

Perspektiven der mobilen SCR-Technik

Perspectives on Mobile SCR Technology

Dr. Eberhard **Jacob**
Emitec GmbH, Lohmar

Zusammenfassung

Zur Minderung der NO_x-Emissionen von Dieselmotoren wurden seit ca. 1990 sowohl durch innermotorische Maßnahmen als auch durch Abgasnachbehandlung mit der SCR-Technik große Fortschritte erzielt. Bei den motorischen Maßnahmen kommt der Abgasrückführung (AGR) große Bedeutung zu, bei der Nachbehandlung der Abgase ist die Harnstoff-SCR-Technik zur effizientesten Art der NO_x- Reduktion bei mager laufenden Verbrennungsmotoren herangereift. Bei Nfz-Motoren erfolgt seit 2005 Serieneinsatz für die EuroV-Stufe. Hierbei werden Motoren ohne Abgasrückführung (AGR) eingesetzt, deren Abgas aber die Katalysatoren mit relativ hohen NO_x- und Harnstoff- Konzentrationen belastet. Im Pkw-Bereich ist durch innermotorische NO_x-Minderung mit AGR die Katalysatorbelastung ca. fünfmal geringer. Hohe Aktivität, Selektivität und Dauerstabilität (bei > 500 °C) von neuentwickelten SCR-Katalysatoren auf Eisenzeolith-Basis ermöglichen die Vorschaltung von Dieselpartikelfiltern. Die Technologie der Zukunft wird auf einer drastischen Absenkung der NO_x-Bildung im Motor basieren und damit die spezifische Belastung der Katalysatoren mit NO_x und Harnstoff signifikant verringern. So wird man auch künftigen sehr niedrigen NO_x-Limits entsprechen können. Bei Nfz wird man durch Einführung der innermotorischen NO_x-Verminderung mit AGR eine Angleichung der SCR-Technik an die der Pkw erhalten. Dem SCR-Katalysator wird ein Voroxidationskatalysator und Filter vorgeschaltet. Als wichtiger technischer Fortschritt wird die Einführung „turbulenter“, radial offener Katalysatoren und von Festharnstoff als Reduktionsmittel beschrieben.

Abstract

Since 1990 NO_x emissions from diesel engines have come down dramatically because of engine-based measures and selective catalytic reduction (SCR) after-treatment. Among these engine-based measures exhaust gas recirculation (EGR) plays the most important role. Urea SCR was developed as the most efficient method of reducing NO_x emissions in the exhaust of lean-running engines. Serial applications that meet the Euro V standard were introduced in commercial vehicles at the beginning of 2005. These systems are based on non-EGR engines and consequently expose the catalysts to high NO_x and urea concentrations. In passenger car applications that are currently being developed the catalyst load is smaller by a factor of approx. 5. However, the diesel particulate filter (DPF) located upstream from the SCR system requires a significantly higher permissible operating temperature for the SCR catalysts in these applications. This paper examines the prospects of mobile SCR technology, which is being developed to meet future ultra-low NO_x emission limits.

Future SCR technology for trucks is expected to become more similar to the approach currently applied to cars, following the implementation of engine-based NO_x reduction through EGR and pre-oxidation catalyst/filters, which will result in a lower specific catalyst load of NO_x in high-EGR engines. The introduction of “turbulent”, radially open catalysts and solid urea as a reducing agent represents an important technical breakthrough.

1 Einführung

1.1 Motivation

Die zukünftig extrem strengen Abgasnormen für Nutzfahrzeuge (Euro VI, US 2010) und Pkw mit mager laufenden Verbrennungsmotoren (Angleichung der Emissionslimits an die der mit Lambda 1-Technik betriebenen Ottomotoren) sowie die für 2010 geplante Einführung eines NO₂-Immissionsgrenzwerts von 40 µg/m³ als Jahresmittelwert in der EU erfordern eine Ausschöpfung aller Möglichkeiten zur NO_x-Emissionsminderung, d. h. innermotorische Maßnahmen (AGR) müssen mit einer Abgasnachbehandlung kombiniert werden. Die selektive katalytische NO_x-Reduktion ist die bevorzugte Methode der NO_x-Reduktion im Abgas, da sie sich durch folgende Merkmale auszeichnet:

- Kontinuierliche Reduktion mit Ammoniak aus Vorläufersubstanzen, insbesondere AdBlue[®],
- hoher NO_x-Umsatz im gesamten Motorkennfeld,
- NO₂ ist reaktiver als NO und deshalb leichter reduzierbar,
- alterungs- und schwefelresistente Katalysatoren sind verfügbar.

Diese Merkmale der SCR-Technik werden nachfolgend genauer erläutert und daraus das Potential für zukünftige Entwicklungen abgeleitet. Sekundäre Themenkreise, wie Diagnose und Regeltechnik (OBD, Sensorik, Aktuatorik), Simulation und Softwareentwicklung (CFD- und numerische Modellierung, Dosieralgorithmen) bleiben unberücksichtigt.

1.2 Entwicklungsgeschichte

Die selektive katalytische Reduktion von NO_x durch Ammoniak (Ammoniak-SCR) hat sich seit den 80er Jahren als eine ausgereifte Technologie zur Minderung der NO_x-Emissionen von Kraftwerken und Industrieanlagen entwickelt. Die chemischen Grundlagen dieser Katalyse sind in den Grundzügen bereits bekannt [Kö92].

Die Anwendung des SCR-Verfahrens für den mobilen Bereich wurde in Deutschland in einer seit 1989 ununterbrochenen Forschungstätigkeit im Rahmen von FVV- und VFI-Vorhaben erarbeitet. Die Herausforderungen betrafen vor allem die Ertüchtigung

für die instationäre Fahrweise, die Verwendung von Harnstoff in wässriger Lösung und in fester Form statt NH_3 als Reduktionsmittel, die Verbreiterung des Arbeitstemperaturbereichs, die Verbesserung der volumenspezifischen Aktivität und die Applikation beim Pkw. Eine Zusammenstellung dieser Aktivitäten und der Forschungsberichte wird im Oktober 2006 publiziert [Mü06b].

Seit 1992 befassten sich besonders die Firmen MAN Nutzfahrzeuge AG, Daimler Chrysler AG (damals: Daimler-Benz AG) und Siemens AG mit der Entwicklung einer SCR-Technik für Nfz-Motoren mit Harnstoff als Reduktionsmittel (Harnstoff-SCR). Bereits 1992 wurde die NO_x -Emission eines MAN Euro0-Motors (Rohemission: 10 g/kWh NO_x) durch Abgasnachbehandlung mit dem SCR-Verfahren unter Verwendung von Harnstoffwasser als Reduktionsmittel im Stationärzyklus (13-Stufentest) auf die des späteren EuroV-Grenzwerts von 2 g/kWh NO_x abgesenkt [Ja93,03]. Das SCR-Verfahren erwies sich demnach zur Reduktion der NO_x -Emission als sehr effektiv und wird deshalb von den europäischen Nfz-Herstellern bevorzugt angewandt, um mit Nicht-AGR-Motoren die EuroV-Grenzwerte zu erfüllen. Die Entwicklungsfortschritte in der SCR-Technik wurden mehrfach beschrieben [Ja98,00,03,04a/b,06]. Charakteristisch für die Technik der MAN Nutzfahrzeuge AG ist der zusätzliche Einsatz von Hilfskatalysatoren, die die Praxistauglichkeit und Kompaktheit des Systems erhöhen. Gegenwärtig sorgen in EuroV-Fahrzeugen von MAN Harnstoffzersetzungs- und Ammoniaksperr-Katalysatoren für ein vergleichsweise sehr geringes Volumen der SCR-Katalysatoren.

2 Mobil-SCR: Stand der Technik und Perspektiven

2.1 Reduktionsmittel (Ammoniakvorläufersubstanzen)

2.1.1 Überblick

Ammoniak ist die einzig bekannte chemische Verbindung, die NO_x in Gegenwart von Sauerstoff (=stärkeres Oxidationsmittel als NO) an reaktanden- und produktselektiven Katalysatoren (SCR-Katalysatoren) unter Bildung von Stickstoff zu reduzieren vermag. Für den Fahrzeugeinsatz ist das Mitführen von Ammoniak in Druckflaschen ein Sicherheitsrisiko. Deshalb werden Vorläuferverbindungen des Ammoniaks eingesetzt, die im Abgasstrang der Fahrzeuge unter Ammoniakbildung zersetzt werden können.

Als geeignetes, zukünftig europaweit verfügbares NO_x -Reduktionsmittel für die SCR-Abgasnachbehandlung europäischer Nutzfahrzeuge wurde eine eutektische Lösung von 32,5 % Harnstoff in Wasser (AdBlue[®]) ausgewählt, deren Qualität durch eine ISO-Norm weltweit definiert wird. Die Eigenschaften von AdBlue[®] zeigen folgende Schwachpunkte:

- Gefrierpunkt von -11 °C ,

- Bildung fester Rückstände bei verzögerter Verdampfung,
- Gehalt an aktivem Ammoniak ist mit 0,2 kg NH₃/kg relativ gering,

die erhöhten Aufwand bei Anwendung und Logistik verursachen.

Deshalb ist die Suche nach alternativen flüssigen und festen Reduktionsmitteln für die mobile SCR-Technik sehr aktuell. Eine drastische Erhöhung des Gehalts an aktivem Ammoniak lässt sich durch die Verwendung von Feststoffen, wie Ammoniumcarbamat oder Harnstoffpellets, erzielen. In **Abb. 1** sind vier potentielle Vorläuferverbindungen des Ammoniaks sehr unterschiedlicher Eignung zusammengestellt. Um die chemische Verwandtschaft dieser Verbindungen zu demonstrieren, sind auf der rechten Hälfte der **Abb. 1** die Strukturen zweier Ammoniumsalze: Ammoniumcarbamat (AC) und Ammoniumformiat (AF) gezeigt, die sich formal und real durch Wasserabspaltung in die Verbindungen Harnstoff (HS) und Methanamid (MA) (beide auf der linken Hälfte von **Abb. 1**) überführen lassen.

