

Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer, Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Markus Dietrich

Anwendung der hochfrequenz- gestützten Zustandsdiagnose zur Überwachung und Regelung von SCR-Katalysatoren

Band 23



**UNIVERSITÄT
BAYREUTH**

Anwendung der hochfrequenzgestützten Zustandsdiagnose zur Überwachung und Regelung von SCR-Katalysatoren

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Markus Dietrich

aus

München

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2017

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2017

Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Band 23

Markus Dietrich

**Anwendung der hochfrequenzgestützten
Zustandsdiagnose zur Überwachung und Regelung
von SCR-Katalysatoren**

Shaker Verlag
Aachen 2018

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2017

Copyright Shaker Verlag 2018

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5782-9

ISSN 1862-9466

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Derzeit sind die von Dieselmotoren ausgestoßenen Stickoxide in aller Munde. Mit dem sog. SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction) können die Emissionen von Stickoxiden (NO_x) aus mager betriebenen Verbrennungsmotoren verringert werden. In NH_3 -SCR-Systemen wird eine Harnstoff-Wasser-Lösung in den Abgasstrang eingespritzt. Daraus bildet sich Ammoniak (NH_3), der als selektives Reduktionsmittel für die Stickoxide dient. Damit die SCR-Reaktion stattfinden kann, muss zunächst NH_3 im SCR-Katalysator eingespeichert werden. Der NO_x -Umsatz hängt stark von dieser NH_3 -Beladung ab. Derzeit erfolgt die Regelung von NH_3 -SCR-Systemen modellbasiert. Unter Zuhilfenahme von Daten eines NO_x -Sensors, der bekannten Menge an zudosiertem NH_3 und weiteren Motorbetriebsdaten werden komplexe Modelle aufgestellt, die während des Betriebs die Masse an gespeichertem NH_3 berechnen und damit die weitere Zudosierung der Harnstoff-Wasser-Lösung regeln.

In den letzten Jahren hat sich eine neue Forschungsrichtung etabliert. Dabei wird der Katalysatorzustand, das ist beim NH_3 -SCR-Katalysator der NH_3 -Beladungszustand, direkt bestimmt, indem hochfrequenzgestützt die elektrischen Eigenschaften der Katalysatorbeschichtungen an sich während des Betriebs gemessen werden.

In der Vorgängerarbeit von Rauch (Bd. 20 dieser Reihe) wurde bereits physikochemisch mechanistisch untersucht, wie sich eingespeicherter NH_3 auf das mit dem Hochfrequenzverfahren erhaltene Signalmerkmal „Resonanzfrequenz“ auswirkt.

Die hier vorliegende Arbeit hatte nun das Ziel, an verschiedenen Zeolithen, wie sie derzeit im Automobil eingesetzt werden, ein hochfrequenzbasiertes Verfahren aufzubauen und ein System zur Überwachung und zur Regelung von zeolithbasierten SCR-Katalysatoren direkt am Motorprüfstand für den transienten Betrieb darzustellen. Dabei waren sowohl Einflüsse der Temperatur als auch von Wasser und anderen Abgaskomponenten zu berücksichtigen. Weiterhin wurden verbesserte Beladungsstrategien gefunden, die es mit Hilfe der In-situ-Beladungsmessung ermöglichen, einen optimalen Umsatz bei geringstem NH_3 -Schlupf darzustellen.

Bayreuth im Januar 2018

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung und Anwendung eines hochfrequenzbasierten Messverfahrens zur NH_3 -Beladungserkennung auf SCR-Katalysatoren. Die möglichst genaue Kenntnis des Beladungsgrades ist die entscheidende Regelgröße für einen optimalen Betrieb dieser Systeme, da nur so das Erreichen der hohen geforderten Umsatzraten zur Reduktion von Stickoxiden ohne das Durchbrechen von Ammoniak (NH_3) möglich ist. Aktuell erfolgt dies ausschließlich indirekt über Beladungsmodelle auf Basis von Gassensorensignalen.

