

# Ammoniakgeneratoren für GD-KAT-Systeme / Ammonia Generators for GD-KAT (Advanced SCR) Systems

E. Jacob <sup>1</sup>

MAN Nutzfahrzeuge AG, Geschäftseinheit Motoren  
Vogelweiherstr. 33, 90441 Nürnberg, Deutschland

**Kurzfassung:** Für die selektive katalytische Reduktion (SCR) von  $\text{NO}_x$  im Abgas von Dieselmotoren ist die katalysierte Thermohydrolyse einer wässrigen Lösung von Harnstoff (AdBlue) oder von festem Harnstoff der bevorzugte Weg zur Erzeugung des Reduktionsmittels Ammoniak,  $\text{NH}_3$ . Verschiedene Typen von Ammoniakgeneratoren mit unterschiedlichem Wirkungsgrad werden vorgestellt. Die einfachste, deshalb häufig angewandte Technik beinhaltet lediglich ein Eindüsen von AdBlue direkt in das heiße Abgas. Nachteile dieser Arbeitsweise sind: Der Anteil des verdampften Wassers ist gering und selbst bei  $400^\circ\text{C}$  erfolgt nur eine geringe Zersetzung des Harnstoffs in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNCO}$ . Dies führt zu einem signifikanten Wirkungsgradverlust des SCR-Katalysators. Eine katalytische Thermohydrolyse von AdBlue im Nebenstrom und von festem Harnstoff in einem Hilfsstrom ermöglicht entsprechend geringere Raumgeschwindigkeiten (RG) und eine quantitative Bildung von  $\text{HNCO}$ -freiem  $\text{NH}_3$ .

**Abstract:** Catalyzed thermal decomposition of aqueous solution of urea (AdBlue) or solid urea is the preferred way to generate the reducing agent ammonia,  $\text{NH}_3$ , for selective catalytic reduction (SCR) of  $\text{NO}_x$  in the diesel engine exhaust gas. Various types of decomposition reactors, called ammonia generators, are possible which differ in their effectiveness to produce ammonia from urea. For reasons of simplicity, the decomposition is usually performed by atomizing AdBlue directly into the hot exhaust. However, this technique suffers from high space velocities (SV), leading to incomplete vaporization of water and only slight decomposition into  $\text{NH}_3$  and  $\text{HNCO}$  and causing a significant performance loss of the SCR catalyst. The catalyzed thermohydrolysis out of the main exhaust stream allows much decreased SV for the urea decomposition. A catalytic reactor utilizing a partial or an auxiliary (for solid urea only) stream of the exhaust gas seems particularly promising, leading to  $\text{NH}_3$  practically free from  $\text{HNCO}$ .

**Schlagworte:**  $\text{NO}_x$ -Reduktion; Ammoniak aus Harnstoff; AdBlue; Dieselabgas

**Key Words:** Selective Catalytic Reduction (SCR); Aqueous and solid urea

---

<sup>1</sup> E-mail: [Eberhard.Jacob@mn.man.de](mailto:Eberhard.Jacob@mn.man.de), URL: [www.man.de](http://www.man.de)

# 1 Einleitung

Die weltweite Verschärfung der Grenzwerte für limitierte Abgaskomponenten für Pkw und Nfz mit dieselmotorischem Antrieb, vor allem von  $\text{NO}_x$  und PM (Particulate Matter), die indirekte Verschärfung durch die Emissionszusatzgesetzgebung (OBD, Durability, In Use Compliance, Ausdehnung der Prüfzyklen auf den gesamten Kennfeldbereich) erzwingt nicht nur eine signifikante Absenkung der motorischen Emissionen, sondern erfordert auch eine extrem leistungsfähige Abgasnachbehandlung. Bei den Verfahren zur postmotorischen  $\text{NO}_x$ -Verminderung gewinnt die SCR-Technik ständig an Bedeutung, da sie ein hohes Performancepotential im gesamten Motorenkennfeldbereich besitzt und eine verbrauchs- und partikeloptimierte Motorenauslegung ermöglicht.

Der Hauptnachteil der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von  $\text{NO}_x$  im Abgas von Dieselmotoren liegt in der Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel. Für Fahrzeuge ist der Einsatz von Ammoniak vor allem aus Sicherheitsgründen nicht empfehlenswert. Für europäische Nfz steht die Verwendung des ungiftigen AdBlue (Eutektische Lösung von 32,5% Harnstoff in Wasser), das sich im Fahrzeug zu Ammoniak aufbereiten lässt, kurz vor der allgemeinen Einführung. Beim Pkw verspricht die Anwendung von festem Harnstoff zur Ammoniakherzeugung eine interessante Alternative zu werden. Das Thema dieser Arbeit ist eine vergleichende Betrachtung der verschiedenen Bauarten von Ammoniakgeneratoren für den Fahrzeugeinsatz.

