung durchzuführen. Der Zeitpunkt an dem Magnetventil und MFC geschlossen wurden, entspricht dem in Diagramm 22 gewählten Nullpunkt. Um die Versuchsdauer zu verkürzen wurde die bisher temperaturgeregelte Heizleistung bei Erreichen

von etwa 10 ppm NH_3 Ausgangskonzentration auf eine konstante Heizleistung von 3.300 W eingestellt. Besonders Messreihen bei niedriger Temperatur weisen daher während der Aufheizphase einen markanten Anstieg der NH_3 -Konzentration auf. Bei Temperaturen ab 400 °C konnte keine wesentliche Desorptionsspitze mehr festgestellt werden.

Die im Katalysator eingespeicherten NH_3 -Mengen wurden aus den Messdaten der NH_3 -Beladung sowie aus jenen der NH_3 -Entladung berechnet. Letztere wurden ausgehend von den mit 1 Hz aufgenommenen Konzentrations-Messwerten der Entladung, wie in Diagramm 22 dargestellt, integriert. Für den zweiten Berechnungsweg wurde die Fläche zwischen Beladung und Maximalbeladung, siehe Diagramm 20, bestimmt. Hierfür wurden die Werte der Stationär-Messung vor dem Katalysator um den Konzentrationsunterschied (etwa 4 ppm bei niedrigen Temperaturen, siehe Diagramm 21) vermindert. Die errechneten Werte sind bezogen auf 1 L Katalysatorvolumen in Diagramm 23 dargestellt. Ein Punkt entspricht der Beladungsrechnung bei einer Temperatur.

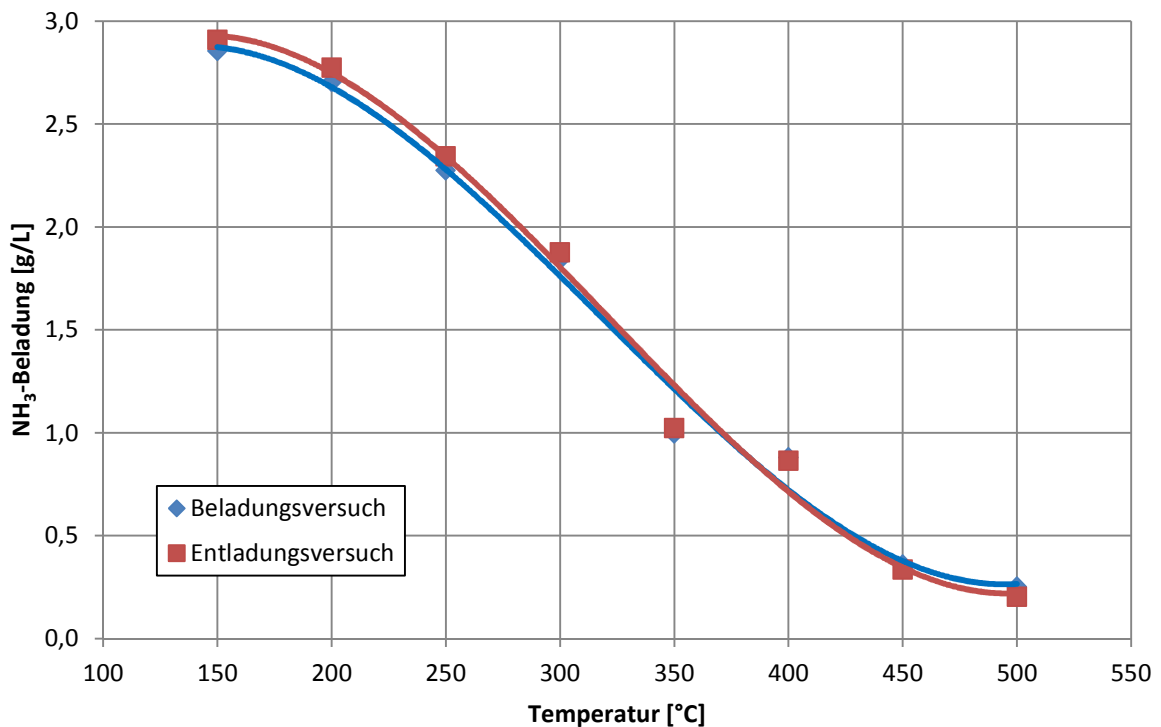


Diagramm 23: NH_3 -Beladung über T (NH_3 Dosierung)

