

FORSCHUNGSBERICHTSBLATT

Projektnummer/ Förderkennzeichen:	PEF 3 97 002
Vorhaben:	Verfahrenstechnische Optimierung eines Ammoniak-Generators zur Bereitstellung von NH₃ für die katalysierte Stickoxid-Minderung in Diesel- Motorabgasen
Projektleiter:	W. Weisweiler
Institution:	Universität Karlsruhe, Institut für Chemische Technik
Förderzeitraum:	1.8.1997 – 28.2.1999
Förderbetrag:	106.000,-- DM

Was war Anlass und Ziel für die Förderung?

Wegen des vergleichsweise hohen Sauerstoffgehalts ist das Potential der im dieselmotorischen Abgas vorhandenen reduzierenden Komponenten (CO, HC) zu gering, um die darin enthaltenen Stickoxide auf ähnlich elegante Art wie beim Dreiwegekatalysator des Ottomotors zu reduzieren. Das bislang aussichtsreichste Verfahren, das sich bei Kraftwerken bereits bewährt hat, stellt die selektive katalytische Reduktion (SCR) dar. Dabei wird Ammoniak als Reduktionsmittel in den Abgasstrom gebracht, um die unerwünschten Stickoxide unter Bildung von N₂ und H₂O umzusetzen. Aufgrund sicherheitstechnischer Bedenken ist die Mitführung von Ammoniakgas im Fahrzeug zu vermeiden. Eine Alternative, das Ammoniak im Fahrzeug aus wässriger Harnstofflösung zu gewinnen, bereitet Probleme hinsichtlich Dosierung, Nebenprodukten und Wintertauglichkeit. Zum Zwecke der Ammoniakherzeugung "on board" wurden in einem vorangegangenen Vorhaben (PEF 3 96 001) Feststoffe, die von ihrer Handhabbarkeit und Toxizität als unbedenklich einzustufen sind, auf ihre Fähigkeit untersucht, Ammoniak-Gas thermolytisch freizusetzen. Dabei erwies sich Ammoniumcarbamat als besonders geeignet, da sich diese Substanz bereits bei Temperaturen unter 100 GradC rückstandsfrei und ausschließlich in die Produkte NH₃ und CO₂ umsetzt.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens soll die Adaption des Ammoniak-Generators an eine bestehende Labor-SCR-Anlage durchgeführt werden. Anhand eines geeigneten SCR-Katalysatorsystems sollen Aktivitätsmessungen bezüglich der NO_x-Konversion vorgenommen, wobei als Reduktionsmittel einerseits reines Ammoniak-Gas und andererseits das NH₃-abspaltende Ammoniumcarbamat eingesetzt wird.

Kurzbeschreibung der Forschungsergebnisse

Es konnte gezeigt werden, daß sich Ammoniak ohne Nachteile durch Ammoniumcarbamat substituieren läßt. Hinsichtlich einer möglichen Befüllung des Generators mit Ammoniumcarbamat durch die direkte Synthese aus den Gasen NH₃ und CO₂ wurden bislang grundlagenorientierte Experimente durchgeführt. Hierbei wurden formalkinetische und thermodynamische Daten bezüglich der Bildungsreaktion erhalten. Demnach stellt die Ammoniumcarbamat-Bildung eine exotherme Reaktion von formal dritter Ordnung mit einer negativen Aktivierungsenergie dar. Weiterhin wurde der Wärmeübergang vom Heizmedium auf das Ammoniumcarbamat sowie die zur Bereitstellung ausreichender Mengen an NH₃ benötigte Wärmeleistung ermittelt. Anhand der Ergebnisse wird

deutlich, daß der Einsatz des Ammoniumcarbamats in Pulverform einer Befüllung mit Prills oder Pellets vorzuziehen ist

Wissenschaftliche bzw. technologische Fortschritte durch das Vorhaben

Unter den Verfahren zur Minderung der Stickstoffoxid-Emission im dieselmotorischen Abgas wird dem SCR-Verfahren das größte Potential eingeräumt. Die Anwendung des Verfahrens im Kfz-Bereich ist jedoch an die Bedingung geknüpft, das klassische Reduktionsmittel NH_3 durch toxisch unbedenkliche Substanzen zu ersetzen. Die hier erzielten Ergebnisse zeigen, daß die vollständige Umsetzung von Ammoniumcarbamat in NH_3 und CO_2 prinzipiell zur Bereitstellung des geforderten Reduktionsmittels führt.

Die praktische Umsetzung dieses Systems am Fahrzeug hat die Firma HJS-Fahrzeugtechnik GmbH/Menden übernommen. Die Felderprobung wird an einem Mercedes-Benz-Stadtbus der Paderborner Verkehrsbetriebe durchgeführt. Mit einem geeigneten SCR-Beschichtungskatalysator (400 Zellen/inch²) auf der Basis von TiO_2 (Anatas)-getragendem V_2O_5 und dem Ammoniak-Generator als Reduktionsmittel-Quelle konnten bislang rund 75 % der Stickstoffoxide beseitigt werden. Dabei werden beim Test-Bus etwa 6 kg Ammoniumcarbamat auf 1000 km Fahrstrecke verbraucht. Ein Diesel-Pkw könnte mit dieser Menge rund 10000 bis 15000 km zurücklegen mit dem Vorteil, daß eine Nachfüllung mit dem Zeitraum eines Ölwechsel-Intervalls in etwa korrespondiert.

Bewertung

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht. Der Ammoniak-Generator stellt eine ernstzunehmende Alternative zur Reduktionsmittelerzeugung für die Emissionsminderung von Stickstoffoxiden nach dem NH_3 -SCR-Verfahren dar.

Empfehlung für die Umsetzung/Praxis

Aus den Forschungsergebnissen folgt, dass neben dem bereits bekannten Verfahren der Ammoniakgewinnung aus Harnstofflösungen („Harnstoff-SCR“) die thermolytische Zersetzung von Ammoniumcarbamat die bei der Harnstoff-Spaltung möglicherweise auftretenden Probleme vermeiden kann. Neben den verfahrenstechnischen Schwierigkeiten einer kontrollierten Dosierung von wäßrigen Harnstofflösungen in Aerosolform ist als Nachteil bei der NH_3 -Gewinnung auf diesem Wege die mögliche Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wie beispielsweise Isocyanensäure (HNCO) zu nennen. Darüber hinaus steht dem Einsatz wäßriger Harnstofflösungen deren ungünstiger Gefrierpunkt entgegen. Der eutektische Punkt einer Harnstoff/Wasser-Mischung liegt nämlich bei rund $-11,5\text{ °C}$ bzw. mit Zusätzen von Ammoniumformiat (oder Methanol) bei -22 °C , was nicht den Anforderungen an die Wintertauglichkeit eines Betriebsstoffes im Kfz entspricht.

Ist das Ergebnis für eine Veröffentlichung vorgesehen/geeignet?

Abschlussbericht wird als Bericht: FZKA-BWPLUS 23 veröffentlicht.

Weitere vorgesehene Schritte

keine