## 2 Funktionsweise und Aufbau von Ammoniakgeneratoren

### 2.1 Erzeugung von Ammoniak aus Harnstoff

#### 2.1.1 Physikalische und chemische Eigenschaften des Harnstoffs

Harnstoff ist ein salzartiger Feststoff, der bei 132-133°C bereits unter geringer Zersetzung schmilzt. Eine Verdampfung des Harnstoffs ist nur durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum möglich. Die Verdampfung des geschmolzenen Harnstoffs an Luft oder im Abgas ist stets von einer Zersetzung der Schmelze begleitet. Der Verlauf der thermischen Zersetzung hängt erheblich von Heizrate und Schichtdicke der Schmelze ab. Eine rasche Thermolyse im Wirbelbett bei 350-400°C führt zu quantitativer Bildung von Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , und Isocyanursäure,  $\text{HNCO}$  nach

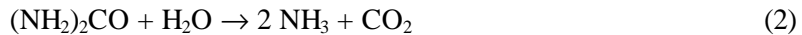


Langsames Erhitzen (5K/min) einer Schmelze in dünner Schicht (0,2-0,8mm) führt unter stufenweiser Verflüchtigung (65% bei 205°C, 10% bei 240°C, 20% bei 320°C, 4% bei 375°C) nach (1) zu festen Zwischenprodukten, insbesondere Cyanursäure. Eine vollständige Verflüchtigung ist schwierig und erfordert oft Temperaturen bis 450°C. Die Zersetzungsprodukte des Harnstoffs sind gegenüber vielen metallischen Werkstoffen äußerst korrosiv. Weitgehend beständig sind Al- bzw. Si-legierte Stähle, wie 1.4767 und 1.4828.

Die Wasserlöslichkeit des Harnstoffs ist sehr gut. Eine eutektische Lösung hoher Reinheit von 32,5% Harnstoff in deionisiertem Wasser, deren gleichbleibende Qualität nach V-DIN 70 070 gesichert wird, ist unter der Markenbezeichnung AdBlue bereits jetzt verfügbar. Eine flächendeckende Versorgung mit AdBlue ist ab 2005 in Europa abgesichert. Der Hauptnachteil von AdBlue ist sein Gefrierpunkt von -11,5°C, der umfangreiche Beheizungsmaßnahmen von Tank, Leitungen und Dosiersystem erfordert.

## 2.1.2 Chemismus

Eine vollständige Zersetzung des Harnstoffs bei Temperaturen bereits ab ca.160°C lässt sich dagegen in Gegenwart von Wasserdampf durch eine katalytische Hydrolyse an Metalloxiden, vor allem an dem besonders aktiven Titandioxid nach Gleichung (2) herbeiführen:



Die Reaktion (2) läuft in zwei Teilschritten ab: 1) der katalysierten Thermolyse des Harnstoffs nach (1) und der katalysierten Hydrolyse der Isocyanursäure, HNCO, nach Reaktion (3):



Die Reaktion (3) verhindert durch die Zerstörung der zur Polymerisation neigenden HNCO die Bildung fester Zersetzungsprodukte, wie Cyanursäure und ermöglicht die Bereitstellung von Ammoniak, welches wegen seiner Freiheit von HNCO keine Ablagerungen während seines Transports bilden kann [9,12,13]

## 2.2 Aufbau von Ammoniakgeneratoren

### 2.2.1 Harnstoffzersetzungskatalysatoren, H-Kats

Wird Harnstoffwasser in heißes Abgas eingesprüht, erfolgt entgegen verbreiteter Ansicht eine nur teilweise thermische Zersetzung des Harnstoffs (15/65% bei 255/440°C, 3,5m Abstand zwischen Eindüsstelle und Katalysator, entspricht einer Verweilzeit von 0,1s) in ein äquimolares Gemisch von Ammoniak und Isocyanursäure. Die gebildete Isocyanursäure wird von Wasserdampf in der Gasphase nicht nennenswert zu  $\text{NH}_3$  hydrolysiert. Da in den Fahrzeugen weit weniger Abgasrohrlänge zur Verfügung steht, bedeutet dies, dass Harnstoff weitgehend unzersetzt auf den R-Kat auftrifft und damit dessen Reduktionsaktivität beträchtlich vermindert. [11]