Zuerst fällt die besonders gute Übereinstimmung der beiden Kurven bzw. auch die der einzelnen Punkte in Diagramm 23 auf. Die Temperaturabhängigkeit des NH_3 -Beladungszustands ist für Eisen-Zeolith-Katalysatoren typisch, wie in Kapitel 2.3 beschrieben. Die Beladungsmenge von ca. 3 g/L Ammoniak ist – verglichen mit dem Richtwert von Mollenhauer & Tschöke (2007 S.511) mit ca. 1 g/L – deutlich höher. Dies ist aber von mehreren Bedingungen wie Zelldichte oder Materialien abhängig.

5.4 Vergleich und Diskussion

Die Messergebnisse vom Motor-Prüfstand werden mit jenen verglichen, die mittels FTIR Spektroskopie am Synthesegas-Prüfstand erarbeitet wurden. Wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben, sind die Möglichkeiten der verwendeten Gasanalytoren nicht identisch: Die NH_3 -

Konzentration fehlt bei den Messungen am Motor-Prüfstand. Das Vergleichen der Methoden zur Reduktionsmittel-Bereitstellung zeigt, dass es bei der Aufbereitung von Harnstoff zu NH_3 noch reichlich Verbesserungspotential gibt.

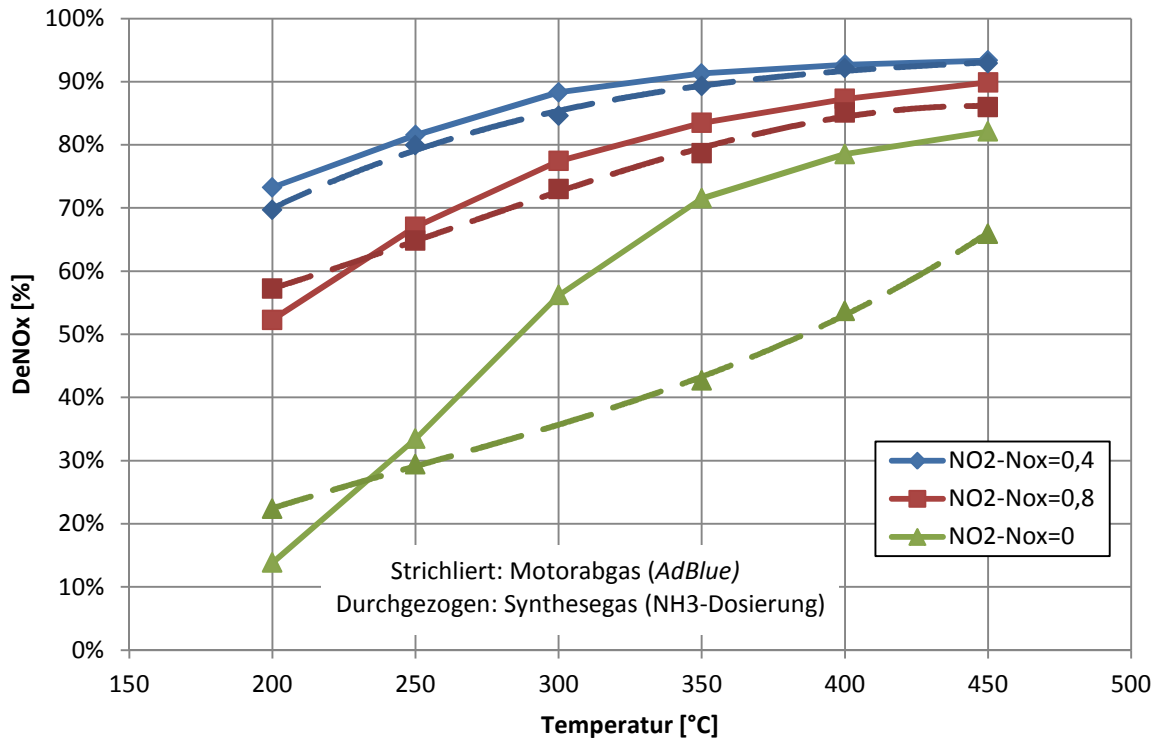


Diagramm 24: Vergleich Synthesegas-Motorabgas DeNO_x über T bei $\alpha = 1$
(*AdBlue* und NH_3 -Dosierung)