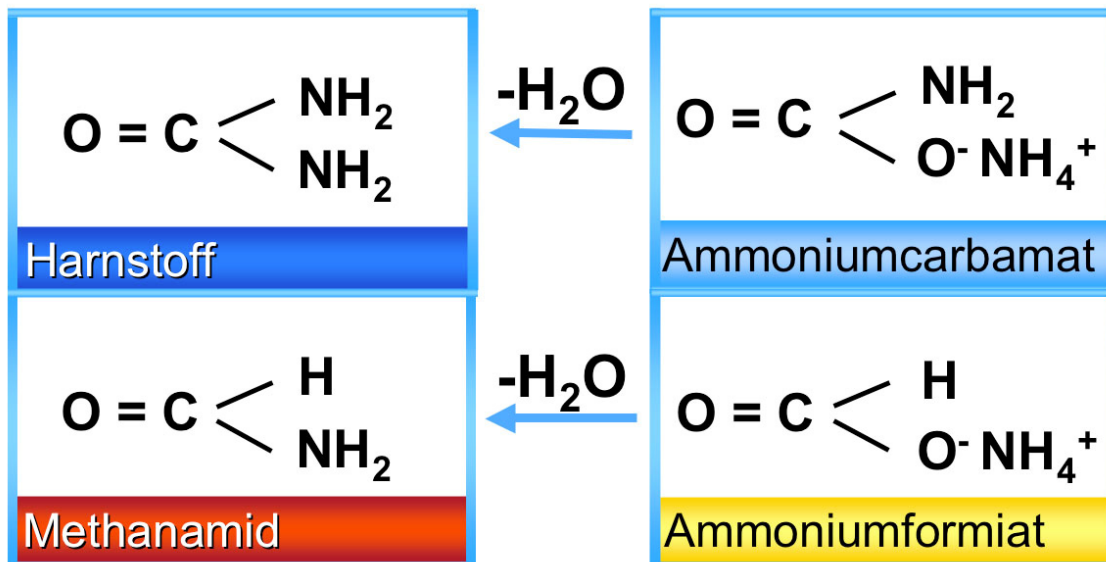


Abb. 1: Beziehungen zwischen der chemischen Struktur verschiedener Ammoniakvorläuferverbindungen. Durch Wasserabspaltung entsteht HS aus AC und MA aus AF

Fig. 1: Chemical structure relationships of various ammonia precursors. By dehydration it forms HS from AC and MA from AF

Die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind höchst unterschiedlich. AC wird durch Wasser hydrolysiert, muss also unter Ausschluss von Feuchtigkeit gehandhabt werden und zerfällt in der Wärme leicht in Ammoniak und Kohlendioxid. Der Ammoniakpartialdruck von AC beträgt ca. 3 bar bei 80 °C. Deshalb wird AC zur Ammoniakgewinnung in Druckbehältern gehandhabt.

Ammoniumformiat (AF) zerfällt an SCR-Katalysatoren oberhalb von 200-300 °C in Ammoniak und Kohlenmonoxid. Durch Dehydratisierung entsteht aus AF das giftige Methanamid (MA) (**Abb.1**). Harnstoff (HS) verbleibt als einzige Verbindung, die für den mobilen Einsatz als vollkommen ungefährlich eingestuft werden kann. Die Er-

zeugung von Ammoniak aus HS ist allerdings nicht einfach, da bei der Thermolyse Nebenreaktionen ablaufen können, die zu nichtflüchtigen Rückständen und Betriebsstörungen führen können.

2.1.2 Alternativen zu AdBlue®

2.1.2.1 Flüssige Reduktionsmittel

Ammoniakvorläuferverbindungen, die in wassergelöster Form eingesetzt werden, lassen sich leichter in das Abgas eindosieren als Feststoffe.

Ammoniakvorläufer- substanz (AV)	Fp [°C]	Zusammens. [Gew. -%]					Gehalt an aktivem Ammoniak	
		HS	AF	MA	AC	H ₂ O	pro Gewicht [kg/kg]	pro Volumen [kg/L]
AdBlue (HS)	-11	32,5				77,5	0,20	0,22
Ammoniumformiat (AF)	-35		40			60	0,13	0,14
Denoxium -30 (HS+AF)	-26/-30	20	26			54	0,20	0,22
Methanamid (MA)	-28			80		20	0,30	0,33
Ammoniumcarbamat (AC)					>99		0,44	
Harnstoff (HS)-Perlen Ø 2mm	133	>99					0,57	0,42

Tab. 1: Festpunkte, chemische Zusammensetzung und Ammoniakbildungspotential von wassergelösten und festen Ammoniakvorläuferverbindungen

Tab. 1: Freezing points, chemical composition and content of active ammonia of solved and solid ammonia precursors

AdBlue® allerdings erfordert wegen seines Gefrierpunktes von nur –11 °C Zusatzheizungen im Dosier- und Fördermodul und im Tank, sowie bei den Abfüllstationen, um die Wintertauglichkeit zu garantieren. Um diesen Zusatzaufwand einzusparen, wurden alternative flüssige Reduktionsmittel vorgeschlagen.

In **Tab. 1** sind Eigenschaften und Zusammensetzung von Lösungen von HS, AF und MA in Wasser aufgelistet. Der Gefrierpunkt dieser Lösungen sollte sich an den CFPP (Cold Filter Plugging Point) des Dieselkraftstoffs, der bei Winterdiesel in Mitteleuropa bei –25 °C liegt, orientieren.

Besonders geeignet erscheint Ammoniumformiat (AF). Eine 40%ige Lösung von AF in Wasser gefriert bei –35 °C und kann auch beim langsamen Verdampfen keine Rückstände bilden. Daher wurde die Zersetzung von AF an verschiedenen SCR-Katalysatoren mit einer Modellgasanlage untersucht. AF kann danach nur mit Einschränkungen empfohlen werden, da sich durch die Dissoziation des AF bei Temperaturen unter 300 °C und hoher Katalysatorbelastung Ameisensäure bildet, insbesondere bei Überdosierung [Kr06c]. Weitere Nachteile von AF betreffen sein

Korrosionsverhalten, denn die korrosive Wirkung der Ameisensäure ist aus dem chemischen Anlagenbau hinreichend bekannt, und der um 35 % geringere Gehalt an aktivem Ammoniak im Vergleich zu AdBlue®. Um den Gehalt an aktivem Ammoniak auf das Niveau von AdBlue® anzuheben, kann dem Ammoniumformiat Harnstoff beigemischt werden. Allerdings muss man damit auch die wie bei Harnstoff mögliche Bildung von festen Polymerisationsprodukten akzeptieren. Eine Lösung von 24 % AF und 20 % HS in Wasser (Fp.-30 °C) ist als Denoxium-30 im Handel. Ein „dual use“-System mit AdBlue® im Sommer und Denoxium-30 im Winter würde die Zusatzkosten für die Frostsicherheit vermeiden. Eine Freigabe von Denoxium-30 bedarf einer internationalen Normung, für die mindestens drei Jahre anzusetzen sind.

Eine Lösung von Methanamid (MA) in wässriger Lösung (Fp.-28 °C) ist auch bei 100 °C unzersetzt langzeitstabil und lässt sich leicht und rückstandsfrei verdampfen. Sie verhält sich an bestimmten SCR-Katalysatoren ähnlich wie Ammoniumformiat, besitzt einen um 50 % höheren Gehalt an aktivem Ammoniak im Vergleich zu AdBlue® und ist ebenfalls biologisch abbaubar (WGK 1). Trotz sonstiger perfekter verfahrenstechnischer Eignung ist die Anwendung dieses Reduktionsmittels im mobilen Bereich wegen seiner teratogenen Eigenschaften problematisch, obwohl seine Giftigkeit durchaus mit der des Ottokraftstoffs zu vergleichen ist [Ja05b].

2.1.2.2 Festharnstoff

Fester Harnstoff reduziert die mitzuführende Reduktionsmittelmenge um fast die Hälfte gegenüber einer wässrigen Harnstofflösung (AdBlue®) (**Tab. 1**) und verbessert die Tieftemperaturaktivität des Systems. Ein Nachfüllen des Harnstoffvorrats kann bei der Pkw-Anwendung auf die Fahrzeuginspektionen beschränkt werden.

Die thermische und katalytische Aufbereitung von Festharnstoff kann mit Hilfe eines elektrisch beheizten Reaktors im Abgasnebenstrom [Mü02] oder im Hauptstrom [Mü06b] erfolgen. Ein Katalysator zur Hydrolyse der Isocyansäure ist bei der Nebenstromvariante integriert, bei Anordnung des Reaktors im Hauptstrom (**Abb. 2**) kann dieser entfallen.

Dosiert wird nach einem Zellenradprinzip, wobei die Harnstoffpellets mit Unterstützung eines Förderluftstroms aus den Zellen ausgetragen und durch eine Rohrleitung zum Reaktor gefördert werden. **Abb. 3** zeigt für einen stationären Kennfeldpunkt die Änderung der NO- und NO₂-Konzentration bei spontanem Ein- und Ausschalten der Festharnstoffdosierung. Bei dieser diskontinuierlichen Dosierung des in Pelletform im Fahrzeug mitgeführten Harnstoffs wird das temperaturabhängige Ammoniakspeicherverhalten des SCR-Katalysators zur Erzielung hoher Umsätze bei minimalem Ammoniakverlust genutzt.

Gegenüber der Methode mit thermischer Zersetzung einer wässrigen Harnstofflösung im Abgassystem bietet ein Festharnstoffsystem aufgrund der Zersetzung von Pellets in einem Reaktor wichtige Vorteile. Zur Erzielung vergleichbarer Umsätze im MVEG-Kalttest ist die im SCR-Katalysator vorzulagernde Reduktionsmittelmenge deutlich geringer und entsprechend vermindert sich die Gefahr von Ammoniak-

schlupf. Im Hinblick auf zukünftige gesetzliche Begrenzungen von Sekundäremissionen (Limit: 10 ppm Ammoniak) gewinnt dieser Vorzug an Bedeutung.

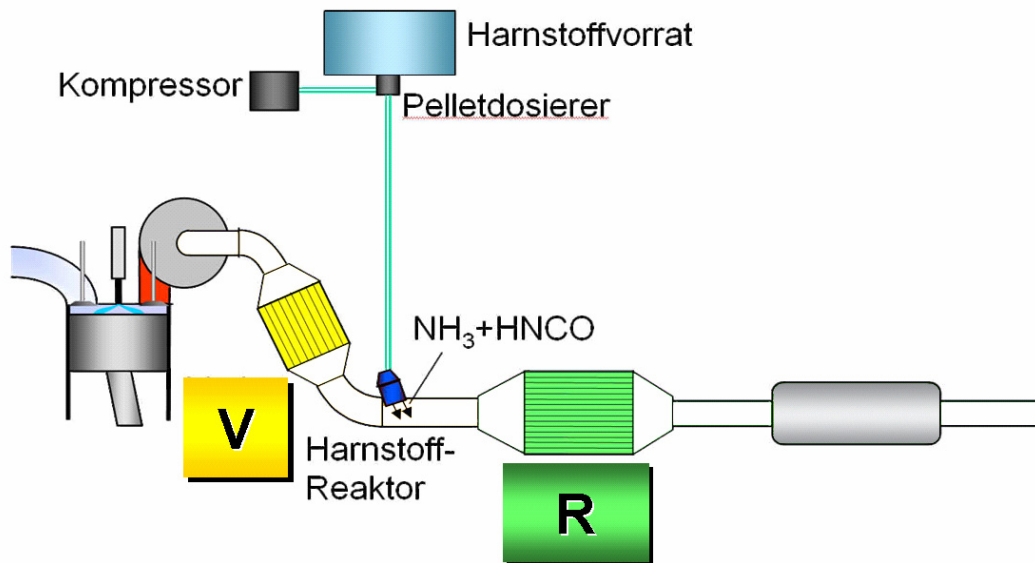


Abb. 2: Schema eines Festharnstoffsystems mit Reaktor im Abgashauptstrom [Mü06b]

Fig. 2: Setup of solid urea system with reactor in exhaust gas main flow [Mü06b]

