

Zeitschrift: Schweizer Ingenieur und Architekt
Herausgeber: Verlags-AG der akademischen technischen Vereine
Band: 109 (1991)
Heft: 9

Artikel: Stickoxidminimierung bei Dieselmotoren: SCR und Harnstoff als Reduktionsmittel bei stationären Anlagen
Autor: Koebel, Manfred / Elsener, Martin / Eicher, Hanspeter
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-85900>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 24.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Stickoxidminimierung bei Dieselmotoren

SCR und Harnstoff als Reduktionsmittel bei stationären Anlagen

Im Rahmen eines vom Bundesamt für Energiewirtschaft finanzierten Projektes wird der Einsatz von Harnstoff anstelle von Ammoniak für die selektive katalytische Entstickung von Abgasen in Dieselmotoren untersucht. Das Harnstoffverfahren hat gegenüber Ammoniak vor allem den Vorteil des wesentlich geringeren Gefährdungspotentials und der verbesserten Preiswürdigkeit. Zurzeit wird die Eindüsung von wässrigen Harnstofflösungen im Dauerbetrieb untersucht und optimiert sowie die Eignung verschiedener Katalysatoren für die Entstickung mit Harnstoff getestet. Ferner kommt Harnstoff auch potentielle Bedeutung bei der Entstickung von Gasturbinen, Magermotoren und allenfalls grossen Feuerungsanlagen zu.

Einleitung

Die Bedeutung von Stationärmotoren zum Antrieb von Blockheizkraftwerken (BHKW) und Wärmepumpen hat

VON MANFRED KOEBEL UND
MARTIN ELSENER,
WÜRENLINGEN, UND
HANS PETER EICHER,
LIESTAL

in den letzten Jahren stark zugenommen, da sich mit derartigen Anlagen grosse Anteile von Primärenergie einsparen lassen. Schon früh wurde allerdings die damit verbundene Problematik eines erhöhten Schadstoffausstosses erkannt. Die Schadstoffemissionen «konventioneller» Gas- und Dieselmotoren (d.h. solcher ohne spezielle Abgasreinigungsmassnahmen) wurden bereits in den Jahren 1984/85 gemessen [1], [2]. Bild 1 gibt einen Überblick über die Emissionsfaktoren derartiger Motoren im Vergleich mit Öl- und Gaskesseln. Dabei zeigen sich insbesondere die sehr hohen Stickoxidemissionen der Gas- und Dieselmotoren; bei Dieselmotoren fallen auch die erheblichen Russmissionen ins Gewicht.

Für den Gasmotor, der nach dem Ottoverfahren arbeitet, konnte die Abgasproblematik bereits in der zweiten Hälfte der achtziger Jahre befriedigend gelöst werden. Zum einen wurden Motoren mit $\lambda = 1$ -Betrieb und Dreiwegekatalysator entwickelt, welche bei korrekt eingehaltener Luftzahl hervorragende Emissionswerte, speziell auch bezüglich Stickoxiden, erreichen [3]. Daneben entstanden aber auch aufgeladene Magermotoren, deren Stickoxidemissionen aus der Sicht der Luftreinhalteverordnung annehmbar, wenn auch deutlich höher sind.

Wesentlich schwieriger lösbar erweist sich die Abgasproblematik des Dieselmotors; wegen des deutlichen Luftüberschusses im gesamten Betriebsbereich kommt für die Stickoxidminderung nur ein selektives Reduktionsverfahren in Frage [4], [5]. Anlagen mit einem stationären Dieselmotor und dem bekannten SCR-Verfahren (selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak) wurden zwar gebaut [6], weisen aber im Vergleich zu Gasmotoren mit Dreiwegekatalysator hohe spezifische Investitionskosten auf. Ein grosses Problem stellt auch die Ammoniaklagerung dar, welche zusätzliche und aufwendige Sicherheitsmassnahmen bedingt.

Im folgenden wird über Versuche mit einem SCR-Verfahren an einer Pilotanlage berichtet, bei dem Harnstofflösung anstelle von Ammoniak verwendet wird. Es handelt sich um ein gemeinsames Projekt zwischen dem Paul Scherrer Institut (PSI) und der Eicher & Pauli AG, welches vom Bundesamt für Energiewirtschaft gefördert wird. Dabei befasst sich das PSI hauptsächlich mit den Grundlagen, der Analysetechnik und den Laborversuchen, während für den Aufbau und den Betrieb der Pilotanlage die Eicher & Pauli AG verantwortlich ist.

Vorarbeiten

Cyanursäure als Reduktionsmittel

Die ursprünglichen Absichten des Projekts zielten auf die Verwendung von Cyanursäure als selektivem Reduktionsmittel für Stickoxide, wie es von Perry und Siebers in [7] beschrieben wurde. Gemäss diesen Arbeiten ermöglicht die Verwendung von Isocyanursäure (dem Monomeren der Cyanursäure) die

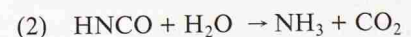
Stickoxidreduktion direkt in homogener Gasphasenreaktion (d.h. ohne Verwendung eines Katalysators) bereits bei Temperaturen ab 360 °C. Indessen haben spätere Arbeiten bei Sandia [8], [9] gezeigt, dass bei den ursprünglichen Arbeiten katalytische Effekte mitgespielt haben: Durch die Verwendung eines mit Stahlkugeln gefüllten Stahlreaktors wurde nicht die Reaktionsgeschwindigkeit der homogenen Gasphasenreaktion, sondern der heterogenen Oberflächenreaktion ermittelt. Nach den neueren Arbeiten sind für die homogene Gasphasenreaktion Reaktionstemperaturen von 850–1000 °C erforderlich. Diese Temperaturen sind für die Entstickung von Dieselabgasen zu hoch; ausserdem werden grosse Mengen an Lachgas (N_2O) gebildet. Aus diesen Gründen wurde die ursprüngliche Projektidee revidiert und nunmehr die selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff verfolgt.