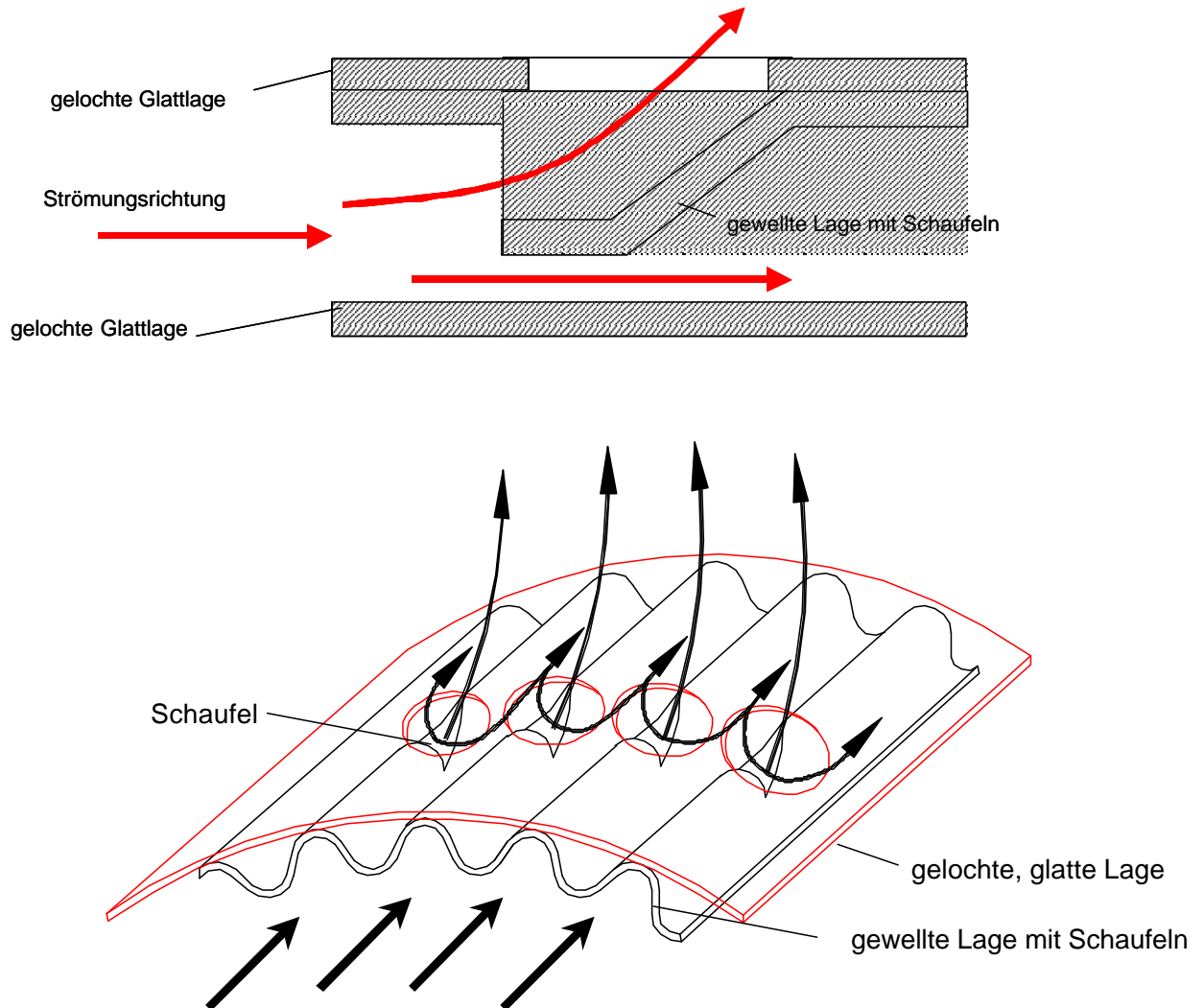
Die Aufgabe eines H-Kats [3,4] besteht in der möglichst quantitativen Umwandlung von Harnstoff in Ammoniak. Dazu gehört im Einzelnen:

- die Vervollständigung der Verdampfung des Wassers,
- die katalysierte thermische Zersetzung des Harnstoffs zu Ammoniak und Isocyanursäure nach (1)
- die katalysierte Hydrolyse der Isocyanursäure zu Ammoniak nach (3)

Ein H-Katsträger besteht aus Metall, besitzt eine Mischerstruktur (siehe 2.2.2) und ist mit Titandioxid als wichtigster Aktivkomponente beschichtet. H-Kats können als externe, fremdbeheizte oder als interne, abgasbeheizte Ammoniakgeneratoren betrieben werden [9,12,13]]. Die Hydrolyseaktivität von starken Feststoffsäuren, wie  $\text{TiO}_2$ -getragenen Wolframoxid und Vanadium/Wolframoxiden (R-Kats) ist deutlich geringer, wie die des viel weniger aciden  $\text{TiO}_2$ . Ursache ist die zu geringe Verweilzeit von HNCO an superaciden Oberflächen.