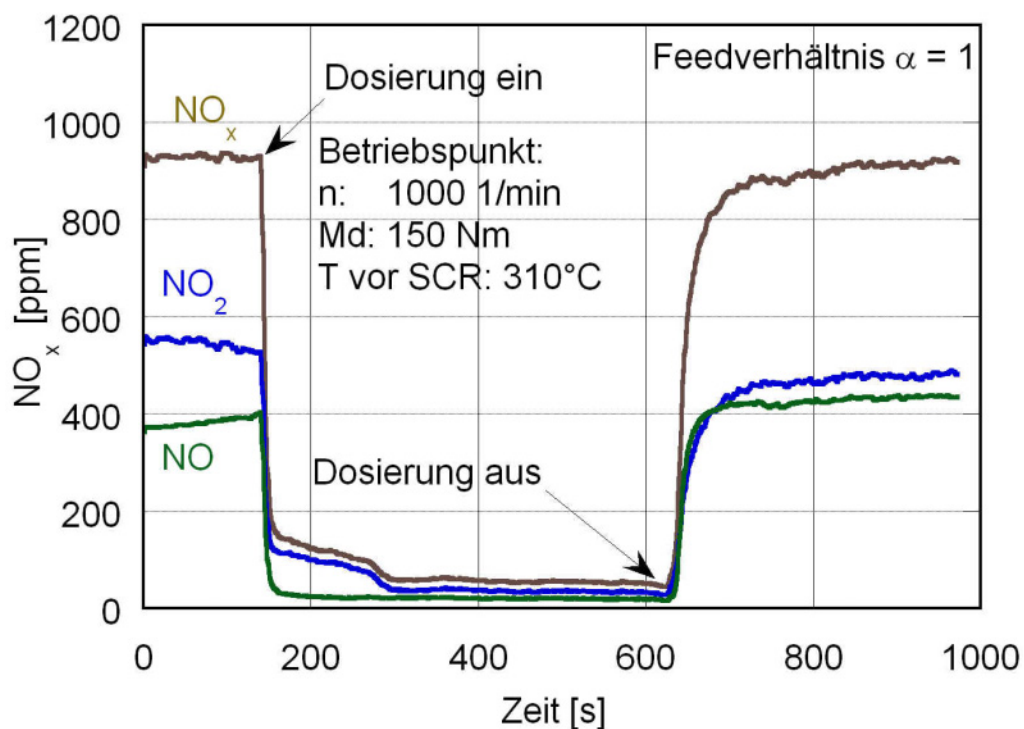


Abb. 3: NO_x -Umsatz und dynamisches Verhalten eines Festharnstoff-Systems [Mü06b]

Fig. 3: NO_x conversion and dynamic behaviour of solid urea system [Mü06b]

Weiterhin entfällt gegenüber der Verwendung von wässriger Harnstofflösung die Notwendigkeit einer aufwändigen Systembeheizung, da es kein Einfrieren gibt und die Funktion des Systems beim Fahrzeugstart sichergestellt ist.

In Motorenversuchen und Fahrzeugrollenprüfstandtests konnte die Funktionstüchtigkeit des Festharnstoffsystems nachgewiesen werden. Ein Feldversuch über ca. 20.000 km bestätigte darüber hinaus die grundsätzliche Fahrzeugtauglichkeit des Systems.

Ohne Unterstützung von Katalysatorheizmaßnahmen wurden im europäischen Fahrzyklus NO_x -Umsätze von 60 % erreicht und mit einem betriebswarmen System 90 %. Dieses Konvertierungspotenzial ist zur Erfüllung zukünftiger sehr strenger NO_x -Grenzwerte erforderlich und nach heutigem Stand der Technik, vor allem im Bereich hoher Motorlastzustände, nur durch SCR-Systeme auf der Basis von Ammoniak als Reduktionsmittel zu erreichen.

Zur Erfüllung des Euro4-Grenzwertes für einen Oberklasse-Pkw mit lediglich Euro2-Emissionsniveau wurde eine Menge von ca. 9,5 kg bzw. 13 Litern Schüttvolumen für eine Strecke von 40.000 km ermittelt.

Bei Nutzfahrzeugen wird es zur Realisierung der extrem strengen EPA 2010- und EuroVI-Grenzwerte erforderlich sein, neben der NO_x -Minderung durch Abgasnachbehandlung auch die Rohemissionen durch motorseitige Maßnahmen abzusenken. Diese Maßnahmenkombination begrenzt die mitzuführende Menge an Festharnstoff auf Werte in der Größenordnung von 10 Litern für eine Fahrstrecke von 10.000 km. Die Verwendung von Festharnstoff bei Nfz in der EU wird wegen der zukünftig vorhandenen AdBlue[®]-Infrastruktur erst sinnvoll, wenn sich Festharnstoff beim Pkw über einige Jahre hinweg wirklich bewährt hat. In anderen Ländern, z. B. in USA, wäre die Einführung von Festharnstoff als Reduktionsmittel generell zu bevorzugen.

Die Verfügbarkeit von kugelförmigem Harnstoffgranulat hoher Stabilität und Uniformität (Harnstoffperlen/Urea beads) hat zwischenzeitlich die Realisierungschancen der Festharnstofftechnologie deutlich verbessert. Mit der Normung von Festharnstoff soll noch 2006 begonnen werden.

Im Ergebnis ist ein fahrzeugtaugliches Festharnstoffsystem gegenüber der Flüssigvariante (AdBlue[®]) durch geringere Bauraumanforderungen, Wegfall der Gefrierproblematik, günstigere Voraussetzungen hinsichtlich der Dosierung des Reduktionsmittels und der Vermeidung von Ammoniak schlupf vorteilhafter. Die Systemkosten werden vor allem durch die Einsparung von Gefrierschutzmaßnahmen konkurrenzfähig sein. Festharnstoff wird ein hohes Potenzial für eine zukünftige Anwendung eingeräumt: „Fester Harnstoff ist die vernünftiger Lösung im Vergleich zu AdBlue[®]“ [Pi06c].

Ein alternatives Feststoffdosiersystem wurde auf Basis Ammoniumcarbammat, AC entwickelt [He02, Wi06]. Problematisch ist hier die großtechnische Herstellung und Abfüllung von AC in kleine Druckbehälter und der Sicherheitsaspekt.

2.2 Aktivität und Selektivität von SCR-Katalysatoren und Hilfskatalysatoren

2.2.1 „Turbulente“ Katalysatorträger

2.2.1.1 Turbulenz und Katalysatoraktivität

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit an Katalysatoren wird bestimmt durch die nacheinander abfolgenden Schritte:

- Stofftransport der Reaktanden aus der Kernströmung des Katalysatorkanals und Filmdiffusion durch die Grenzschicht an die äußere Katalysatoroberfläche (äußerer Stofftransport),
- Stofftransport der Reaktanden in das Porensystem des Washcoats, an die innere Oberfläche („Porendiffusion“),
- Chemische Reaktion an den aktiven Zentren, dem eigentlichen Katalysator („Reaktionskinetik“),
- Stofftransport der Reaktionsprodukte aus dem Porensystem zur äußeren Oberfläche,
- Stofftransport der Reaktionsprodukte von der Katalysatoroberfläche und Filmdiffusion durch die Grenzschicht in die Gasphase des Katalysatorkanals.

Jeder dieser Teilschritte kann geschwindigkeitsbestimmend für die Umsatzrate sein; bei den typischen Bedingungen eines Automobilkatalysators ist die Reaktionskinetik meist nur bei niedrigen Abgastemperaturen limitierend, während über einen weiten Lastbereich der innere Stofftransport in den Poren und der äußere Stofftransport durch die Grenzschicht für die effektive Reaktionsgeschwindigkeit und damit für die Emissionsminderung ausschlaggebend ist. Durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit und damit der Reynoldszahl kann der Stofftransportkoeffizient gesteigert werden. Eine vielfach höhere Leistung ist mit turbulenter Strömung zu erzielen, die aber nicht durch höhere Strömungsgeschwindigkeit realisiert werden kann, da der Druckverlust zu hoch würde. Die positiven Turbulenz-Effekte können jedoch auch anders erreicht werden: Mit Katalysatorstrukturen, die durch ihre speziellen geometrischen Formen Turbulenz in der Strömung induzieren und damit den Stofftransportkoeffizienten signifikant anheben [Ma05]. Neue Fertigungstechnologien, Prozesstechniken und Werkstoffe erlauben heute die Umsetzung dieser Ideen. Neuartige Beschichtungsprozesse - abgestimmt auf strukturierte Metallträger-Technologien - wurden parallel entwickelt [Ja06]. Als Drei-Wege-Katalysatoren und als Diesel-Oxidationskatalysatoren sind diese „turbulenten“ Katalysatoren heute bereits in Serie [Br06].

2.2.1.2. Mischerwirkung von MX/PE, LS/PE- und PE/PE-Strukturen

Für die SCR-Technologie sind die Trägerstrukturen MX/PE, LS/PE- und PE/PE (**Abb. 4**) im besonderen Maße geeignet, da sie neben der Anregung turbulenter Strömung auch durch ihre radiale Durchlässigkeit, die Konzentrations- und Druckausgleich ermöglicht, zur Homogenisierung des Reduktionsmittels im Abgas beitragen [Br06, Ma05, St06a,b].

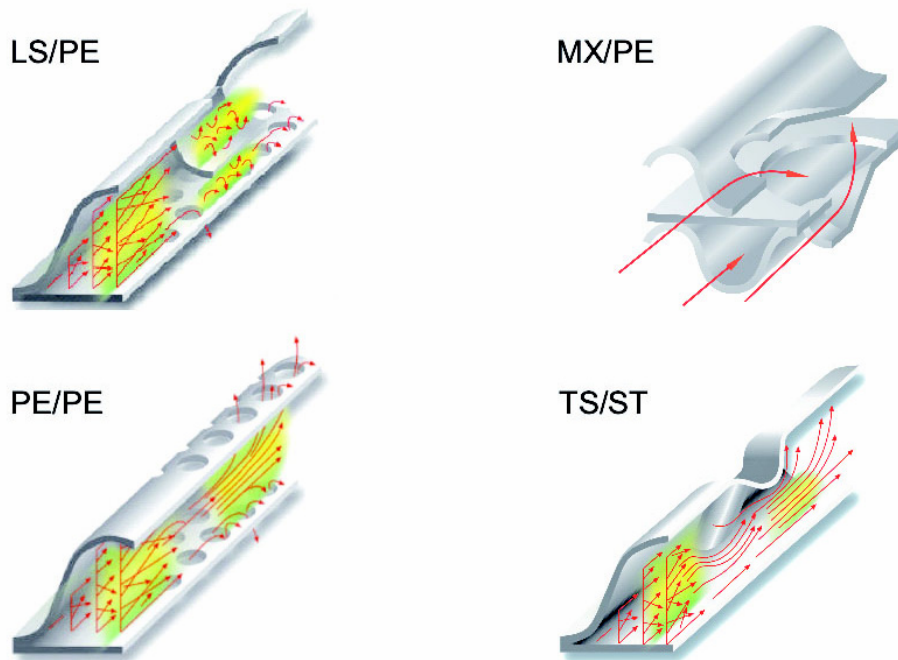


Abb. 4: Aufbau und Strömungsverhältnisse der untersuchten „turbulenten“, radial offenen Strukturen LS/PE, MX/PE, PE/PE und der geschlossenen Struktur TS/ST

Fig. 4: Set-up and flow conditions of the investigated „turbulent“, intermixing structures LS/PE, MX/PE, PE/PE. The TS/ST structure does not provide intermixing

Um den Mischeffekt zwischen den Katalysatorkanälen bei verschiedenen Trägerstrukturen messen zu können, wurde ein Tracergas in einem zentralen Einzelkanal an der Stirnfläche des Trägers aufgegeben und die radiale Dispersion des Tracergases nach Durchströmung des Trägers vermessen. Das Messergebnis ist in **Abb. 5** wiedergeben. In **Abb. 6** ist eine mit einem 9-Kanal-CFD-Modell berechnete Mischungsgüte in Abhängigkeit vom Abgasvolumenstrom gezeigt. Ein Wert von 0 bedeutet keine Vermischung, während ein Wert von 1 eine perfekte Verteilung des Tracergases repräsentiert. Die Tendenzen stimmen gut überein, die Absolutwerte zeigen wegen unterschiedlicher Randbedingungen Abweichungen. Die Reihenfolge der Mischungsgüte ergibt sich daraus zu $MX/PE > LS/PE > PE/PE > ST/ST$ (Standardglattkanalträger, radial geschlossen). In der Praxis bietet der LS/PE-Träger den besten Kompromiss zwischen Mischeffekt, Druckverlust und katalytischer Oberfläche (GSA) [St06a,b].