Aufbauend auf Vorarbeiten wird dieses Verfahren zu einer direkten Beladungserkennung weitergehend untersucht. Hierzu wird die metallische Ummantelung des Katalysators als Hohlraumresonator verwendet und es werden über Stiftkoppler hochfrequente elektromagnetische Wellen in den Resonator eingekoppelt. Durch konstruktive Überlagerung bei bestimmten Frequenzen bilden sich so Resonanzen aus, deren Eigenschaften mit den Materialeigenschaften der Resonatorfüllung korrelieren. Da die NH_3 -Anlagerung auf der Katalysatoroberfläche eine Änderung deren Permittivität und Leitfähigkeit hervorruft, können die Resonanzeigenschaften als direkte Messgröße der Beladung verwendet werden.

Dazu wurde im ersten Schritt eine Vielzahl unterschiedlicher, aktueller SCR-Katalysatoren auf Basis von Zeolithen unter Beaufschlagung mit synthetischem Abgas untersucht. Dadurch konnte die Funktionalität des Messverfahrens für alle betrachteten Katalysatoren erfolgreich nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden der Einfluss der zugeführten NH_3 -Konzentration und möglicher NH_3 -Oxidation sowie auftretende Effekte durch die Anwesenheit von reduzierenden Abgasbestandteilen untersucht. Durch simulationsgestützte Bestimmung der Materialparameter der untersuchten Katalysatoren wurde ihr Materialverhalten verglichen. Auf dieser Datenbasis konnte erfolgreich eine theoretische Abschätzung der effektiven Permittivität der Katalysatorproben in Abhängigkeit ihres Feststoffanteils bestätigt werden. Alle weiteren Untersuchungen dieser Arbeit beschränken sich auf die Betrachtung von drei aktuellen und zukunftsrelevanten Katalysatoren, die jeweils im neuen sowie in einem gealterten Zustand vorlagen. Diese wurden an der Synthese-

gasanlage ausführlich reaktionschemisch sowie bezüglich ihres Hochfrequenzeigenschaften und der erwarteten Signale, das heißt Resonanzfrequenz und Resonatorverluste, charakterisiert.

Im darauffolgenden Schritt wurden erste Versuche am Motorprüfstand unter der Verwendung von Harnstoffwasserlösung (HWL) anstelle von gasförmigem NH_3 unter stationären Bedingungen durchgeführt. Im Rahmen dieser Studie konnte eine gleichbleibende HF-Signalantwort auf NH_3 -Einspeicherung auch unter anwendungsnahen Bedingungen bestätigt werden. Dabei lag ebenfalls eine lineare Korrelation zwischen den HF-Messsignalen und der NH_3 -Beladung vor. Mit einer automatischen Regelung des HWL-Injektors auf einen über das HF-Signal bestimmten NH_3 -Füllstand wurde der Einfluss der NH_3 -Beladung auf das Katalysatorverhalten eingehend untersucht. So konnten Zielbeladungskurven mit minimaler NH_3 -Beladung bei maximalem NO_x -Umsatz für alle Katalysatoren ermittelt werden. Auf Basis der stationären Versuche wurden temperaturabhängige Kalibrierfunktionen des HF-Systems bestimmt. Dabei zeigte sich bei allen Katalysatoren eine lineare Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit auf NH_3 . Ebenso wurde der Einfluss von Feuchteschwankungen im Abgas sowie von Kaltstartwasser ausführlich betrachtet.

Auf Basis der erstellten Kalibrierungen erfolgten transiente Regelungsversuche mit unterschiedlichen Beladungsansätzen. Hierfür wurde ein eigener Testzyklus mit bewusst besonders schwierig gewählten Anforderungen erstellt. Dieser verwendet ausschließlich hohe Motorlasten, die ebenso vergleichsweise hohe NO_x -Emissionen bei hohen Raumgeschwindigkeiten verursachen. Es wurde demonstriert, dass die zuvor ermittelten Zielbeladungskurven auch unter diesen Bedingungen die höchsten NO_x -Umsätze ohne NH_3 -Schlupf ermöglichen und der Katalysator so ideal betrieben werden kann. Dabei wurden für alle Katalysatoren im neuen Zustand hohe NO_x -Umsätze von ca. 95 % innerhalb des gesamten Zyklus erreicht. Bei Verwendung von üblichen Testbedingungen sind weitaus bessere Ergebnisse zu erwarten. Zusätzlich wurde ein Ansatz zur Verminderung von Messungenauigkeiten präsentiert, der eine Verbesserung der Kalibrierfunktionen durch Einbeziehung der aktuellen Abgasfeuchte über das Lambdasignal vorsieht.