Harnstoff anstelle von Cyanursäure

Offensichtlich wird der Einsatz von Harnstoff zur Entstickung von Dieselabgasen in den letzten zwei Jahren weltweit auch von anderen Gruppen untersucht; so z.B. von Held, König und Puppe [10] oder von Seto und Yokoyama [11]. Dabei steht im allgemeinen die Entstickung mobiler Dieselmotoren im Vordergrund. Bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff entsteht primär je ein Molekül Ammoniak und ein Molekül Isocyanursäure:



Ein Teil der entstandenen Isocyanursäure HNCO kann dann je nach Reaktionsbedingungen mit Wasser weiter reagieren, wobei ein zweites Ammoniakmolekül und Kohlendioxid entsteht:



Isocyanursäure ist eine sehr reaktive Verbindung; daher muss prinzipiell mit der Bildung höhermolekularer Produkte wie Biuret, Melamin und Cyanursäure gerechnet werden. Andererseits wird die Chemie der selektiven katalytischen Stickoxidreduktion kaum grundlegend neue Reaktionen aufweisen, da bei der Pyrolyse/Hydrolyse von Harnstoff hauptsächlich Ammoniak und Isocyanursäure entstehen. Vielmehr erwartet man bei SCR mit Harnstoff sowohl die bekannten SCR-Reaktionen des Ammoniaks wie auch die von Perry und Siebers beschriebenen Reaktionen von Isocyanursäure mit den Stickoxiden NO/NO_2 .

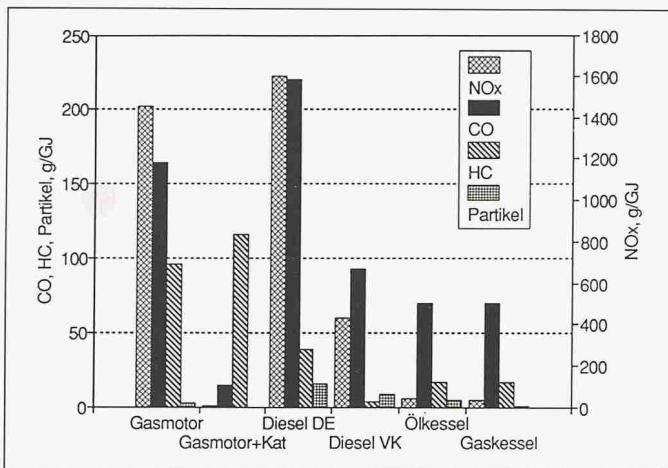


Bild 1. Emissionen stationärer Gas- und Dieselmotoren im Vergleich mit konventionellen Heizkesseln in g/GJ Kraftstoff. DE = direkte Einspritzung, VK = Vorkammermotor, Kat = Dreiegekatalsator

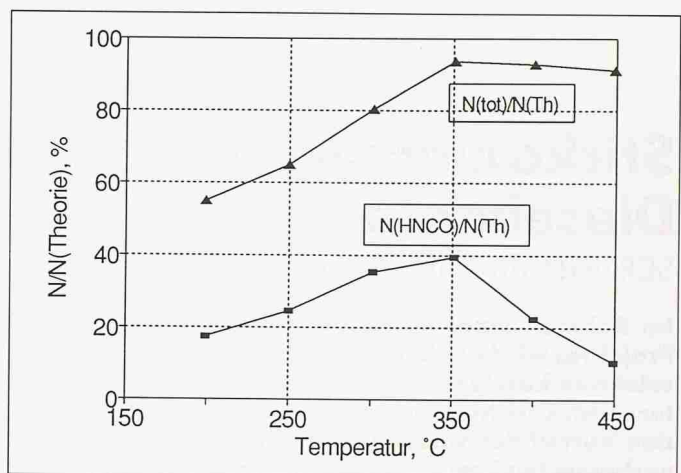


Bild 2. Harnstoffpyrolyse in Funktion der Temperatur

Analytik

Die Bestimmung der Abgaszusammensetzung war eine der Grundvoraussetzungen für die erfolgreiche Durchführung des Projektes. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Methoden erfolgt in [12]. Im folgenden wird eine kurze Beschreibung der wichtigsten verwendeten Verfahren gegeben.

Die Bestimmung der üblichen Abgasbestandteile Sauerstoff O_2 , Kohlendioxid CO_2 , Kohlenmonoxid CO und Stickoxiden NO/NO_2 erfolgte mit folgenden Standardgeräten:

Hauptschadstoffe

O_2 : Helios Paramagnetismus

CO_2 : Leybold-Heraeus Binos (NDIR)

CO : Leybold-Heraeus Binos (BDIR)

NO/NO_2 : Tecan CLD 502 (Chemilumineszenz). Es wird damit nur NO gemessen, da der NO_2 -Konverter auch andere Stickstoffverbindungen teilweise in NO umwandelt. Eine gelegentliche NO_2 -Bestimmung mit Dräger-Röhrchen ergab in der Regel vernachlässigbare Konzentrationen.

Die Messgasaufbereitung erfolgt über ein Gerät, welches zwei umschaltbare Eingangsventile (Messstelle vor/nach Katalysator), eine beheizte Membranpumpe, einen Staubfilter und einen Peltier-Gaskühler enthält. Zum sicheren Schutz der Messgeräte vor Ammoniumsalzen (insbesondere Ammoniumnitrat) wurde zusätzlich in jede Probeentnahmeleitung eine Waschflasche mit verdünnter Phosphorsäure und eine Sicherheitswaschflasche geschaltet. Da nur NO gemessen wird, kann auf eine Beheizung der Messgasleitungen verzichtet werden; hierfür wurden unbeheizte PVDF-Leitungen verwendet.

Schadstoffe aus Nebenreaktionen

Um mögliche Nebenreaktionsprodukte der eigentlichen Entstickungsreaktion

zu erfassen, wurde eine umfangreiche Analytik entwickelt mit Nachweisgrenzen in der Größenordnung von 1 ppm. Sie dient der Erfassung von Ammoniak NH_3 , Isocyanensäure $HNCO$, Blausäure HCN und Lachgas N_2O und basiert auf folgenden Methoden:

NH_3 : Absorption eines gemessenen Probegasvolumens in Wasser, darin nach Alkalisierung mit Natronlauge Ammoniakbestimmung mit gassensitiver Ammoniak-elektrode.