### 2.2.2. Aufbau von H-Katsträgern mit Mischereffekt (Emitec GmbH)

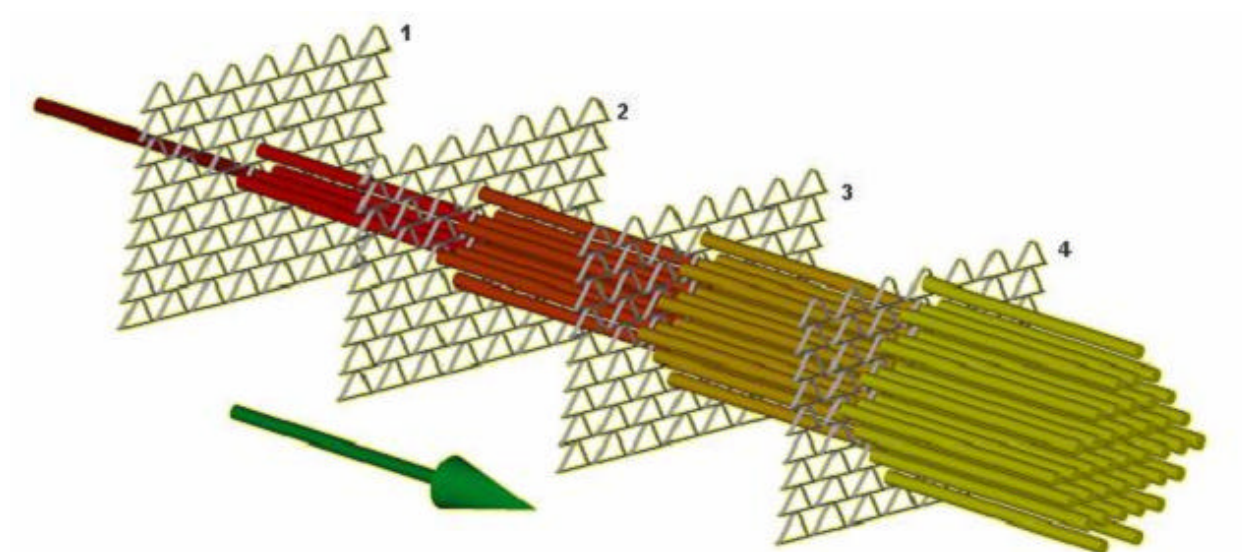
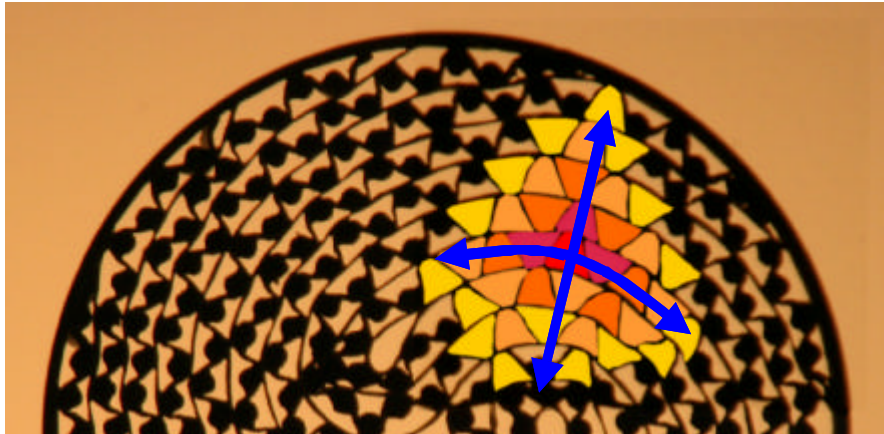
Im folgenden ist der Aufbau der verwendeten Mischerstruktur der Firma Emitec anhand zweier Funktionsskizzen dargestellt:



**Fig. 1a:** Aufbau eines Katalysatorträgers mit Mischerfunktion sowie Skizze dessen Funktionsweise

Wie in Fig. 1a zu erkennen ist, besteht der Mischer-Träger aus einer gelochten Glattfolie und einer gewellten Folie mit eingestanzten Mischerschaufeln. Die Schaufeln der gewellten Lage generieren radiale und axiale Teilströme, die jeweils in die oben und seitlich benachbarten Kanäle geleitet werden.