Bei $\alpha = 1$ sind in Diagramm 24 Messergebnisse von Motor- und Synthesegas-Prüfstand vergleichend dargestellt. Die Kurven bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0,4$ und $0,8$ stimmen sehr gut überein, der geringe Unterschied wird auf die unterschiedliche NH_3 -Aufbereitung zurückgeführt. Bei Verwendung von reinem NH_3 steht der gesamte Katalysator für die SCR-Reaktionen zur Verfügung, woraus eine bessere Umsetzung folgt.

Bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0$ sind jedoch deutliche Unterschiede erkennbar. Die Methode der Reduktionsmittel-Bereitstellung verursacht den Unterschied: bei niedrigen Temperaturen ist der SCR-Katalysator durch eingespeicherten Ammoniak teilweise belegt, daher steht nicht dessen gesamtes Volumen für die SCR-Reaktionen nach Kapitel 2.3 zur Verfügung. Bei niedriger Temperatur ist also der Einsatz von *AdBlue* vorteilhaft. Aus Zeitgründen wurde am Synthesegas-Prüfstand keine Messung bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0$ mit *AdBlue*-Dosierung durchgeführt, eine Unterscheidung der Einflüsse von Gaszusammensetzung und NH_3 -Aufbereitung wäre möglich. Solange der Eisen-Zeolith-Katalysator mit der Harnstoff-Aufbereitung belegt ist, wird die NO-Oxidation stärker gehemmt als die SCR-Reaktionen. Deshalb ist die Abweichung bei $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0$ in Diagramm 24 so deutlich.

Bei mittleren und hohen Temperaturen werden *AdBlue*- bzw. Isocyan säure-Reste, die am Eintritt des SCR-Katalysators noch vorhanden sind, von diesem umgesetzt. Durch diese Gegebenheit nimmt wiederum nicht dessen gesamtes Volumen an den SCR-Reaktionen teil. Ab etwa 250 °C ist eine gute Umsetzung von *AdBlue* erforderlich, um Nachteile gegenüber der Eindosierung von gasförmigem NH_3 zu vermeiden.

6 Schlussbeurteilung der Testeinheit

Entsprechende Vorbereitungsarbeiten vorausgesetzt, ist es möglich, die Testeinheit innerhalb eines halben Tages auf einem Prüfstand in Betrieb zu nehmen. Der Messaufbau steht bereit, um ungenutzte Prüfstandzeiten auszufüllen. Die Dosierung von *AdBlue* ist durch dessen Umsetzungsverhalten zu Ammoniak bei der Versuchsplanung zu berücksichtigen. Abhängig von den Voraussetzungen am Motor-Prüfstand kann auch gasförmiges NH_3 eingesetzt werden.

6.1 Aussagekraft von Messergebnissen

Mit der Testeinheit ist die Durchführung von gut reproduzierbaren Messungen möglich. Dies wird durch die gleichmäßige Verteilung der Konzentration über den Durchmesser unterstützt. Bei ausreichend lang gewählter Konditionierungsdauer ist mit reproduzierbaren Messergebnissen zu rechnen.

6.2 Aufwand für eine Messung

Die Versuchsdauer ist stark von der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Unter den Bedingungen die in den durchgeführten Experimenten herrschten, muss für die Durchführung einer Messreihe bei 6 Temperaturen mit insgesamt 80 Messpunkten mit einem Zeitaufwand von zwei Schichten im Prüfstandbetrieb gerechnet werden.