$HNCO$: Gleiche Probeentnahme wie bei Ammoniak. Ein Teil der Absorptionslösung wird mit Salzsäure versetzt und damit die Isocyanensäure zu Ammoniak und Kohlensäure hydrolysiert. In dieser Lösung lässt sich dann die Summe von Ammoniak + Isocyanensäure mit der Ammoniak-elektrode bestimmen.

HCN : Die Bestimmung erfolgt mit einer Cyanidelektrode in derselben Lösung wie die Ammoniakbestimmung. N_2O : Die Bestimmung erfolgt mittels Gaschromatographie

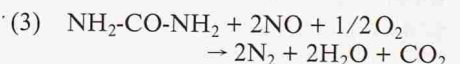
Pyrolyseversuche von Harnstoff [12]:

Vorversuche in einer Laborapparatur dienten der Ermittlung der Produkte, die bei der thermischen Zersetzung von Harnstofflösungen entstehen. Dabei wurde die wässrige Harnstofflösung direkt auf eine heisse Schüttung aufgetropft. Je nach Temperatur und Reaktionsbedingungen enthalten die Pyrolyseprodukte verschiedene Anteile an Ammoniak und Isocyanensäure (Bild 2).

Entscheidend erwies sich ein rasches Erhitzen der Harnstofflösung, da bei langsamem Erhitzen höhermolekulare Reaktionsprodukte wie Biuret, Melamin, Cyanursäure u.a. entstehen, welche zu Verstopfungen der Pyrolyseeinrichtung führen können.

Laborversuche an SCR-Katalysatoren [12]:

Schliesslich wurde eine Versuchsanlage gebaut, in welcher sowohl die Herstellung von Harnstoff-Pyrolysegas wie auch die SCR-Reaktion mit künstlichem Abgas durchgeführt werden kann. Bild 3 und 4 zeigen typische Ergebnisse, wie sie mit einem kommerziellen Katalysator (Monolith auf Basis Titanoxid/Vanadiumpentoxid) erhalten wurden. Unter α ist dabei das Verhältnis von reduzierendem Stickstoff (Harnstoff, 1 Mol Harnstoff entspricht dabei 2 Mol reduzierendem N) zu oxidierendem Stickstoff (NO) zu verstehen. Da bei $\alpha = 1,05$ kein NO mehr im Abgas vorhanden ist, reagiert der reduzierende Stickstoff der Harnstoff-Pyrolyseprodukte mit NO im untersuchten Temperaturbereich praktisch gemäss einer 1:1-Stöchiometrie:



Der Ammoniaksschlupf liegt bei Temperaturen oberhalb $350^\circ C$ und α -Werten bis 1,1 unter etwa 10 ppm. Interessant ist die Feststellung, dass sich auch bei extremer Harnstoffüberdosierung (α bis 1,6) keine Isocyanensäure im Abgas nachweisen lässt. Lachgas und Blausäure lassen sich nur unter extremen Bedingungen nachweisen.

Versuche mit einer Pilotanlage

Beschreibung der Versuchsanlage

Bild 5 zeigt schematisch die Pilotanlage. Mittels zweier Klappen kann der Abgasstrom des Dieselmotors wahlweise direkt zum Kamin oder über die SCR-Entstickungsanlage geleitet werden. Die Harnstoffeindosung (1–2 l/h, Konzentration 5–10%) erfolgt direkt in

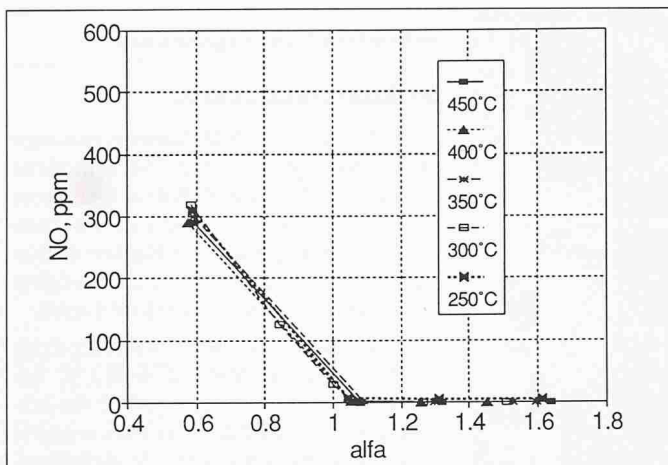


Bild 3. NO nach Katalysator, Laborversuche. NO-Eintrittskonzentration ungefähr 800 ppm, Parameter = Katalysatortemperatur

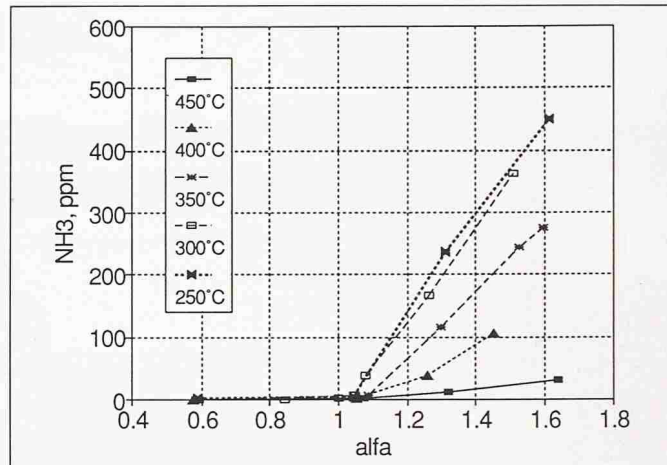


Bild 4. Reduzierender Stickstoff nach Katalysator, Laborversuche. NO-Eintrittskonzentration etwa 800 ppm, Parameter = Katalysatortemperatur

den Abgasstrom durch eine Druckzerstäuberdüse, welche sich in einem auf 50 °C thermostatisierten Düsenstock befindet. Der Zerstäubungsdruck beträgt 3–10 bar und wird durch eine korrosionsfeste Zahnpumpe und einen Druckregler sichergestellt. Die Distanz von der Düse bis zum Katalysator beträgt ungefähr 3 m (rostfreie Abgasrohre von 100 mm lichter Weite mit Wärmedämmung), was bei 380 °C eine Verweilzeit von 0,18 Sekunden für den eingedüsteten Harnstoff ergibt. Als Katalysatoren sind ausschliesslich Wabenkatalysatoren vorgesehen. Der Hauptdruckabfall wird durch den Abgaswärmetauscher verursacht.