Wenn AdBlue oder Harnstoffteilchen auf die Stirnfläche eines H-Kats aufgesprüht werden, ist die Verteilung des Harnstoffs in die einzelnen Kanäle überwiegend sehr inhomogen. Durch die 3D-Mischerfunktion erfolgt beim Durchströmen des H-Kats ein innerer Strömungsausgleich, der zu einem hohen Homogenisierungsgrad führt. Der Emitec-3D-Mischer ist hinsichtlich Mischfunktion und Gegendruck einem herkömmlichen Kreuzstrommischerträger weit überlegen.



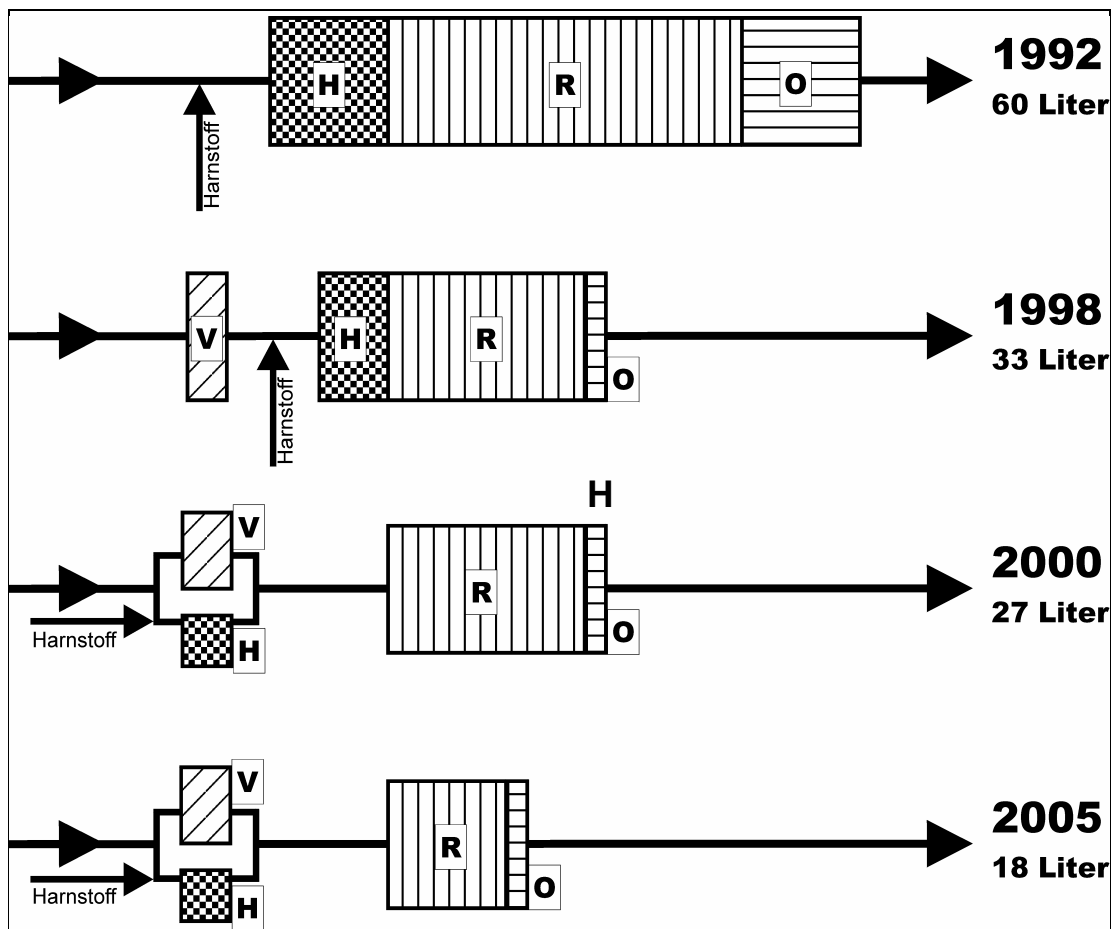
**Fig. 1b:** Fließschema zur Demonstration einer simultanen radialen und axialen (3D) Mischerwirkung

Die Aufgabe von Harnstoff erfolgt, wie in Fig. 1b schematisch gezeigt, auf der linken Seite im unteren Teil der Abbildung bzw. in der rot markierten, zentralen Zelle im oberen Teil des Bildes in einen einzigen Kanal. Nach der Durchströmung von 4 Lagen von Mischerschaufeln hat sich der Harnstoff auf ca. 40 Kanäle aufgeteilt.