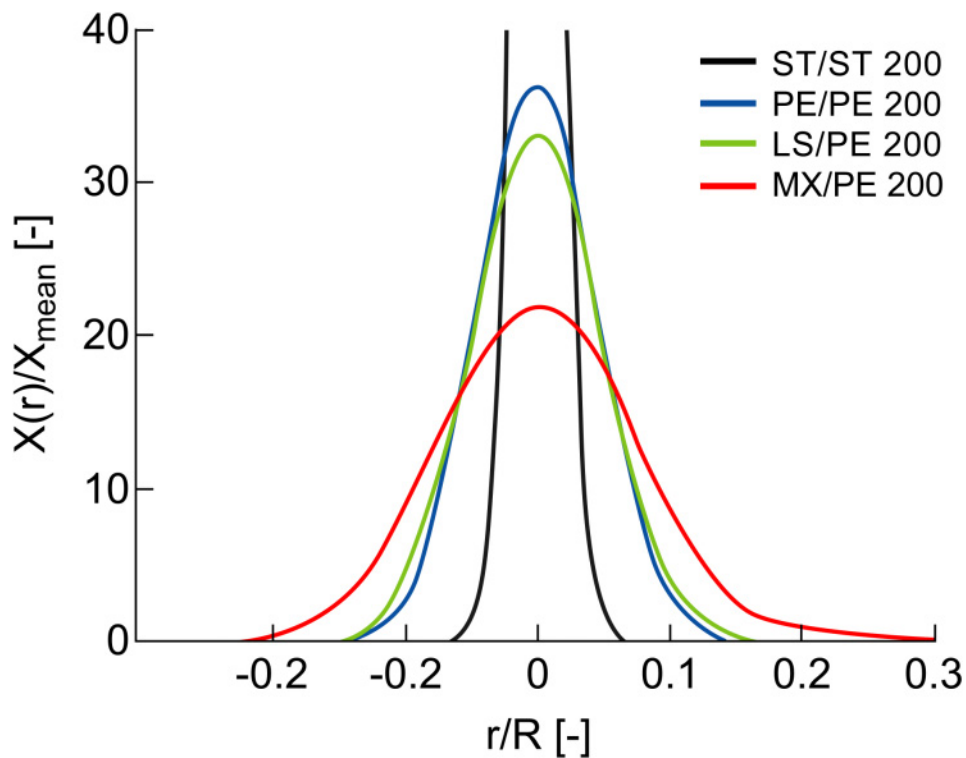


Abb. 5: Mischungsgüte: Dispersion 50 mm nach dem Katalysator bei 100 m³/h, 598 K [St06a]

Fig. 5: *Intermixing between catalyst channels: Dispersion downstream the catalyst at 100 m³/h, 598 K (R=50 mm) [St06a]*

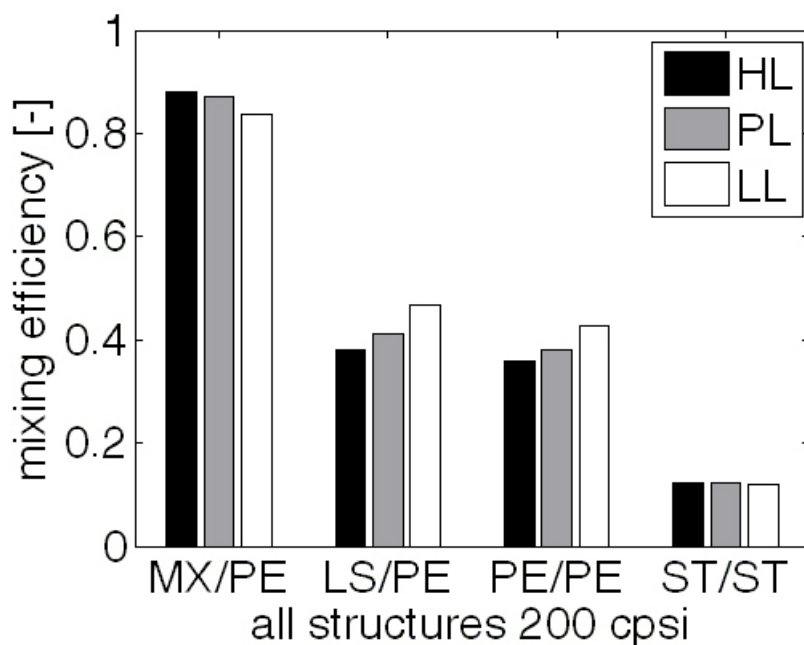


Abb. 6: Berechnete Mischungsgüte (LL: 100 m³/h, 598 K; PL: 200 m³/h, 598 K; HL: 300 m³/h, 723 K) [St06b]

Fig. 6: *Intermixing between catalyst channels: Calculated mixing efficiency [St06b]*

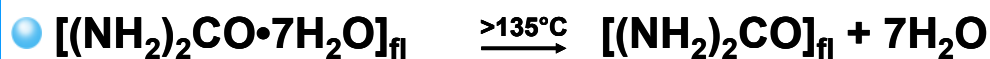
2.2.2 AdBlue®-Aufbereitung: Dispergieren, Verdampfen, Mischen und Zersetzen an H-Kats

Wird AdBlue® in das heiße Abgas eingesprüht, erfolgt eine Verdampfung von Wasser und Harnstoff. Wegen der Instabilität des molekularen Harnstoffs zerfällt er spontan in HNCO und Ammoniak. Dieser Prozess wird durch einen hohen Dispergierungsgrad der AdBlue®-Tröpfchen und eine längere Kontaktzeit begünstigt [Yi04, Bi06, Pi06a]. Deshalb ist es üblich, einen Verdampfer/Mischer (z. B. H in **Abb. 15**) einzusetzen, der eine „verspritzende“ Verdampfung/Zersetzung der AdBlue®-Tröpfchen bewirkt und damit die Einmischung der Produkte HNCO und NH₃ in das Abgas erheblich erleichtert. Eine langsame Zersetzung des Harnstoffs führt zur Bildung höhermolekularer, teilweise nichtflüchtiger Feststoffe [Sc04] und ist zu vermeiden.

Bei den hohen AdBlue®-Massenströmen, die bei EuroV-Nfz-Anwendungen zersetzt werden müssen, hat sich ein zweistufiger, mit Titandioxid beschichteter H-Kat [Ja06] bewährt. Er enthält in seinem Vorderteil (H-Kat A) einen grobzelligen Verdampfer/Mischer mit MX/PE-Struktur, der eine vollständige „Vergasung“ des AdBlue®-Sprühnebels zu H₂O, NH₃ und HNCO bewirkt [St06a,b]. In einer zweiten Stufe wird das hochreaktive HNCO durch katalytische Hydrolyse in Ammoniak [Ha06, Pi06a,b, St06a,b] umgewandelt. Damit wird die Bildung nichtflüchtiger Ablagerungen (z. B. in Form der durch Trimerisierung des HNCO entstehenden Cyanursäure) vermieden. Die entsprechenden chemischen Gleichungen sind in **Abb. 7** zusammengefasst.

Multifunktionsreaktor: Zweistufige Ammoniakbildung

Verdampfung des Wassers



Harnstoff-Thermolyse



H-Kat A

Isocyansäure-Hydrolyse



H-Kat B

Abb. 7: Harnstoffzersetzung am zweistufigen H-Kat

Fig. 7: *Decomposition of urea with a two-stage H-catalyst*

Die Verdampfung des Wassers bei AdBlue benötigt eine 4-fach höhere thermische Energie im Vergleich zu der bei der Harnstoffthermohydrolyse erforderlichen Wärmemenge [Kö02, Ja04a]. Bei der Zersetzung der in **Tab. 1** zusammengestellten flüssigen Ammoniakvorläufersubstanzen sind diejenigen energetisch im Vorteil, die den niedrigsten Wassergehalt haben.

Verfahrenstechnisch ergeben sich vier Möglichkeiten, Ammoniak aus Harnstoff im Abgas zu erzeugen (**Abb. 8**). Bei abgasexterner Fahrweise wird der Harnstoffzersetzungskatalysator (H-Kat) im Nebenstrom angeordnet [Ja90, Mü03]. Nachteilig ist hier die Erfordernis einer Zusatzheizung. Bei abgasinternen Verfahren wird der H-Kat vorzugsweise im Teilstrom eingesetzt, um der Harnstoffzersetzung eine höhere Kontaktzeit zu ermöglichen [Ja03,04a/b]. Dabei wird der H-Kat nicht mit zu hohen NO_2 -Konzentrationen beaufschlagt, so dass eine Belegung des H-Kats mit Ammoniumnitrat und damit dessen Deaktivierung vermieden wird [Ja06, Pi06b].