Die Spezifikationen des Dieselmotors sind:

Motorfabrikat:	MWM
Typ	D 916-6
Nenndrehzahl	1540 min ⁻¹
Zylinderzahl	6
Hubvolumen	6,234 l
Dauerleistung (mech.)	48 kW
Dieselverbrauch bei Vollast	12,0 kg/h
Abgasvolumenstrom bei Vollast	200 m ³ N/h

Die maximale Dauerleistung des Generators (BBC Typ Q0200LR4) beträgt 43,8 kW.

Die technischen Daten des verwendeten Wabenkatalysators sind:

Substrat	Edelstahl
aktive SCR-Komponente	V205/TiO ₂
Zelldichte	100/inch ²
Gewicht	18 kg/ft ³
Volumina:	
Katalysatorgehäuse inkl. Konen	111,74 dm ³
Katalysatorelemente	32,84 dm ³

Versuchsdurchführung und -auswertung

Bei Motorstillstand wurden die beiden Probeentnahmeleitungen eingebaut,

womit die kontinuierliche Messung der Abgaskomponenten Sauerstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid vor und nach Katalysator möglich ist, desgleichen die thermostatisierte Düse zur Harnstoffzugabe. Die Gasentnahmeeinrichtung für die diskontinuierliche, nasschemische Bestimmung von Ammoniak, Isocyanäure und Blausäure wurde dagegen erst später bei Betrieb des Katalysators angeschlossen. Bild 6 zeigt den Aufbau der Versuchseinrichtung.

Während der Aufheizphase des Motors und des Katalysators wurde Wasser anstelle der Harnstofflösung eingedüst, um ein Verstopfen der Düse zu verhindern. Nach dem Umstellen auf Harnstoffdosierung oder auf eine andere Dosierate wurde jeweils mindestens 20 Minuten zum Erreichen stationärer Bedingungen gewartet, bevor mit den nasschemischen Bestimmungen begonnen wurde. Um Verstopfungen der sehr kleinen Düse (etwa 1,5 l/h) auch am Ende der Versuche zu vermeiden, wur-

de vor dem Abstellen der gesamte Eindüskreislauf mit Wasser während kurzer Zeit gespült.

Messung von unpyrolysiertem Harnstoff:

Es zeigte sich bald, dass Messungen des reduzierenden Stickstoffs (Summe von NH₃ + HNCO) vor dem Katalysator stets um 20–40% zu tiefe Werte ergaben, wenn man sie mit der eingedüsteten Harnstoffmenge verglich. Somit bestand der dringende Verdacht, dass nicht aller Harnstoff von der Eindüsstelle bis zum Katalysatoreintritt pyrolysieren konnte, da die Verweilzeit deutlich kürzer als in der Laborversuchsanlage war. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltens wurden zusätzliche Ammoniak-/Isocyanäuremessungen mit einem «Nachpyrolysator» bei der Probeentnahme gemacht. Dieser «Nachpyrolysator» besteht aus einem beheizten, zylindrischen Glasgefäß von etwa 100 cm³ Inhalt, welches mit einer Heizwicklung und einer kerami-