Bis zur ersten Messung sind folgende Vorbereitungsarbeiten durchzuführen:

- Adapter der Abgasentnahme herstellen und montieren
- Schläuche für Abgasentnahme und Abluft verlegen
- Katalysator in die Halterung einbauen (horizontal) und Halterung montieren
- Anschließen der 400 V Spannungsversorgung und der Ethernet-Datenverbindung
- Gasanalysator anschließen und mit flüssigem N_2 befüllen

6.3 Verbesserungspotential

1. Die Geometrie der *AdBlue*-Eindosierung ist ohne Totvolumen zu gestalten. Mögliches Konzept: auf beheiztes Blech, Katalysator oder Mischer injizieren.
2. Mit einem *AdBlue*-Injektor mit geringerer Durchflussmenge sind niedrigere α -Werte möglich. Messungen bei geringeren NO_x -Eingangskonzentrationen können durchgeführt werden. Ebenso kann mit höherer Frequenz eindosiert werden.
3. Die Position des *AdBlue*-Injektors kann durch die *VBand*-Schellen leicht verändert werden. Eine Erhöhung der Umsatzraten von *AdBlue* in Ammoniak, mittels längerer Verweilzeit bzw. höherer Temperatur, muss experimentell festgestellt werden.
4. Die Pumpe für die *AdBlue*-Versorgung war in der lauten Umgebung am Motor-Prüfstand kaum zu hören. Für die Überwachung von Funktion und Dichtheit ist es sinnvoll, Sensorik wie zB einen Drucksensor für den *AdBlue*-Vordruck einzubauen.

5. Die in Kapitel 3.1 beschriebene Isolierung an der Katalysator-Halterung zur Wärme-Entkoppelung der Flansche kann mit geringem Aufwand – in Material und Stärke – geändert werden. Die Isolierung ist durch die Spann-Vorrichtung an der Kontaktfläche auf Flächenpressung belastet und muss dieser standhalten. Die Verwendung von ebenen *Microtherm*-Platten bietet sich an, auch wenn diese bei der Montage kaum verformt werden können. Eine Teilung in zwei Segmente ist daher voraussichtlich erforderlich, um die Rohre zu umschließen.
6. Eine Steigerung des NO_2/NO_x -Verhältnisses bei hohen NO_x -Konzentrationen ist durch die Verwendung von reinem Sauerstoff anstelle der Druckluft in der Mischstrecke denkbar. Die verlängerte Verweilzeit wird auf diese Weise nicht auf Kosten des Ansprechverhaltens erreicht, allerdings verursacht das zusätzliche Medium mehr logistischen Aufwand.
7. Die Datenerfassung in *LabView* mit dem Chassis-Modell „*compactDAQ*“ ist nicht in jeder Situation ausreichend schnell. Für zukünftige Messungen ist die Anschaffung eines *NI* Chassis mit integriertem Rechner, wie zB des Modells „*compactRIO*“, oder die Anschaffung eines Laptops mit höherer Leistung sinnvoll.
8. Die Position des MFM wurde nicht optimal gewählt. Eine Anordnung des Messgeräts vor dem Heizer mit beinahe gleichmäßigen Temperaturbedingungen und langen Beruhigungsstrecken ist sinnvoll, aufgrund der beengten Platzverhältnisse aber nicht einfach umzusetzen.
9. Auch das Messprinzip des MFM soll überdacht werden, eine Evaluierung der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Alternativen wird empfohlen.
10. Die analoge Ansteuerung der MFC war für die Inbetriebnahme ausreichend. Die Nutzung der vorhandenen digitalen RS-485-Ports bietet den Vorteil, die Digital-Analog-Digital-Wandlung zu vermeiden und die Übersichtlichkeit im Schaltschrank zu verbessern, indem der Kabelbaum verkleinert wird.
11. Die gemessenen Druckwerte reizten den Messbereich der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Sensoren bei weitem nicht aus. Es ist zu befürworten, Sensoren mit schmalerem Messbereich einzusetzen.
12. Durch die Einbindung der Gasanalyse-Messwerte mit universeller Datenschnittstelle kann das aufwendige Vereinen von Log-Dateien mehrerer Systeme nach den Messungen vermieden werden, eine Datenauswertung ist dadurch in kürzerer Zeit möglich.
13. Für den Heizer soll eine eigene FI-Sicherung eingebaut werden, um einen allgemeinen Kurzschluss zu vermeiden.
14. Die Verwendung einer vom PC aus steuerbaren AGR-Klappe statt der per Hand einzustellenden Drosselklappe ist zu empfehlen. Mit einer Klappe für geringere Durchflussmengen ist eine exaktere Einstellung der hier angestrebten Raumgeschwindigkeit möglich.