Abschließend wird ein Modellansatz vorgestellt, der die chemischen Vorgänge im Katalysator abbildet und eine räumliche NH_3 -Einspeicherung auf dem Katalysator berechnet. Diese wird mit einer lokalen Änderung der dielektrischen Materialparameter verknüpft. Damit werden dann die daraus resultierenden Änderungen der Hochfrequenzsignale über ein separates Hochfrequenzmodell ermittelt. Nach einer Anpassung an der Synthesegasanlage konnte eine gute Übereinstimmung mit weiteren Messungen erreicht werden. Die versuchte Übertragung auf Messungen am Motorprüfstand zeigte erste Erfolge, hierzu sind aber weitere Modellanpassungen notwendig.

Summary

The present thesis focuses on the development and the application of the radio-frequency-based (RF) catalyst state determination for ammonia (NH_3) SCR catalysts. For SCR system control, the precise knowledge of the current NH_3 loading is crucial to meet the upcoming emission limits, by achieving the required high NO_x conversion rates and avoiding NH_3 slip. In current approaches, a fully model-based control approximates the NH_3 storage relying on gas sensor signals. A direct measure of the NH_3 loading is not available in serial application.

Based on previous research, this work aims to further develop the RF state determination with respect to an application on the road. In this technique, the metal catalyst canning represents a hollow dielectric cavity resonator. By insertion of probe feeds, electromagnetic waves are coupled into the cavity and resonances can be excited at specific frequencies. Their resonance parameters are directly connected to the dielectric properties of the resonator filling. Since the adsorption of NH_3 on the catalyst surface leads to a change of the dielectric properties of the catalyst, the RF-signals are a direct measure of the NH_3 loading.

As a first step, several different zeolite-based SCR catalysts were investigated on a synthetic gas test bench to prove the ability of the RF state determination for different types of SCR catalysts. Within this study, all observed catalysts offered the same measurable effects and proved the basic functionality of the RF approach. Additionally, the influence of the NH_3 feed gas concentration, NH_3 oxidation and effects related to the presence of rich exhaust gas components to the RF signals were investigated. By using a simulation-based approach, the effective material properties of the observed samples were determined from the data of the experimental runs. Based on these results, a theoretical approximation to estimate the effective permittivity of the samples was confirmed. All further investigations of this work were focusing on three types of current and future relevant catalysts systems, all in a new and an aged state. These samples were characterized chemically and related to their RF-response on the gas test bench.

Within the next step, first experiments were performed in application size on the engine test bench under stationary conditions by using aqueous urea solution instead gaseous

NH₃. These measurements confirmed the same linear RF signal response to NH₃ loading for urea solution as for gaseous NH₃. By using the RF signals for direct storage control, the influence of the NH₃ loading degree to the catalyst performance was investigated. Therefore, the ideal loading curves, with minimal NH₃ storage and highest NO_x conversion were determined. Based on all stationary experiments, temperature dependent calibration functions were developed for each catalyst. It is noteworthy, that the observed RF sensitivities for all catalysts and aging states showed a similar dependency to the catalyst temperature. The influence of changing exhaust gas humidity and cold start water was also under investigation.

Based on the developed calibration functions, first transient RF-controlled experimental runs with different NH₃ target loadings were performed. Therefore, a special test cycle was developed with deliberately challenging conditions, by only using high engine loads resulting in also high raw NO_x emissions and space velocity. The usage of the under stationary conditions determined ideal storage curves achieved the highest NO_x conversion without NH₃ slip within the test cycle. This proved the ability of the RF system to operate SCR catalysts at their optimal point, even under transient conditions. The new catalyst samples achieved high NO_x conversion rates of 95 % inside the test cycle. Under normal driving conditions, an even higher conversion can be expected. Additionally, an approach to reduce observed measurement uncertainties by including the exhaust humidity, mirrored by the lambda signal, into the RF system calibration was presented.