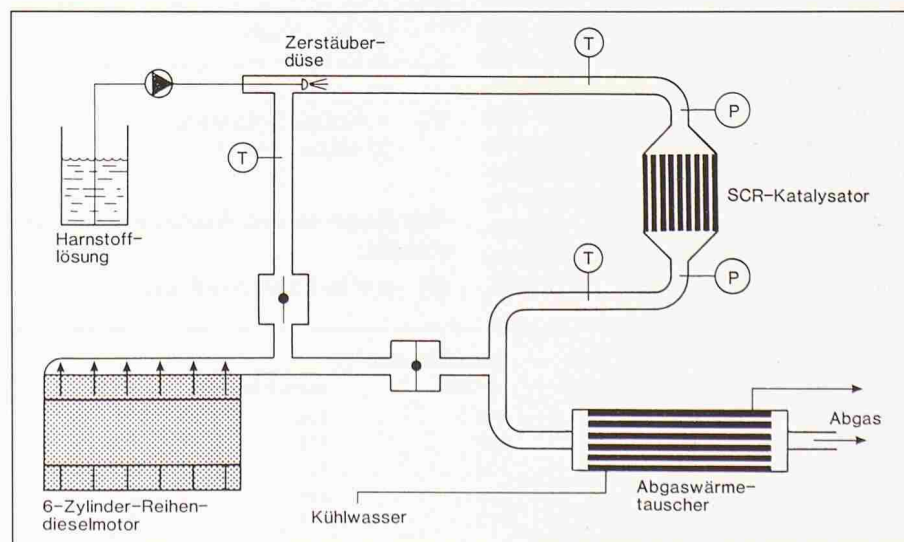


Bild 5. Prinzipschema der Harnstoff-SCR-Pilotanlage

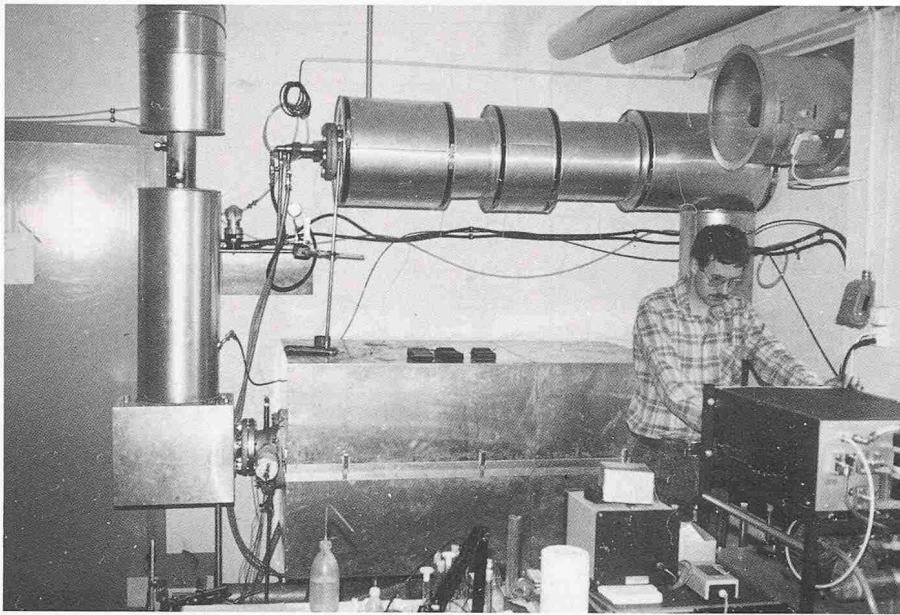


Bild 6. Versuchseinrichtung zur Entstehung der Dieselmotorversuchsanlage

schen Isolation versehen ist. Während der Probeentnahme wird es auf etwa 350–400 °C beheizt und so eine zusätzliche Pyrolyse von unzersetztem Harnstoff erreicht. Mit dieser Einrichtung wurden zwar deutlich höhere Mengen an reduzierendem Stickstoff vor dem Katalysator gefunden, indessen ergaben sich immer noch systematische negative Abweichungen im Vergleich zur eingedüsten Harnstoffmenge. Die definitive Antwort auf dieses Phänomen sollen künftige Versuche geben; für eine erste Beurteilung der Ergebnisse am Katalysatoraustritt ist es nicht von Bedeutung.

Versuchsreihen:

Es wurden fünf Versuchsreihen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, wozu die Motorlast verschieden eingestellt wurde. Tabelle 1 zeigt diese Betriebspunkte:

Daraus ist ersichtlich, dass die Temperaturen vor Katalysator rund 50 K tiefer liegen als am Motorausstritt. Die rechnerische Abschätzung zeigt, dass davon rund 20 K durch die Wasserverdampfung und Harnstoffpyrolyse verursacht sind, der Rest durch Wärmeabstrahlung. Bei jedem dieser Betriebspunkte wurde eine Messreihe unter Variation des Kennwertes α , d.h. mit verschiedenen Verhältnissen von reduzierendem zu oxidierendem Stickstoff,

durchgeführt. Dabei wurde α durch Veränderung der Harnstoffkonzentration sowie dessen Dosierate eingestellt. Bei der diskontinuierlichen Bestimmung von Ammoniak, Isocyanäure und Blausäure wurden pro Messpunkt jeweils Dreifach- oder Doppelbestimmungen durchgeführt.

Auswertung der Messergebnisse:

Der Fluss an reduzierendem Stickstoff ($\text{NH}_3 + \text{HNCO}$) in Mol/h berechnet sich nach:

$$(4) \text{ N-Fluss} = \text{Dosierrate} \cdot \text{Harnstoffkonzentration} / A$$

Dosierrate in g/h

A = Äquivalentgewicht bezüglich reduzierendem N von Harnstoff = 30 g/Mol

Der NO-Fluss am Katalysatoreintritt in Mol/h berechnet sich wie folgt:

$$(5) \text{ NO-Fluss} = V \cdot c_{\text{NO}} / V_N$$

V = Abgasvolumenstrom in m³N/h
= 200 m³N/h
 c_{NO} = NO-Konzentration in ppm
(= cm³/m³)
 V_N = Normalvolumen,
22 400 cm³/Mol

Aus diesen beiden Werten wurde α berechnet:

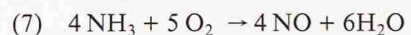
$$(6) \alpha = \text{N-Fluss} / \text{NO-Fluss}$$

Diskussion der Ergebnisse

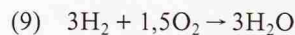
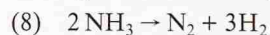
Stickoxid-Reduktion:

Bild 7 zeigt die NO-Konzentrationen nach Katalysator für verschiedene Temperaturen und α -Werte bei einer durchschnittlichen Eintrittskonzentration von 400 ppm. Die Konzentrationen an NO₂ sind dabei vernachlässigbar klein, wie weiter unten erläutert wird.

Es zeigt sich, dass bei Katalysatortemperaturen im Bereich 270–380 °C bei einem α -Wert von 1,0 ein NO-Reduktionsgrad von mindestens 90% erreicht wird, entsprechend einer Austrittskonzentration nach dem Katalysator von weniger als 40 ppm. Bei einem α von 1,1 beträgt der Reduktionsgrad über 95%. Hingegen ist die Katalysatortemperatur von 430 °C bereits zu hoch für eine maximale NO-Reduktion. Die vier Messpunkte legen ein Minimum im Bereich um $\alpha = 1,0$ nahe; darüber tritt offensichtlich bereits die Verbrennung reduzierenden Stickstoffs zu NO als störende Nebenreaktion in Erscheinung. Stellt man sich diesen reduzierenden Stickstoff vereinfacht als Ammoniak vor, lässt sich hierfür folgende Gleichung schreiben:



Dass bei $\alpha = 1,0$ nicht alles NO reduziert wird, ist durch die beginnende Zersetzung des reduzierenden Stickstoffs gemäss Gleichung (8) erklärbar:



Ammoniak- und Isocyanäure-Schlupf:

Bild 8 zeigt den totalen Schlupf von Ammoniak und Isocyanäure im Abgas. Dabei tritt Isocyanäure nur bei Katalysatortemperaturen unter 380 °C und bei hohen α -Werten (über etwa 1,3) auf: Die maximalen Werte wurden bei der tiefsten Katalysatortemperatur von 270 °C und $\alpha = 1,38$ gefunden – hier betrug der HNCO-Anteil 10 ppm. Offensichtlich wird die Isocyanäure bei höheren Temperaturen rasch zu Ammoniak hydrolysiert. In Bild 8 ist daher immer die Summe $\text{NH}_3 + \text{HNCO}$ dargestellt, und bei $\alpha < 1,2$ ist der Isocyanäure-Anteil unter 1 ppm.