6.4 Ausblick

Ein mehrtägiger Messbetrieb ohne erhebliche Störungen war bereits mit dem ersten Aufbau möglich. Viele der genannten Verbesserungsvorschläge aus den durchgeführten Versuchen werden für zukünftige Messungen umgesetzt. Die Testeinheit wird bereits für weitere Experimente vorbereitet. Insbesondere die *AdBlue*-Aufbereitung wird überarbeitet, indem der Heizer im Gaspfad weiter vorne positioniert wird. Die *AdBlue*-Eindosierung wird in Strömungsrichtung gleich nach dem Heizer erfolgen, wobei direkt auf ein Prallblech dosiert werden soll. Dieses Blech soll zusätzlich von außen über die Rohrwand mittels Heizbändern beheizt werden. *AdBlue* soll mit diesem Aufbau gleich nach der Eindosierstelle möglichst komplett verdampft und thermolysiert werden. Nach einer kurzen Rohrstrecke soll durch einen Gasmischer eine weitere Homogenisierung erreicht werden, bevor der Gasstrom in einem Hydrolyse-Katalysator mit integrierter Mischerstruktur geleitet wird. Auf diese Weise soll die Harnstoffaufbereitung bereits bei Temperaturen von 250 °C vor dem Katalysator abgeschlossen sein.

Das bisher für diesen Bereich eingesetzte Synthesegas wird weiterhin neben dem mobilen Katalysator-Prüfstand *MoCA* verwendet. Es ist geplant, den Messaufbau u. a. bei Großmotoren einzusetzen.

7 Literatur

- AVL (2010) *Produkt Beschreibung. AVL SESAM FTIR. Multi Component Exhaust Gas Measurement System* (3.2.2010) Graz.
- AVL (2008) *Produkt Beschreibung. Sensoren und Messfühler. APT 100 Analog-Druckmessumformer* (21.3.2008) Graz.
- Braess H-H, Seiffert U (2011) *Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*. 6. Aufl. Vieweg+Teubner, Berlin.
- Czichos H, Hennecke M (2008) *Hütte, Das Ingenieurwissen*. 33. Aufl. Springer, Berlin.
- Effert T (2006) *Molekulare Pharmakologie und Toxikologie*. Springer, Berlin.
- Endress+Hauser (10/2007) *Technische Information zur Modellreihe „Deltatop“*. https://portal.endress.com/wa001/dla/5000154/0866/000/00/TI422PDE_1007.pdf (6.5.2013) Weil am Rhein.
- Fuhrmann GF (2006) *Toxikologie für Naturwissenschaftler. Einführung in die Theoretische und Spezielle Toxikologie*. Teubner, Wiesbaden.
- Getman RB (2009) *Simulation of NO Oxidation Catalysis over Oxygen-Covered Transition Metal Surfaces*. Dissertation. University of Notre Dame, Indiana.
- Greim H, Deml E (1996) *Toxikologie. Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Mediziner*. VCH, Weinheim.
- Grote K-H, Feldhusen J (2007) *Dubbel – Taschenbuch für den Maschinenbau*. 22. Aufl. Springer, Berlin.
- Hagelüken C (2005) *Autoabgaskatalysatoren. Grundlagen – Herstellung – Entwicklung – Recycling – Ökologie*. 2. Aufl. in: *Kontakt & Studium*, Band 612. expert, 2005.
- Heck RM, Farrauto RJ (2009) *Catalytic Air Pollution Control. Commercial Technology*. 3rd Edition. Wiley, New Jersey.
- Holleman AF, Wiberg E, Wiberg N (2007) *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Aufl. Walter de Gruyter, Berlin.
- Holleman AF, Wiberg E (1951) *Lehrbuch der Chemie. Erster Teil. Anorganische Chemie*. 27. Aufl. Walter de Gruyter, Berlin.
- Housecroft CE, Constable EC (2006) *Chemistry. An Introduction to Organic, Inorganic and Physical Chemistry*. 3rd Edition. Pearson, Edinburgh.
- Immissionsschutzgesetz-Luft idF IG-L BGBl. I 1997/115.
- Joyner R, Stockenhuber M (1999) *Preparation, Characterization, and Performance of Fe-ZSM-5 Catalysts* in: *Journal of Physical Chemistry B*, 103, S.5963-5976.
- Klee P, Gebhardt W (1998) *Die hochauflösende Messung von Abgasmassenstrom und Temperatur mittels Ultraschall*. in: *MTZ*. 59, 3, S.188-194.
- Kleemann PM (1999) *Beschichtung von Cordierit-Wabenkörpern für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden*. Dissertation. Eidgenössische technische Hochschule. Zürich.
- Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2008) *Amtsblatt der Europäischen Union. Verordnung (EG) Nr. 692/2008*.