Finally, a combined model to describe a full RF-SCR system was developed. Therefore, the chemical reactions inside the catalyst and the resulting NH₃ storage are simulated. The latter is connected to the change of the dielectric properties. With the resulting spatially resolved material properties of the catalyst, the RF signals are calculated. The model was adjusted on gas test bench data and successfully applied on further measurements with changing conditions. The transfer of the adjusted model to engine test data showed first success, but requires further model parameter adjustments.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Summary	iii
Inhaltsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 NH ₃ -SCR-Abgasnachbehandlung	3
2.1.1 Reaktionen und Grundlegendes	3
2.1.2 SCR-Katalysatormaterialien	5
2.2 Hochfrequenzgestütztes Messverfahren	7
2.3 Stand der Technik	10
2.3.1 Abgasnachbehandlungssysteme für Dieselmotoren	10
2.3.2 Harnstoffdosierung und NH ₃ -Durchmischung	14
2.3.3 Regelung eines SCR-Systems	16
2.3.4 Hochfrequenzgestützte Zustandsdiagnose in der Abgasnachbehandlung	17
3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	19
4 Experimentelle Methoden	21
4.1 Untersuchte SCR-Katalysatoren	21
4.2 Hochfrequenzgestütztes Messverfahren und Datenanalyse	24
4.3 Synthesegasprüfstand	26
4.4 Motorprüfstand	28
4.5 Regelungssystem zur Harnstoffdosierung	30
4.6 Finite-Elemente-Modellierung	32
4.6.1 Hohlraumresonatoren	32
4.6.2 Modellbasierte Permittivitätsbestimmung aus Messdaten	34
5 Studie zur Eignung aktueller SCR-Katalysatoren am Synthesegasprüfstand	37
5.1 Grundlegende Betrachtung von Einflussgrößen auf die NH ₃ -Beladungserkennung	37
5.1.1 NH ₃ -Konzentration und Temperatur	37
5.1.2 NH ₃ -Oxidation bei metallkationenausgetauschten Zeolithen	42
5.1.3 Einfluss von Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Kohlenmonoxid	47

5.1.4 Vergleich der Materialeffekte und Ansatz zur Permittivitätsabschätzung	50
5.2 Charakterisierung neuer und gealterter Serien- und Forschungskatalysatoren	61
5.2.1 Testverfahren	61
5.2.2 Chemische Charakterisierung	65
5.2.3 Hochfrequenzsignal und Feuchteeinfluss	72
5.3 Zusammenfassende Betrachtung der Eignungsstudie	77
6 Untersuchungen am Motorprüfstand unter stationären Bedingungen	79
6.1 Beobachtungen am HF-geregeltem SCR-System	79
6.1.1 Funktionstest und Einfluss der Harnstoffdosierrate	79
6.1.2 Stöchiometrische Harnstoffdosierung	82
6.1.3 Einfluss der NH ₃ -Beladung auf den Katalysatorumsatz	83
6.1.4 Temperaturabhängigkeit des Hochfrequenzsignals	89
6.1.5 Abgasfeuchte und Kaltstartwasser	90
6.2 Vergleichende Diskussion des Hochfrequenzsignals und von Alterungseffekten	94
6.2.1 Temperaturabhängigkeit des HF-Signals auf NH ₃ -freie Katalysatoren und dessen NH ₃ -Empfindlichkeit	94
6.2.2 NH ₃ -Speicherfähigkeit, NO _x -Umsatz und Zielkurve für transienten Betrieb	98
6.2.3 Kaltstartverhalten	101
6.3 Zusammenfassende Betrachtung der stationären Motorversuche	107
7 Transiente Versuche am Motorprüfstand mit automatischer HF-geregelter Harnstoffdosierung	109
7.1 Transienter Testzyklus	109
7.2 Einfluss der NH ₃ -Zielbeladung auf den NO _x -Umsatz	112
7.2.1 Analyseverfahren	112
7.2.2 Anwendung verschiedener Ansätze der NH ₃ -Zielbeladung	116
7.2.3 Vergleich des Umsatzverhaltens von neuen und gealterten Katalysatorsystemen	120
7.3 Betrachtung von Quereinflüssen auf das HF-Signal und Ansatz zur HF-Signalkorrektur	125
7.4 Zusammenfassende Betrachtung der transienten Versuche am Motorprüfstand	129
8 Modellierung des SCR-Katalysatorsystems	131
8.1 Aufbau des chemischen Modells	131
8.2 Anpassung der Modellparameter an Synthesegasmessungen	134
8.3 Übertragung des Modells auf Motorprüfstandsversuche	141
9 Zusammenfassung und Ausblick	145
Anhang	151
A Kalibrierfunktionen des HF-Systems am Motorprüfstand	151

Abkürzungen und Symbole	155
Literaturverzeichnis	159
Verzeichnis eigener Publikationen	173
Danksagung	177
Lebenslauf	179