Bis zu einem α -Wert von 1,1 liegt der Schlupf bei allen Temperaturen unter 2 ppm, darüber ist ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen, der mit steigender Temperatur geringer wird (vergl. mit Bild 4). Das geht so weit, dass bei 430 °C mittlerer Katalysatortemperatur überhaupt kein Anstieg über den gesamten α -Bereich mehr feststellbar ist. Zusammen mit Bild 7 lässt sich also folgern, dass bei $\alpha = 1,1$ eine weitgehende Ent-

Elektrische Leistung, kW	Motorausstritt	Temperaturen, °C		
		vor Kat	nach Kat	Mittel
39–40	494	440	424	430
36–37	430	387	371	380
32–33	380	333	323	330
29–30	342	306	294	300
26–27	306	275	268	270

Tabelle 1. Temperaturen der fünf Versuchsreihen

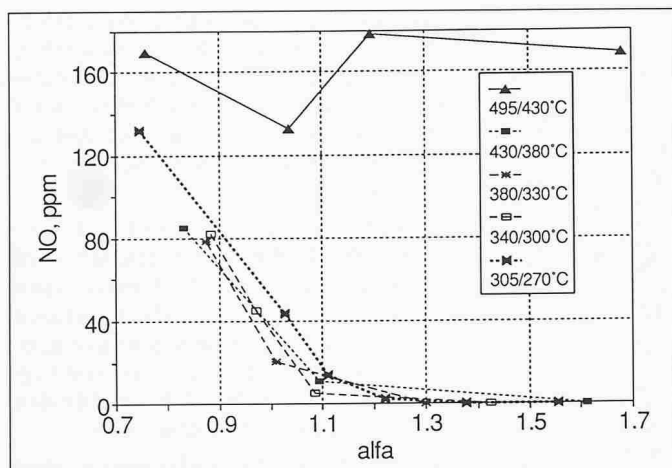


Bild 7. NO nach Katalysator, Pilotanlage. NO-Eintrittskonzentration ungefähr 400 ppm, Parameter = Motorabgastemperatur/Katalysatortemperatur

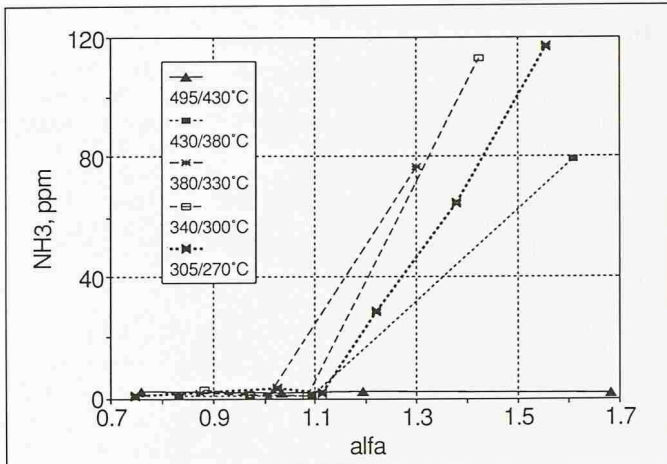


Bild 8. Reduzierender Stickstoff ($\text{NH}_3 + \text{HNCO}$) nach Katalysator, Pilotanlage. NO-Eintrittskonzentration ungefähr 400 ppm, Parameter = Motorabgastemperatur/Katalysatortemperatur

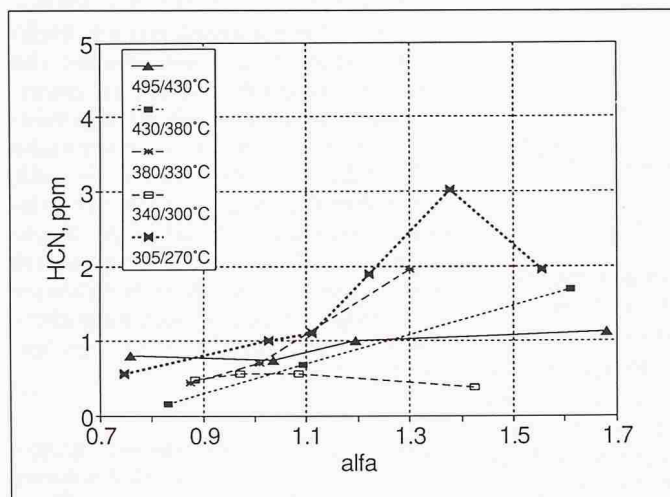


Bild 9. Blausäure nach Katalysator, Pilotanlage. NO-Eintrittskonzentration rund 400 ppm, Parameter = Motorabgastemperatur/Katalysatortemperatur

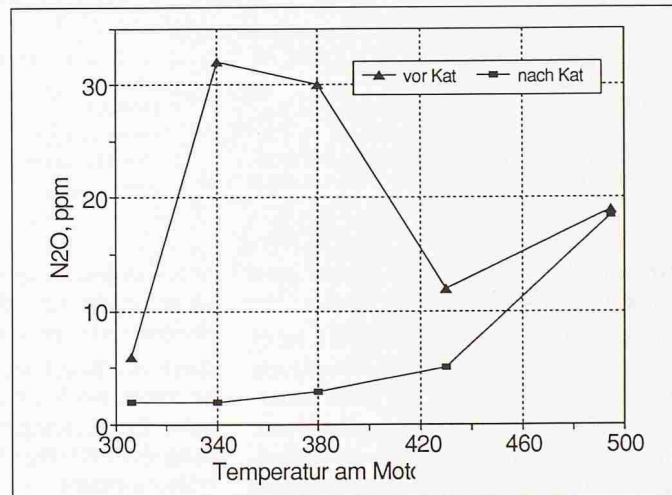


Bild 10. Lachgas nach Katalysator, Pilotanlage. NO-Eintrittskonzentration ungefähr 400 ppm, $\alpha < 1,2$

stickung bei gleichzeitig geringem Ammoniakschlupf möglich ist.