- Kröcher O (2007) *New challenges for urea-SCR systems: From vanadia-based to zeolite-based SCR-catalysts*. Vortrag bei: 1st Conference: MinNO_x Emissions Through Exhaust Aftertreatment. 1.-2.2.2007 Berlin.
- Leister (11/2011) *Gesamtkatalog. Process Heat. Version 2.0* http://www.leister.com/uploads/pdf/de/Process-Heat-General-Catalog-108534_GER.pdf (6.5.2013) Aachen.
- Merker GP, Schwarz C, Teichmann R (2012) *Grundlagen Verbrennungsmotoren. Funktionsweise, Simulation, Messtechnik*. 6. Aufl. Vieweg+Teubner, Berlin.
- Meyer RJ, Pietsch E (1936) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Stickstoff*. 8. Aufl. Verlag Chemie, Berlin.
- Mollenhauer K, Tschöke K (2007) *Handbuch Dieselmotoren*. 3. Aufl. Springer, Berlin.
- Österreichische Akademie der Wissenschaften (1998) *Stickstoffoxide in der Atmosphäre. Luftqualitätskriterien NO₂. Wirkungen auf den Menschen*. Neubearbeitung Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Wien.
- Pischinger R, Klell M, Sams T (2009) *Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine*. 3. Aufl. in: List H *Der Fahrzeugantrieb*. Springer, Wien.
- Qi G, Wang Y, Yang RT (2008) *Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over ZSM-5 Based Catalysts for Diesel Engine Applications* in: *Catalysis Letters* 121, 1-2, S.111-117.
- Reichl FX (2002) *Taschenatlas der Toxikologie. Substanzen, Wirkungen, Umwelt*. 2. Aufl. Thieme, Stuttgart.
- Riedel E (2010) *Allgemeine und Anorganische Chemie* 10. Aufl. Walter de Gruyter, Berlin.
- Schön H (2005) *Handbuch der Reinsten Gase*. Springer, Berlin.
- Sierra (09/2012) Technical datasheet Rev. C3 zur Modellreihe „SteelMass™ 640S“. http://www.sierrainstruments.com/userfiles/file/datasheets/640s_Datasheet.pdf (6.5.2013) Monterey.
- Stoof S, Riedel E (2012) *Direkte Abgasvolumenstrom-Messung mit Ultraschall bis 600 °C*. in: *MTZ*. 73, 9, S.686-691.
- Streuli C, Averell P (1970) *The Analytical Chemistry of Nitrogen and its Compounds*. Part II. in: *Chemical Analysis*. Volume 28. Wiley-Interscience, New York.
- Sullivan JA, Cunningham J, Morris MA, Keneavey K (1995) *Conditions in which Cu-ZSM-5 outperforms supported vanadia catalysts in SCR of NO_x by NH₃* in: *Elsevier Applied Catalysis B: Environmental* 7 S.137-151.
- VDI eV (2010) *VDI Heat Atlas*. 2nd Edition. Springer, Berlin.
- WHO World Health Organization (2006) *WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*. Global update 2005. http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf (6.5.2013) Genf.
- Yokogawa (9/2012) *Produkt Spezifikation. RotaMASS 3 Serie. Coriolis Massedurchfluss- und Dichtemesser*. 15. Ausgabe http://www.yokogawa.com/de/fld/durchfluss/coriolis/de_dokumente/RCCx3-GS01R04B04-00D15.pdf (6.5.2013) Wehr.
- Yokogawa (4/2004) *Produkt Spezifikation. US 300 FM. Stationärer Ultraschall-Durchflussmesser*. 3. Ausgabe http://www.yokogawa.com/de/fld/durchfluss/ultraschall/de_dokumente/US300FM-GS01G05B03-01D-E03.pdf (6.5.2013) Wehr.