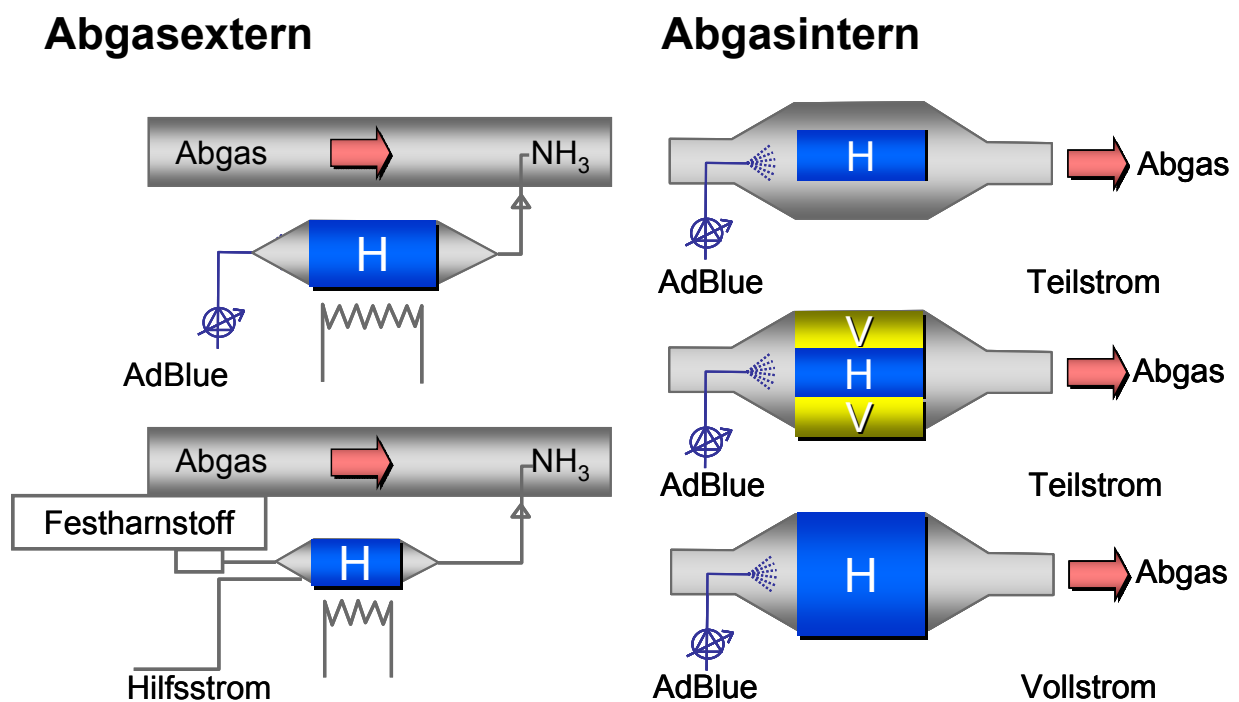


Abb. 8: Externe und interne NH_3 -Generatoren

Fig. 8: External and internal generation of ammonia

In Nfz-Anwendungen wird häufig der SCR-Katalysator als Verdampfer und H-Kat mitbenützt; dadurch wird aber eine deutliche Volumenvergrößerung nötig. Die hohe Präzision der Dosierung und Dispergierung des AdBlue[®] entscheidet über das NO_x -Konversionspotential und die Vermeidung unzulässiger Sekundäremissionen. Eine

luftunterstützte Zerstäubung von AdBlue® ist hier zwar sehr hilfreich [Hü05], doch wäre es eine deutliche Vereinfachung, könnte man auf die Zerstäubungsluft verzichten [Ma06].

Generell ist es vorteilhaft, AdBlue®-Verdampfer mit porösen, nur schwach sauren Substanzen mit hoher Oberfläche (Titandioxid, Mischoxiden auf Titandioxidbasis) zu beschichten [Ja90,93]. In **Abb. 9** sieht man den positiven Einfluss einer Beschichtung der Verdampferoberfläche auf die Vermeidung des Leidenfrost-Phänomens und damit auf die Geschwindigkeit der Verdampfung und Zersetzung der AdBlue®-Tröpfchen [St06c]. Eine Oxid- oder Zeolithbeschichtung beschleunigt nicht nur die Hydrolyse der H₂NCO, sondern katalysiert auch die Harnstoffthermolyse [Zh95].

Die Anwendung von AdBlue® kann mit „turbulenten“ Katalysatormischern für die Harnstoffzersetzung weiter perfektioniert werden. Dabei werden feste Zersetzungsprodukte des Harnstoffs im Abgasstrang zuverlässig verhindert.

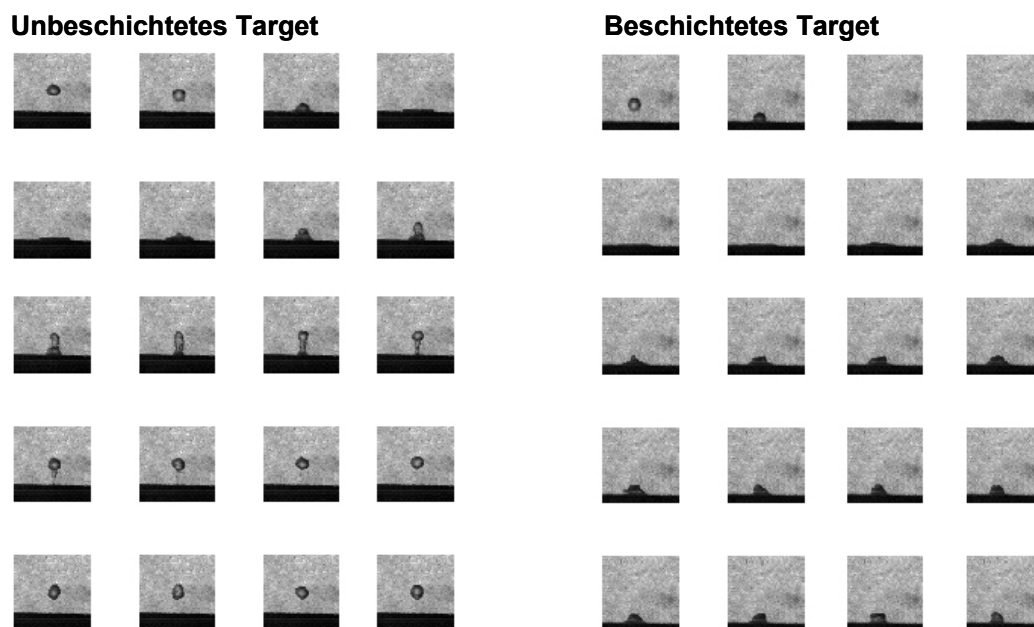


Abb. 9: Einfluss einer Titandioxidbeschichtung auf den Leidenfrost-Effekt bei der Verdampfung von AdBlue®. Bilderserie mit einer Hochgeschwindigkeitskamera bei ~500K [St06c]

Fig. 9: Influence of a titanium dioxide coating on Leidenfrost effect at vaporization of AdBlue® image series with high speed camera at ~500K [St06c]

2.2.3 SCR-Katalysatoren (R-Kats)

2.2.3.1 Übersicht

In der **Tab. 2** sind die in der Praxis eingesetzten SCR-Katalysatortypen bezüglich Trägeraufbau, Aktivkomponenten und Entwicklungsstand für die mobile Anwendung zusammengestellt.

Träger				Entwicklungsstand Aktivkomponenten	
Material	Axialströmung	Radialströmung Durchlässigkeit	Kanalform Zelldichte [cpsi]	VWT	Fe-Zeolith
Metall oder Keramik	"laminar"	geschlossen	glatt 400 oder 600	Serie Nfz (Euro V)	Serie Nfz (JE05) Entw. Pkw
Keramik- Vollextrudat	"laminar"	porös	glatt 300	Serie Nfz (Euro V)	
Metall	"turbulent"	offen	LS/PE 300/600	Entw. Nfz (Euro VI)	Entw. Pkw Entw. Nfz (Euro VI)

Tab. 2: Zusammenstellung verschiedener Typen von SCR-Katalysatoren

Tab. 2: *Configuration of various types of SCR catalysts*

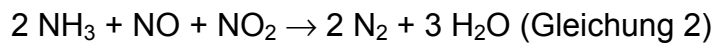
Für die EuroV-Anwendung bei Nfz werden extrudierte Vollkatalysatoren und Beschichtungskatalysatoren auf Basis des vanadiumimpägnierten Wolfram-Titan-Mischoxides (VWT-Typ) als Aktivkomponente eingesetzt. Die Monolithe werden meist in einer Länge von 230-400 mm verwendet. Die max. Einsatztemperatur der Vollextrudate liegt bei ca. 540 °C, während VWT-Beschichtungskatalysatoren bis zu 600 °C stabil sein können. VWT-Katalysatoren sind empfindlich gegen Vergiftung. Additive und Verunreinigungen in den Betriebsstoffen (Kraftstoffen, Motorenölen und AdBlue®) sind zu minimieren, besser zu vermeiden, da ihre Zersetzungsprodukte desaktivierend wirken [Ja01]. Eingehende Modellgasuntersuchungen zur Desaktivierung von SCR-Katalysatoren identifizierten insbesondere Kalium als starkes Katalysatorgift [Kr06b]. Als Quelle für Kalium kommt vor allem der Biodieselmotorkraftstoff der 1. Generation in Frage. Nach der europäischen Norm EN 14214 dürfen im Biodieselmotorkraftstoff max. 5 ppm Kalium enthalten sein. Im Falle einer grenzwertigen Qualität bedeutet dies bei der Verwendung von reinem Biodiesel bzw. einer 10%igen Beimischung in Dieselmotorkraftstoff einen Eintrag von ca. 150 und 15 g Kalium auf 500.000 km. Dies ist ein zusätzlicher Grund, um die Einführung der aschefreien Biokraftstoffe der 2. Generation zu beschleunigen.

Durch „turbulente“ LS/PE-Strukturen mit radialer Durchlässigkeit und VWT-Beschichtung können die Katalysatoren um bis zu 40 % ohne Verschlechterung der Konversion verkürzt werden. Strömungs- und Konzentrationsausgleich sind optimiert und der Ammoniak schlupf abgesenkt [Ja06].

Für zukünftige Entwicklungen werden Eisenzeolith-Katalysatoren in Kombination mit wall-flow-DPF derzeit intensiv untersucht. Motivation ist eine hohe Aktivität und Selektivität bis 650° und die hohe Temperaturbeständigkeit der Eisenzeolithe, die je nach Strukturtyp maximale Einsatztemperaturen von 700-850 °C erlauben. Sie sind auch vergleichsweise unempfindlich gegenüber chemisch initiiert Deaktivierung. Die NO_x-Emission von Dieselmotoren besteht typischerweise aus nur 2-3 % NO₂, der Rest ist NO. Die „Standard“-SCR-Reaktion:



läuft so nur an VWT-Katalysatoren ab. Die Katalyse der „schnellen“ SCR-Reaktion



erfolgt dagegen nicht nur an VWT-Kats, sondern auch an vielen vanadiumfreien, insbesondere an Zeolith-basierten Katalysatoren bereits bei 200 °C. Eine umfassende Übersicht über die Aspekte der Entwicklung von SCR-Katalysatoren für mobile Anwendungen befindet sich im Druck [Kr07]. Platinkatalysatoren verfügen über eine besonders hohe Tieftemperaturaktivität zur NO_x-Verminderung. Wie sich aber aus **Abb. 10** erkennen lässt, ist die Produktselektivität hinsichtlich Stickstoff ungenügend [BI92]. Die Hauptreaktion verläuft nach:



unter Bildung von unerwünschtem N₂O, einem sehr wirksamen Treibhauseffektgas. Die Aktivkomponente Platin ist deshalb für SCR-Katalysatoren ungeeignet.