Bildung von Blausäure:

Vor Katalysator lagen die HCN-Konzentrationen immer unter 1 ppm, über dem Katalysator war in der Regel eine Zunahme zu beobachten. Bild 9 zeigt die Werte am Katalysatoraustritt; sie liegen in der Regel unter 2 ppm.

Bildung von Lachgas:

In Übereinstimmung mit den Versuchen im Laborreaktor wurde festgestellt, dass die Lachgasbildung über dem Katalysator nur bei hohen α -Werten und hohen Temperaturen von Bedeutung ist. Aus diesem Grunde wurden die Messungen v.a. bei hohen α -Werten gemacht; Bild 10 zeigt die N_2O -Konzentrationen vor und nach dem Katalysator am Motorausstritt für $\alpha > 1,2$. Überraschend ist die Feststellung, dass die Werte vor dem Katalysator höher als am Austritt sind. Nachmessungen ohne Harnstoffdosierung haben ge-

zeigt, dass der Hauptteil des Lachgases vor dem Katalysator vom Dieselmotor selbst herrührt. Über den Katalysator findet somit meistens ein Abbau von Lachgas statt.

Stickstoffdioxid:

Die Konzentrationen lagen vor und nach Katalysator in der Regel unter 0,5 ppm, mit Ausnahme der tiefsten und höchsten Temperaturen. So wurden bei 305 °C (Motorausstritt) bei $\alpha = 1,38$ 5 ppm und bei $\alpha = 1,56$ 10 ppm NO_2 gefunden. Bei 430 °C (Motorausstritt) und $\alpha = 1,68$ wurden nach dem Katalysator 5 ppm NO_2 nachgewiesen. In der Regel dürfen diese Anteile daher gegenüber Stickstoffmonoxid NO vernachlässigt werden.

Schlussfolgerungen und weitere Arbeiten

Die Untersuchungen an der Pilotanlage haben die prinzipielle Machbarkeit und

auch Wirksamkeit des Verfahrens gezeigt. Die wichtigste Erkenntnis ist, dass sich Harnstoff als selektives Reduktionsmittel für NO eignet und offenbar keine Nebenprodukte in störenden Mengen gebildet werden. Der nutzbare Temperaturbereich ist sicher spezifisch für den Katalysator und liegt im vorliegenden Fall zwischen 270 und etwa 400 °C (Katalysatortemperatur).

Insgesamt wurden auf dem Katalysator bis jetzt etwa 200 Betriebsstunden akkumuliert, womit sich die Frage der Standfestigkeit des Katalysators noch nicht beantworten lässt. Unter Berücksichtigung des hohen Russgehalts der Abgase in der Nähe des Vollastpunkts ist es überraschend, bis jetzt keinen nennenswerten Aktivitätsabfall erkennen zu können. Da die bisherigen Arbeiten überraschend positiv verliefen, wird nun die Untersuchung und Optimierung verschiedener Eindüßsysteme in Angriff genommen. In einem ersten Schritt wurde, um die Randbedingungen wesentlich zu verbessern, die Ver-

Literatur

- [1] M. Koebel: Abgasmessungen an stationären Gasmotoren von Blockheizkraftwerken und Wärmepumpen. EIR-Bericht Nr. 528 (1984)
- [2] M. Koebel: Abgasmessungen an stationären Dieselmotoren von Blockheizkraftwerken und Wärmepumpen. EIR-Bericht Nr. 581 (1985)
- [3] Hp. Eicher: Schadstoffemissionen von Gasmotoren mit Dreiwegekatalysatoren, Schlussbericht eines BEW-Forschungsprojektes, Eicher & Pauli AG, Liestal, 1989
- [4] W.R. Dietrich: Erfahrungen mit der TA Luft 1986 bei stationär eingesetzten Verbrennungsmotoren. MTZ 49 (1988), Nr. 1, 5-12
- [5] M. Koebel: Technischer Stand von Technologien zur Emissionsminderung stationärer Gas- und Dieselmotoren. EIR-Bericht Nr. 626 (1987)
- [6] F. Stohler: Der Neubau der Generaldirektion des schweizerischen Bankvereins in Basel. Heizung Klima 16 (1989), Heft 1/2, 48-51
- [7] F.A. Perry, D.L. Siebers: Rapid Reduction of Nitrogen Oxides in Exhaust Gas Streams. Nature 324 (1986), 657-8
- [8] D.L. Siebers, J.A. Caton: Removal of Nitric Oxide from Exhaust Gases by the Addition of Cyanuric Acid. Fall Meeting Western States Section/The Combustion Institute Dana Point, California, Paper WSS/CI 88-66 (Oct. 17-18, 1988)
- [9] J.A. Caton, D.L. Siebers: Reduction of Nitrogen Oxides in Engine Exhaust Gases by the Addition of Cyanuric Acid. Sandia Report SAND88-8693 (August 1988)
- [10] Held, W., König, A., Puppe, L.: Verfahren zur Reduktion von in Abgasen enthaltenen Stickoxiden mittels eines zeolithhaltigen Katalysators. Deutsche Offenlegungsschrift DE 3830045 A1 (1990)
- [11] Seto, T., Yokoyama, S.: Removal of nitrogen oxides from waste gas. Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 63,190,623 (1987)
- [12] M. Koebel, M. Elsener, H.P. Eicher: Chemie der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit thermischen Zersetzungsprodukten von Harnstoff. Publikation in Vorbereitung

russung des Katalysators durch den Einbau eines Russfilters verringert.