### 3 AdBlue-gespeiste Ammoniakgeneratoren in GD-KAT-Systemen bei Nutzfahrzeugen

#### 3.1 HRO-System (1992):

In Fig.2 sind die einzelnen Stufen der GD-KAT- Entwicklung für schwere Nutzfahrzeugmotoren (ca. 12L Hubraum, 400-430PS) schematisch dargestellt. Erstmals wurde 1991 eine Kombination von 12L H-Kat (150cpsi Emitec SQ-Träger mit Mischeffekt), 36L R-Kat und 12L O-Kat erfolgreich erprobt. Im 13-Stufentest wurde am Motorenprüfstand 71%  $\text{NO}_x$ -Umsatz erzielt [8b], der durch Verbesserung der AdBlue-Dosierung 1992 auf 84% erhöht wurde. Das HRO-System mit einer Gesamtlänge von 1,2m war wegen seiner Größe im Fahrzeug nicht einsetzbar. Ziel der weiteren Entwicklung war deshalb eine deutliche Verkleinerung dieses Systems.



**Fig. 2:** Entwicklung der GD-KAT-Systeme für schwere Nutzfahrzeuge von 1992 – 2005 [10].  
 Legende: **H** Harnstoffzersetzungskatalysator (H-Kat, Ammoniakgenerator), **V** Voroxidationskatalysator (V-Kat, Oxidation von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$ ), **R** SCR-Katalysator (R-Kat), **O** Ammoniakoxidationskatalysator (O-Kat)

### 3.2 VHRO-System (1998) [6]

Durch die Vorschaltung eines V-Kats für die NO-Oxidation gelingt es,

- die R-Kats zu verkleinern
- den Arbeitstemperaturbereich um ca. 100°C abzusenken]
- und dem System, im Gegensatz zu konventionellen R-Kat-Systemen, eine Kohlenstoff-oxidationsaktivität aufzuprägen und damit die Partikelemissionen abzusenken

insgesamt wird die Systemperformance, insbesondere das dynamische Verhalten, erheblich verbessert. Das Gesamtvolumen sinkt auf 33 Liter (Fig.2, System 1998).

Mit einem VHRO-System gelang es erstmals 1999 die EuroV-Grenzwerte im ESC und ETC zu unterschreiten. Simultan zur NO<sub>x</sub>-Reduktion wird eine Abscheidung und Oxidation der Rußpartikel (50-60%) beobachtet [7].

Für die Pkw-Anwendung ist der Einsatz eines V-Kats wegen oft hoher HC- und CO-Konzentrationen und der geringen Abgastemperaturen im NEDC essentiell [12].

### 3.3 V/H-RO-System (2000)

Die vollständige Zersetzung und Hydrolyse des eingedüsten AdBlue ist von ausschlaggebender Bedeutung für die am SCR-Katalysator erzielbaren Umsätze. Zwar gelingt durch die Vorschaltung eines im Vollstrom angebrachten H-Kats eine deutliche Verbesserung im Vergleich zur Zersetzung in einer Thermolysestrecke, allerdings ist das benötigte H-Kat-Volumen von 20-50% des SCR-Katalysatorvolumens vergleichsweise groß.

Wird allerdings der H-Kat im Nebenstrom angeordnet und nur ein Teilstrom von ca. 20% des gesamten Abgases über den H-Kat geleitet, kann dieser, bei verbesserter Aktivität, auf unter 10% des R-Kat-Volumens verkleinert werden. Das gesamte Katalysatorvolumen kann auf damit auf ca. 27 Liter vermindert werden (Fig.2, System 2000) [1,2]. Es ist aus folgenden weiteren Gründen vorteilhaft, den V-Kat dem H-Kat parallel zu schalten:

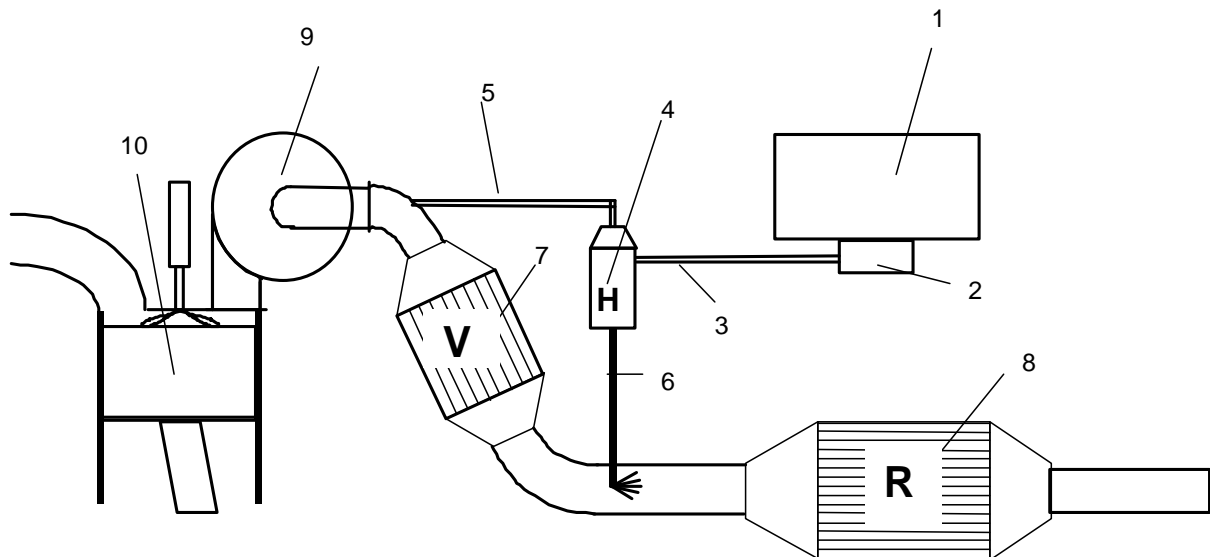
- Erhebliche Absenkung des Druckverlustes,
- Umsatzverbesserung (ca. Faktor 5) durch Erhöhung der Kontaktzeit (reziproke Raumgeschwindigkeit) für die Harnstoffzersetzung durch die Verminderung des Abgasvolumenstroms [2].

Bei Verzicht auf den Einsatz eines V-Kats wird der H-Kat ebenfalls im Nebenstrom angeordnet. Es entsteht ein 1/H-RO-System, welches einem gleichvolumigen SCR-Katalysator (R-Kat) in seiner Reduktionsaktivität deutlich überlegen ist.

### 3.4 Zukünftige Systeme

Für die Zukunft ist eine weitere Verkleinerung des GD-KAT-Systems vom V/H-RO-Typ auf ca. 18 Liter anzustreben, um dessen Fahrzeugtauglichkeit weiter zu verbessern. Es ist Potenzial vorhanden, die R-Kats um maximal. 40% zu verkürzen (Fig.2, System 2005).

#### 4. Festharnstoff-gespeister Ammoniakgenerator für die Pkw-Anwendung (VFI-Forschungsprojekt)



**Fig. 3:** GD-KAT-System (V/H-R-Typ) mit externem Ammoniakgenerator für Pkw-Anwendung[13].

Legende: 1 Harnstoffpelletvorratsbehälter, 2 Dosier- und Fördereinrichtung, 3. Pelletzuführung, 4 Ammoniakgenerator (elektrisch beheizter Reaktor mit H-Kat), 5 Zuführung des Abgashilfsstroms, 6 Zuführung des ammoniakhaltigen Hilfsstroms, 7 Voroxidationskatalysator (V-Kat), 8 SCR-Katalysator (R-Kat), 9 Abgasturbolader, 10 Motorbrennraum

In Fig.3 [13] ist ein GD-KAT-System vom V/H-R-Typ mit einem externem Ammoniakgenerator 4 für die Pkw-Anwendung gezeigt. Aus einem Vorratsbehälter 1 werden handelsübliche Harnstoffprills (kugelförmige Pellets mit ca. 2mm Durchmesser) mit einem Zellenraddosierer 2 in die auf 400-500°C elektrisch geheizte Reaktorzone des Ammoniakgenerators 4 eindosiert. Im Thermoreaktor erfolgt eine Blitzthermolysse des Harnstoffs nach Reaktion (1). Im angeschlossenen H-Kat (Emitec-Mischerträger) erfolgt mit dem Wasserdampf des Abgashilfsstroms 5 (ca. 1% der Abgasmenge), der vor dem H-Kat entnommen wird, eine Hydrolyse der HNCO nach Reaktion (3). Die Eindüsung des nach der Summenreaktion (2) gebildeten Ammoniaks erfolgt über die Leitung 6 in den Hauptabgasstrom vor dem R-Kat 8. Das beschriebene System wird derzeit im Fahrversuch getestet. Im MVEG-Test wurde >70% NO<sub>x</sub>-Umsatz erreicht. Ein Harnstoffvorrat von 13 Liter Pellets ist für ein Inspektionsintervall von 40.000 km ausreichend. Bei Ersatz des V-Kats durch einen Pt-beschichteten PM-Katalysator [8] wird eine simultane Rußabscheidung und -oxidation möglich.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Gasförmiges Ammoniak ist das einzige bekannte Reduktionsmittel, welches im mageren Abgas selektiv  $\text{NO}_x$  in Gegenwart von  $\text{O}_2$  zu  $\text{N}_2$  reduziert. Ein Einsatz von Ammoniak in Druckflaschen ist für Fahrzeuge aus Sicherheitsgründen nicht empfehlenswert. Deshalb werden Ammoniakgeneratoren eingesetzt, die Ammoniak aus harmlosen Harnstoff in der für die  $\text{NO}_x$ -Reduktion erforderlichen Menge im Fahrzeug erzeugen.