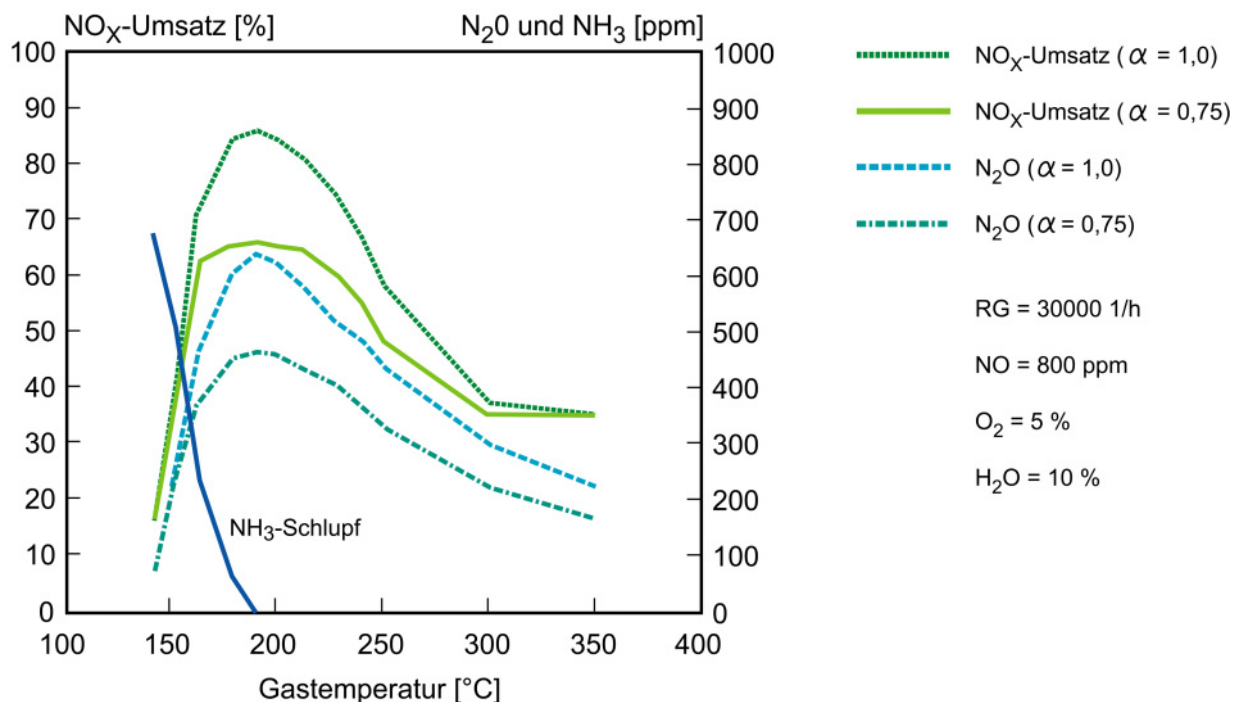


Abb. 10: NO_x-Konversion und N₂O-Bildung am Platin-Zeolith-Katalysator [BI92]

Fig. 10: NO_x conversion and formation of N₂O by platinum zeolite catalyst [BI92]

2.2.3.2 „Standard“-SCR-Reaktion

Die Anwendung der „Standard“-SCR-Reaktion (Gleichung 1) unter Verwendung von VWT-Katalysatoren erfolgt bei sämtlichen EuroV-Nutzfahrzeugen, die sich gegenwärtig im Serieneinsatz befinden. Häufig erlauben relativ hohe Abgastemperaturen im Bereich von 300-450 °C NO_x -Umsätze $> 80\%$ [Ja06].

VWT-Katalysatoren enthalten 1-2 % Vanadiumoxid als Nebenbestandteil. Das Vanadiumoxid liegt bei diesen niedrigen Konzentrationen als chemische Verbindung mit Wolfram- und Titanoxid vor und ist dadurch immobilisiert und kann bei hohen Temperaturen aus diesen Mischoxiden nicht absublimentieren. Toxikologisch klassifiziert ist dagegen kristallines Divanadiumpentoxid, das aber in den VWT-Katalysatoren nicht vorkommt.

Hydrothermal stabile Zeolith-Kats, wie Fe-ZSM5, zeigen bei Abgastemperaturen $< 400\text{ °C}$ nur eine unzureichende SCR-Aktivität. Die Aktivität und Selektivität dieses Typs ist dagegen bei Temperaturen bis 650 °C überraschend hoch [Kr06a]. Eine höhere Tieftemperaturaktivität besitzen Kupferzeolithe, sie haben aber eine geringere Produktselektivität für Stickstoff als Eisenzeolithe und sind hydrothermal labiler [Kr07].

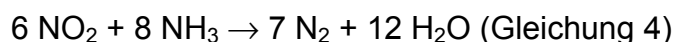
2.2.3.3 „Schnelle“ SCR-Reaktion

Gute Eignung zur Katalyse der „schnellen“ SCR-Reaktion (Gleichung 2) besitzen die VWT-Kats [Ja98, Kö02, Ch06, Ci06]. Besonders geeignet sind bei den metallausgetauschten Zeolithen die Eisenzeolithe vom Strukturtyp MFI (z. B. ZSM5) oder BEA (Beta).

Der Fe-Zeolith erlaubt für die „schnelle“-SCR-Reaktion nach Gleichung 2 ein breiteres Temperaturfenster im Vergleich zum VWT-Kat. Auch wird bei größerem NO_2 -Anteil beim Fe-Zeolith die Aktivität höher, als beim VWT-Kat [De06].

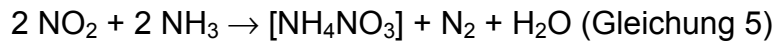
2.2.3.4 NO_2 -SCR-Reaktionen

Bei einem NO_2 -Anteil von $> 50\%$ des NO_x läuft am SCR-Kat zusätzlich zur „schnellen“ SCR-Reaktion (Gleichung 2) die Reaktion



ab. Sie verbraucht um 25 % mehr Reduktionsmittel im Vergleich zu den SCR-Reaktionen nach den Gleichungen 1 und 2. Diese Reaktion ist am VWT-Kat langsamer als die „schnelle“ und sogar langsamer als die „Standard“-SCR-Reaktion (Gleichung 1) [Ko01]. Am Fe-Zeolith wird ein nur geringfügiger Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet [Kr07].

Von besonderem Interesse ist die Bildung von Ammoniumnitrat bei der Reaktion von NO_2 mit NH_3 an Katalysatoroberflächen bei Temperaturen $< 200\text{ °C}$ nach



Diese Reaktion wurde bereits sehr früh beobachtet [Kö92], aber erst die Untersuchungen von Köbel [Kö01] haben diese Reaktion in allen Einzelheiten aufgeklärt. Bei Temperaturen $> 200\text{ °C}$ wird Ammoniumnitrat auf der Oberfläche von VWT-Katalysatoren durch NO zersetzt:



Wenn man die getrennt ablaufenden Reaktionen nach den Gleichungen 5 und 6 zusammenfasst, resultiert daraus wiederum die „schnelle“ SCR-Reaktion nach Gleichung 2. Neueste Untersuchungen [Ch06, Ci06] bestätigen die Arbeiten von Koebel (eine Übersicht findet sich in [Kr07]). Um eine Belegung der Katalysatoroberfläche mit Ammoniumnitrat, gebildet nach Gleichung 5, gering zu halten, sollten die Arbeitstemperaturen der SCR-Katalysatoren regelmäßig über 200 °C angehoben werden. Dennoch gebildetes Ammoniumnitrat zersetzt sich gemäß Gleichung 6.

2.2.4 Oxidationskatalysatoren

2.2.4.1 Voroxidationskatalysatoren (V-Kats)

V-Kats besitzen ausschließlich Platin als Aktivkomponente. Sie erhöhen dank ihrer NO-Oxidationsaktivität den NO_2 -Anteil des NO_x . Damit wird die „schnelle“ SCR-Reaktion (Gleichung 2) und der sinnvolle Einsatz von Eisenzeolithkatalysatoren erst ermöglicht.

Die NO-Oxidationsaktivität ist durch den Stofftransport (Diffusion durch den laminaren Grenzfilm) limitiert und wächst bei „laminaren“ Katträgern mit der Gasgeschwindigkeit in den Kanälen. Das bedeutet, dass bei gleichem Volumen zigarrenförmige Kats aktiver sind als scheibenförmige Kats. Die „Zigarren“ besitzen allerdings einen entsprechend höheren Druckverlust. Eine elegantere Lösung zur Verbesserung des Stofftransports bietet die Verwendung von „turbulenten“ Trägern, z. B. von LS/PE, da damit ein Druckverlustanstieg über eine Verkürzung der Träger kompensiert werden kann.

Das Ansprungsverhalten der NO-Oxidationskatalysatoren hängt auch von der NO-Konzentration im Abgas ab. Bei 200 °C erreicht man z. B. an einem Modellkatalysator bei 100 ppm NO eine Konvertierung von ca. 45 %, bei 1000 ppm lediglich 10 % unter sonst gleichen Bedingungen [De04].

Die NO-Oxidationsaktivität der V-Kats wird bei höheren S-Gehalten durch Sulfatisierung ihres Washcoats inhibiert. Der Einsatz von V-Kats erfordert daher die Verwendung von schwefelfreiem Dieselmotorkraftstoff ($\text{S} < 10\text{ ppm}$). In der EU wird dessen

Verfügbarkeit ab 2009 flächendeckend gesetzlich garantiert. Der Serieneinführungstermin von SCR-Systemen mit V-Kats sollte synchron festgesetzt werden.

Ein besonderes Problem ist die Langzeitstabilität der NO-Oxidationsaktivität bei V-Kats. Diese steht im Gegensatz zur hervorragenden Dauerstabilität der HC- und CO-Oxidationsaktivität. Die Katalysatorindustrie arbeitet deshalb gegenwärtig intensiv an entsprechenden Verbesserungen. Bei Verwendung von Fe-Zeolith-Kats sollte ein durchschnittlicher NO₂-Anteil des NO_x von 50 % auch langzeitstabil dargestellt werden können.

2.2.4.2 Ammoniakoxidationskatalysatoren (O-Kats)

Bei Anwendung eines on-line-Dosieralgorithmus kann das Reduktionsmittel kurzfristig überdosiert werden; O-Kats dienen dann zur Vermeidung von Ammoniakemissionen und ermöglichen bei Lastaufschaltungen für wenige Arbeitsspiele des Motors dennoch eine hohe NO_x-Konversion. Ammoniak lässt sich an Platinkatalysatoren bei Pulsbetrieb und bei Abwesenheit von NO_x relativ selektiv zu Stickstoff oxidieren. In Gegenwart von NO_x erfolgt bei Temperaturen < 420 °C N₂O-Bildung nach Gleichung 3. Eine scheibenförmige Geometrie der Katalysatoren unterstützt die Selektivität. Ein elegantes und preiswertes Verfahren zur Herstellung von O-Kats ist eine Imprägnierung der Austrittsseite des SCR-Katalysators vom VWT-Typ auf eine Länge von 10-15 mm mit ca. 0,2 % Platin. Das Volumen des O-Kats sollte maximal 7-8 % von dem des R-Kats betragen. Bei der Auslegung von O-Kats muss auch auf eine Vermeidung der NO₂-Direktemission durch Anhebung des NO₂-Anteils im Rest-NO_x geachtet werden.

Für einen anderen O-Kat-Typ werden Produktselektivitäten für Stickstoff von 35-55 % angegeben [Hü06].