Für den Einsatz im Dauerbetrieb ist es entscheidend, die Harnstoffeindüsung so zu realisieren, dass im intermittierenden Motorbetrieb keine Probleme durch Verstopfung der Düse entstehen, da Harnstoff bei den erforderlichen Temperaturen zur Bildung von festen Kondensationsprodukten neigt. Dieses Problem stellt sich insbesondere deshalb, weil vergleichsweise geringe Flüssigkeitsmengen zu dosieren sind. Be-

reits wurden entsprechende Lösungsansätze erarbeitet, die in der nächsten Heizperiode untersucht werden.

Auch die Regelung der Harnstoffzugabe muss noch optimiert werden. Für hohe Entstickungsraten wird die Messung der NO_x -Konzentration am Katalysatorausgang, wie dies bereits bei der heutigen Entstickung mit Ammoniak durchgeführt wird, notwendig sein. Falls nur geringere Entstickungsraten notwendig sind, kann die Dosierung der eingespritzten Harnstoffmenge

über das NO_x -Kennfeld gemäss Drehzahl und Last des Motors wesentlich einfacher realisiert werden. In diesem Fall wird man wohl kaum höher als auf etwa 90% entsticken, um eine gewisse Sicherheitsreserve gegen einen Ammoniakdurchbruch zu haben.

Falls die Versuche während der Heizperiode 1990/1991 positiv verlaufen, wird die Übertragung des Verfahrens auch auf andere Systeme wie Magermotoren und Gastrubinen in Betracht gezogen. Anhand von Pilotanlagen soll die Eignung des Harnstoffverfahrens für den Dauerbetrieb untersucht werden.

Auch auf der Grundlagenseite sind noch Fragen offen. Die Laborversuche haben zwar gezeigt, dass sich Harnstoff mit Leichtigkeit zu Ammoniak und Isocyanensäure zersetzt und wahrscheinlich auch Isocyanensäure ähnlich wie Ammoniak auf SCR-Katalysatoren mit Stickoxiden reagiert. Indessen weisen die Versuche auf der Pilotanlage auf unzersetzten Harnstoff am Katalysatoreintritt hin, der im Katalysator ebenfalls vollständig mit NO reagiert. Es stellt sich daher die Frage, wie die verschiedenen Formen reduzierenden Stickstoffs, d.h. Ammoniak, Isocyanensäure und Harnstoff, auf dem Katalysator weiterreagieren und ob sich möglicherweise verschiedene Katalysatoren ungleich verhalten.

Adressen der Verfasser: Manfred Koebel, Dr.sc.techn., Martin Elsener, Paul Scherrer Institut PSI (vormals Eidg. Institut für Reaktorforschung EIR), Labor für Energie- und Verfahrenstechnik, 5303 Würenlingen, Schweiz, und Hanspeter Eicher, Dr.Phil.II, Dr. Eicher & Pauli AG, 4410 Liestal, Schweiz.

Bücher

Schimmelbefall in Wohnbauten

Berichtsband des 1. Internat. Symposiums in Innsbruck-Igls am 11./12.1.1990. Hrsg. N.V. Waubke und W. Kusterle. 172 S., 74 Abb., 15 Tab. Zu beziehen über Institut für Baustofflehre und Materialprüfung, Universität Innsbruck, Technikerstr. 13, A-6020 Innsbruck, Fax (0043) 512/748 42 03

Der vorliegende Berichtsband enthält sowohl die Referate als auch den kompletten Verlauf der Diskussionen einer Tagung, welche zu dem Zweck ausgerichtet wurde, Klimaingenieure und Holzschutzfachleute, Mediziner und Bauphysiker, Architekten und Juristen, Mikrobiologen und Chemiker, Bauherren und Wohnungsbauer – welche mit dem sich ausbreitenden Phänomen des Pilzbefalls in Wohnbauten konfrontiert sind – zusammenzuführen und eine Gesamt-schau des offenkundig nicht von einer Fach-

disziplin allein zu bewältigenden Problems der pilzsporeninduzierten Gesundheitsrisiken und Materialschäden zu schaffen.

Der Bogen der insgesamt 11 Vorträge und 4 Kurzreferate spannt sich

- von den bauphysikalischen, mikrobiologischen, lüftungstechnischen und nutzungsabhängigen Grundlagen und Ursachen für eine Reihe allergischer Erkrankungen sowie für den Befall und die Zerstörung zellulosegebundener Bau- und Ausbaustoffe in unseren Wohnungen
- über die entsprechenden medizinischen (Krankheitsbilder, Hygiene) und werkstoffkundlichen Aspekte (chemische und physikalische Beschaffenheit der besiedelten Materialien)
- bis hin zu miet- und haftungsrechtlichen Gesichtspunkten.

Benachbarte Themen wie das Erkrankungsrisiko in grossen Beherbergungsanlagen

(Hotels, Krankenhäusern) durch Pilzsporen oder die Schwierigkeiten der Anwendung fungizider und fungistatischer Stoffe runden den behandelten Fragenkreis ab.

Der Berichtsband gibt so eine vollständige Darstellung des derzeitigen Grundwissens zum Thema, befasst sich ausführlich mit den heute verfügbaren Methoden zur Pilzbefallsvermeidung und zur Pilzbekämpfung in Wohnungen und wendet sich – als Planungsunterlage – an alle mit der Errichtung, dem Ausbau und dem klimatechnischen Betrieb von Wohnraum verantwortlich Befassten:

Da die darin enthaltenen Referate bewusst jeweils auch für die übrigen betroffenen Disziplinen verständlich abgefasst wurden, können sie jedem Architekten, Ingenieur und Baustoffberater wertvolle Informationsquelle sein, wenn es darum geht, vermeidbaren Fehlern oder der Unterschätzung von Risiken aus dem Wege zu gehen.