Bei der Anwendung für Nfz wird in den nächsten Jahren in der EU eine adequate Logistik für AdBlue zur Verfügung stehen. Anders sind die Verhältnisse in USA. Zur Erfüllung der US 2010-Grenzwerte kommt wohl nur die Verwendung von festem Harnstoff als Reduktionsmittel in Frage. Auch beim Pkw ist wegen der vielversprechenden Entwicklungsergebnisse des VFI-Projekts "Feststoff-SCR" an der Uni Kaiserslautern [9,12,13] die Verwendung von Harnstoffpellets zu diskutieren.

## Literatur

- [1] Döring, A., (MAN Nutzfahrzeuge AG) 1999, Verfahren zur Behandlung von Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen mit Harnstoff EP105 2009
- [2] Döring, A., Jacob, E., (MAN Nutzfahrzeuge AG) 2001, GD-KAT: Abgasnachbehandlungssystem zur Verringerung von Partikeln- und  $\text{NO}_x$ -Emissionen bei Nutzfahrzeug-Dieselmotoren in: A. Leipertz (Hrsg.) Motorische Verbrennung – aktuelle Probleme und moderne Lösungsansätze (5. Tagung, HdT Essen), BEV Heft 2001.1, Erlangen, S. 513-528
- [3] Jacob, E. (MAN Nutzfahrzeuge AG) 1994, Verfahren und Vorrichtung zur selektiven katalytischen  $\text{NO}_x$ -Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen, EP 0487 886
- [4] Jacob, E., Kreutmair, J., (MAN Nutzfahrzeuge AG) 1997, Vorrichtung zur katalytischen  $\text{NO}_x$ -Reduktion, EP 0555746
- [5] Jacob, E., Kreutmair, J., 1997, (MAN Nutzfahrzeuge AG) Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von  $\text{NO}_x$  in wasserdampf- und sauerstoffhaltigen Gasen, EP 0615 777
- [6] Jacob, E., Emmerling, G., Döring, A., Graf, U., Harris, M., Hupfeld, B., 1998,  $\text{NO}_x$ -Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystemen (GD-KAT), 19. Internationales Wiener Motorensymposium, H.P. Lenz (Hrsg.), Fortschritt-Berichte VDI Reihe 12, Nr. 348, Bd. 1, 366-86
- [7] Jacob, E., Döring, A., 2000, GD-KAT: Abgasnachbehandlungssystem zur simultanen Kohlenstoffpartikel-Oxidation und  $\text{NO}_x$ -Reduktion für EuroIV/V-Nfz-Dieselmotoren, 21. Internationales Wiener Motorensymposium, H.P. Lenz (Hrsg.) VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 12 Nr. 420, Band 2, S. 311-329
- [8] Jacob, E., D'Alfonso, N., Döring, A., Reisch, S., Rothe, D., Brück, R., Treiber, P., 2002, PM-KAT: Nichtblockierende Lösung zur Minderung von Dieselruß für EuroIV-

Nutzfahrzeugmotoren, 23. Internat. Wiener Motorensymp., H.P. Lenz (Hrsg.) VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 12, Nr. 490, Band 2, Düsseldorf VDI-Verlag, S. 196-216

- [9] Jacob, E., Müller, W., Herr, A., Käfer, S., Lacroix, A., (MAN Nutzfahrzeuge AG) 2003, Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Ammoniak, Europ. Patentanmeldung EP 1 338 562
- [10] Jacob, E., Döring, A., 2003, Vom SCR-Katalysator zum Gesteuerten Dieselmotorkatalysator (GD-KAT), VDA Technischer Kongress, Wolfsburg 2./3. April 2003
- [11] Koebel, M., Strutz, E.O., 2003, Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects, Ind. Eng. Chem. Res. 42, 2093-2100
- [12] Müller, W., Herr, A., Käfer, S., Lacroix, A., Jacob, E., 2002, Selektive katalytische NO<sub>x</sub>-Reduktion im Dieselmotorenabgas unter Verwendung von trockenem Harnstoff, 11. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik
- [13] Müller, W., Jacob, E., Herr, A., Käfer, S., Lacroix, A., 2004, Trockenharnstoff-SCR, Abgas- und Partikelemissionen, 3. AVL-Forum – Sinsheim, 14./15.9. 2004, in Vorbereitung