2.3 Systeme für Nutzfahrzeuge

2.3.1 Innermotorische Maßnahmen

Grenzwerte bis 2 g/kWh NO_x können nach dem Stand der Technik durch die Ausschöpfung innermotorischer Maßnahmen erfüllt werden. 1 g/kWh NO_x stellt derzeit das Minimum dar, welches mit dem Maßnahmenpaket Hoch-AGR, zweistufiger Aufladung und höchsten Einspritzdrücken für zukünftige Motoren erreicht werden kann, wenn der Kraftstoffverbrauch noch wettbewerbsfähig sein soll [Lä06]. Da die Summe aller NO_x-Emissionen im mobilen Bereich für 2020 durch die Einführung von Emissionslimits unter 1 g/kWh nicht nennenswert beeinflussbar ist, wäre diese Technik nur unter dem Gesichtspunkt Luftqualität grundsätzlich akzeptabel [Ja05a]. Andererseits werden die derzeit diskutierten Emissionsgrenzwerte für EuroVI [Hö04] eine Angleichung an die EPA 2010-Grenzwerte erfordern und bei 0,3 g/kWh und 15 mg/kWh PM liegen. Damit wird eine Kombination von Hoch-AGR mit SCR erzwungen. Der Vorteil eines solch niedrigen Grenzwerts besteht in der großen

Chance eines Endes der Emissionslimitierung und einer globalen Annäherung der Technologien zur Emissionsminderung.

2.3.2 Postmotorische Maßnahmen

Das NO_x -PM-Tradeoff der Emission eines CR-Versuchsmotors mit zweistufiger Aufladung mit Zwischenkühlung und Hoch-AGR und hohem Einspritzdruck ist in **Abb. 11** gezeigt. Der erforderliche NO_x -Konvertierungsgrad für die SCR-Nachbehandlung ist für einen NO_x -Grenzwert von $0,3 \text{ g/kWh}$ in Abhängigkeit von der motorischen NO_x -Emission angegeben. Man erkennt, dass eine NO_x -Verminderung von 80 % mit einer PM-Emission des Motors von $35\text{-}40 \text{ mg/kWh}$ korrespondiert. Mit einem Teilstromfilter vom Typ PM-MetalitTM, der im Wirkungsgrad auf 70-75 % verbessert wird, kann ein PM-Grenzwert von 15 mg/kWh unterschritten werden. Die Verminderung der mittleren Katalysatorbelastung von 6-8 (EuroV) auf max. 2 g/kWh NO_x und des Abgasvolumenstroms durch AGR ist ein Beitrag, um diese hohen Umsetzungsgrade langzeitstabil darstellen zu können. Ein kennfeldgesteuertes Thermomanagement kann bei Hoch-AGR-Motoren für einen optimalen Temperaturbereich für die Abgasnachbehandlung ($250\text{-}450^\circ\text{C}$) sorgen. Der Reduktionsmittelverbrauch wird um den Faktor 3-4 abgesenkt und die Reichweite kann um den gleichen Faktor angehoben werden.

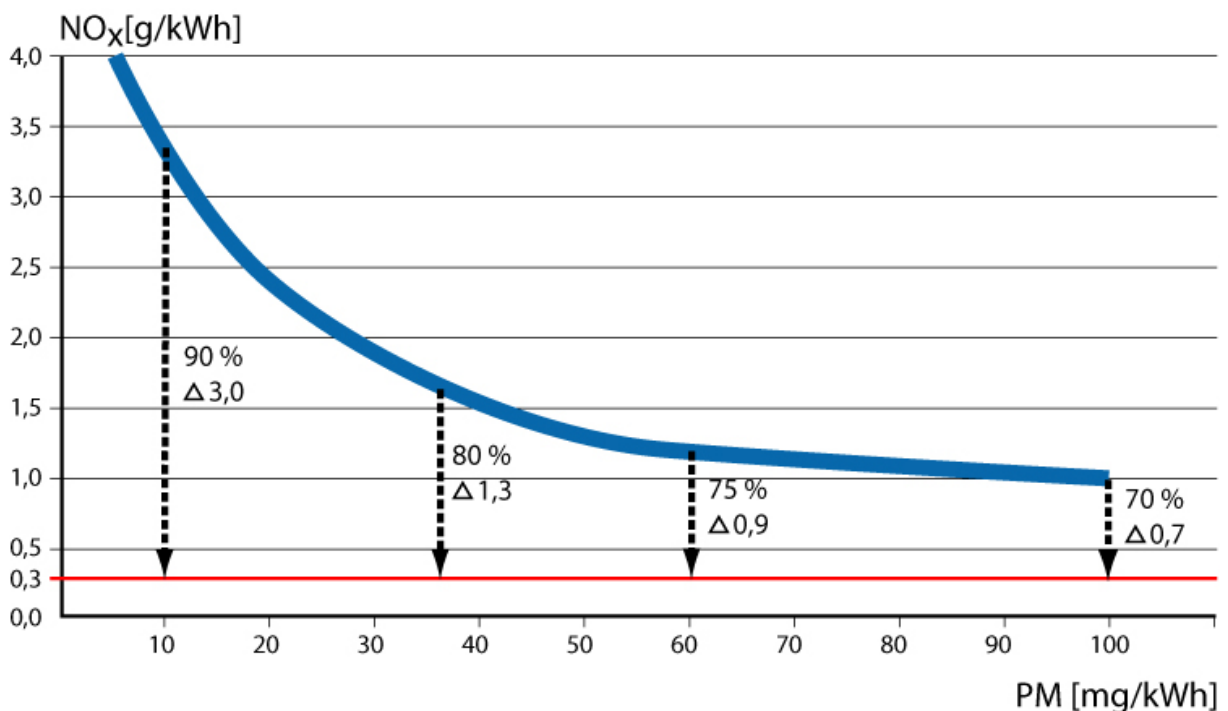


Abb. 11: NO_x -Konvertierungsgrad für eine NO_x -Emission von $0,3 \text{ g/kWh}$ als Funktion der Motorabgasrohmissionen

Fig. 11: NO_x conversion for NO_x emission of 0.3 g/kWh as function of exhaust gas raw emissions

Der Aufbau einer einfachen Kombination von SCR- und PM-Filter-System zur Unterschreitung von EuroVI-Grenzwerten ist in **Abb. 12** dargestellt. Die Anordnung des PM-Filters unterscheidet sich hierbei grundlegend von bisher bekannten Anordnungen (z. B. siehe [Hü05, Lä06, Mu06]). In einem motornahen Vorreaktor mit parallel angeordneten Katalysatoren wird mit dem V-Kat der NO_2 -Anteil des NO_x bis auf max. 50 % erhöht und am H-Kat wird im Abgasnebenstrom von ca. 20 % das eingesprühte AdBlue[®] zu Ammoniak zersetzt. Im Hauptschalldämpfer ist dem SCR-Katalysator ein unbeschichteter, kontinuierlich betriebener Teilstrom-PM-Filter (PM-METALIT[®]) vorgeschaltet. Der am PM-Filter abgeschiedene Ruß wird durch seinen Gehalt an chemisorbiertem Ammoniak rascher durch NO_2 und O_2 oxidiert, als reiner Ruß. NO_2 und Ammoniak sind in verdünnter Form bei höheren Temperaturen ohne Katalysatorkontakt koexistent. Die in diesem V/H-PR-System ablaufenden chemischen Reaktionen sind in **Abb. 13** zusammengestellt. Genauere Messungen an diesem System werden gegenwärtig durchgeführt, wobei die in **Abb. 14** gezeigte Anordnung von Prüfstand und Messtechnik eingesetzt wird.

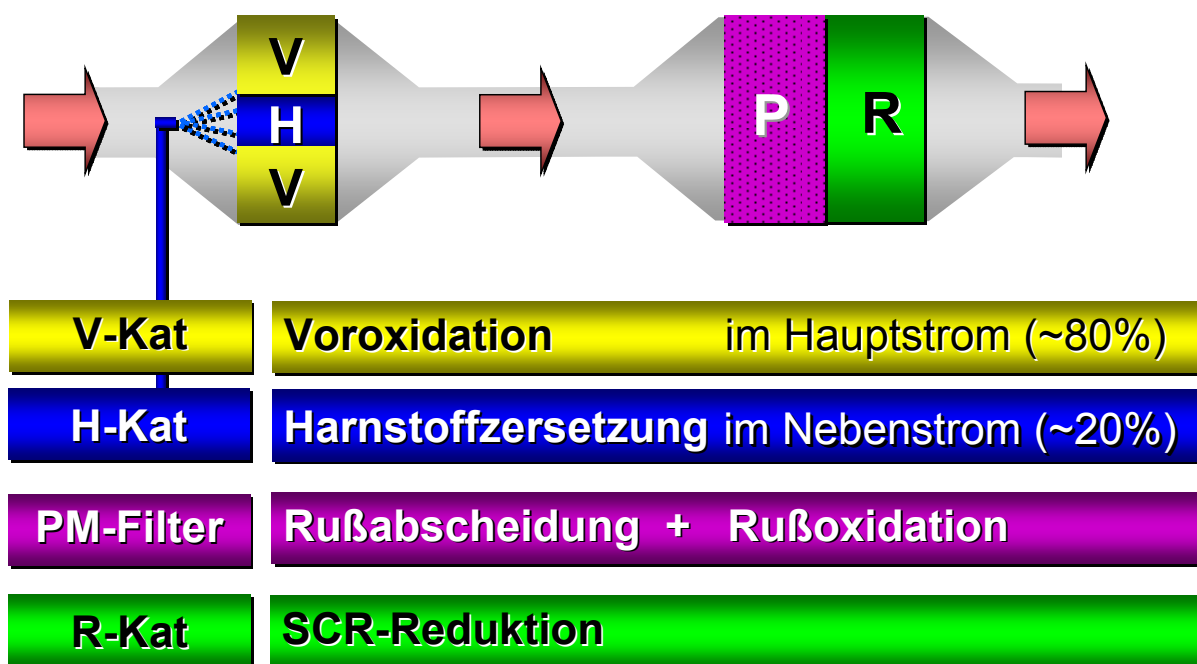


Abb. 12: Aufbau und Reaktionen: V/H-PR-System

Fig. 12: Set-up and types of reactions: V/H-PR system

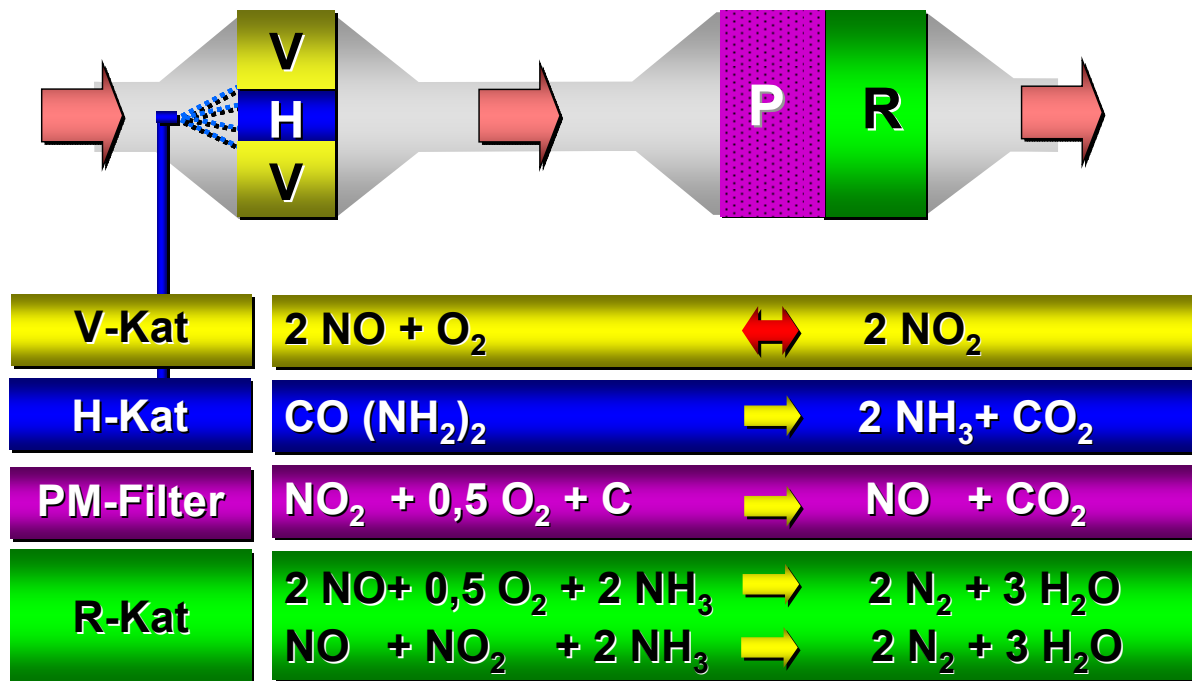


Abb. 13: Chemische Reaktionen im V/H-PR-System

Fig. 13: V/H-PR system: Chemical reactions

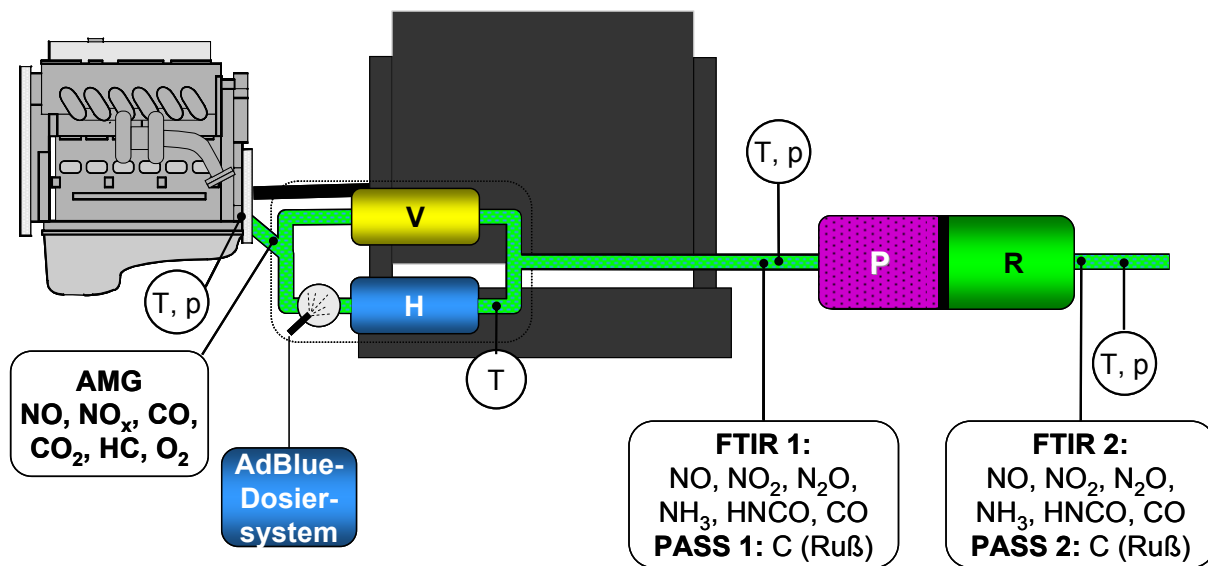


Abb. 14: Prüfstands Aufbau und Messtechnik

Fig. 14: Schematic test bed set-up and exhaust gas analyzer techniques

Eine fahrzeugtaugliche Ausführung eines solchen V/H-PR-Systems in einer Modulbauweise mit Einsatzmöglichkeit für US 2010 und EuroVI ist in **Abb. 15** gezeigt.

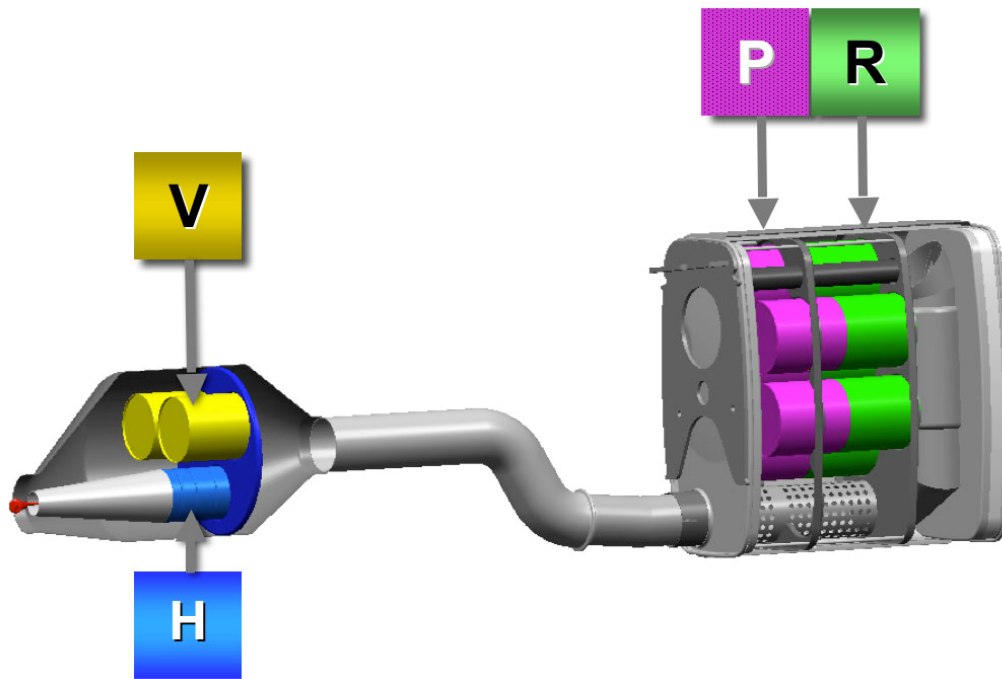


Abb. 15: V/H-PR-System in Fahrzeugausführung (Fa. RTA)

Fig. 15: V/H-PR system for use in commercial vehicles (Fa. RTA)

Dieses System kann auch aus Einzelträgern statt aus Modulsystemen aufgebaut werden. Hierbei kann, je nach Strömungsverhältnissen, die Mischwirkung des Einzelträgers effektiver als bei Modulsystemen zur Homogenisierung des Abgases und des Reduktionsmittels genutzt werden.

Beim Vergleich von mehreren kleinen Katalysatoren (z. B. 4 x \varnothing 150 mm) zu einem entsprechend großen Einzelkatalysator (\varnothing 356 mm) mit gleicher Stirnfläche entsteht bei Trägerherstellung, Handling und Beschichtung beim Modulsystem ein gewisser Mehraufwand [AI06].

Bei einem EuroVI-SCR-System kann auf die Nachschaltung eines Ammoniaksperrkatalysators (O-Kats) möglicherweise verzichtet werden, da die Ammoniakfeedkonzentrationen um eine halbe Größenordnung niedriger liegen, als bei einem EuroV-System. Die Aktivität und Größe des R-Kats sollte so gewählt werden, dass die NO_x -Reduktion ausschließlich am R-Kat stattfindet, um eine bei Dauerbelastung mit Ammoniak am O-Kat stattfindende N_2O -Bildung zu vermeiden. Zum Beispiel führt die Verwendung eines 8,5 Liter-Zeolith-Kats und eines 5,7 Liter O-Kats bei einem 13 Liter-Nfz-Motor [Hi05] mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer signifikanten N_2O -Bildung am O-Kat.

2.4 Systeme für Pkw

In Europa werden die Euro4-Grenzwerte für den Diesel-Pkw mit innermotorischen Maßnahmen unterschritten. Ein zukünftiges Euro5-Limit von 200 oder 180 mg NO_x/km stellt bereits eine große technische Herausforderung für den Motorenentwickler dar. Eine weitere Reduzierung ist derzeit in Europa nicht darstellbar, da SCR-Systeme für Pkw erst ab 2010 für einen Großserieneinsatz in Europa reif sein werden; die Markteinführung erster Systeme wird voraussichtlich 2008 erwartet [Vd06]. Eine Kombination von innermotorischen Maßnahmen mit SCR-Abgasnachbehandlung wird erforderlich, um den bislang strengsten Grenzwert für NO_x in den USA von 50 mg/mile bei einem noch akzeptablen Kraftstoffverbrauch unterschreiten zu können (Tier II Bin 5). Durch den breitflächigen Einsatz von Dieselpartikelfiltern bei Pkw löst sich zwar der klassische Zielkonflikt NO_x versus PM auf; dafür rückt der Zielkonflikt NO_x-Kraftstoffverbrauch in den Vordergrund. Die Anwendung des SCR-Verfahrens zur NO_x-Verminderung ist hier die Lösung, um die Verbrauchsvorteile des Dieselmotors zu erhalten.

Die innermotorischen Maßnahmen zur NO_x-Verminderung (vorzugsweise eine Kombination von Niederdruck-AGR mit alternativen Brennverfahren im Leichtlastbereich) sollten so wirkungsvoll sein, dass ein realistischer Konvertierungsgrad der SCR-Abgasnachbehandlung von 70-80 % ausreicht, um die Tier2, Bin5-Grenzwerte zu erreichen [Bü06].

In Verbindung mit einer Reduktion des Motorhubraumes erlaubt die Kombination von DPF- und SCR-Technik auch bei Einhaltung sehr niedriger NO_x-Emissionen (80 mg/km) einen noch akzeptablen Kraftstoffverbrauch. In **Abb. 15** ist ein von der FEV entwickeltes kombiniertes DPF-SCR-System abgebildet. Das Abgas tritt durch das aus Oxidationskatalysator V und Partikelfilter P bestehende DPF-System, durchströmt zunächst einen AdBlue[®]-Verdampfer- und Mischer H und anschließend den SCR-Katalysator R. Beachtenswert ist die axiale Anordnung der AdBlue[®]-Düse zum Vorrohr des R-Kats, die eine Homogenisierung des AdBlue[®] erleichtert [Kö06]. Das in Serienentwicklung befindliche Bluetec[®]-System von DaimlerChrysler ist ähnlich aufgebaut [En06, Sc06, We06]. Beide Systeme verzichten auf einen Ammoniaksperrkatalysator (O-Kat).

Ein SCR-Systemvorschlag von Ford ist dagegen invers angeordnet: Das DPF-System ist einer VR-Katalysatoranordnung nachgeschaltet [Te04]. Nachteile dieses Systems umfassen einen zusätzlichen Voroxidationskatalysator V und das Potenzial der Bildung von N₂O bei zu kleinem oder gealtertem R-Kat am DPF-System; denn dieses stellt auch einen extrem aktiven, aber nicht stickstoffselektiven O-Kat dar.

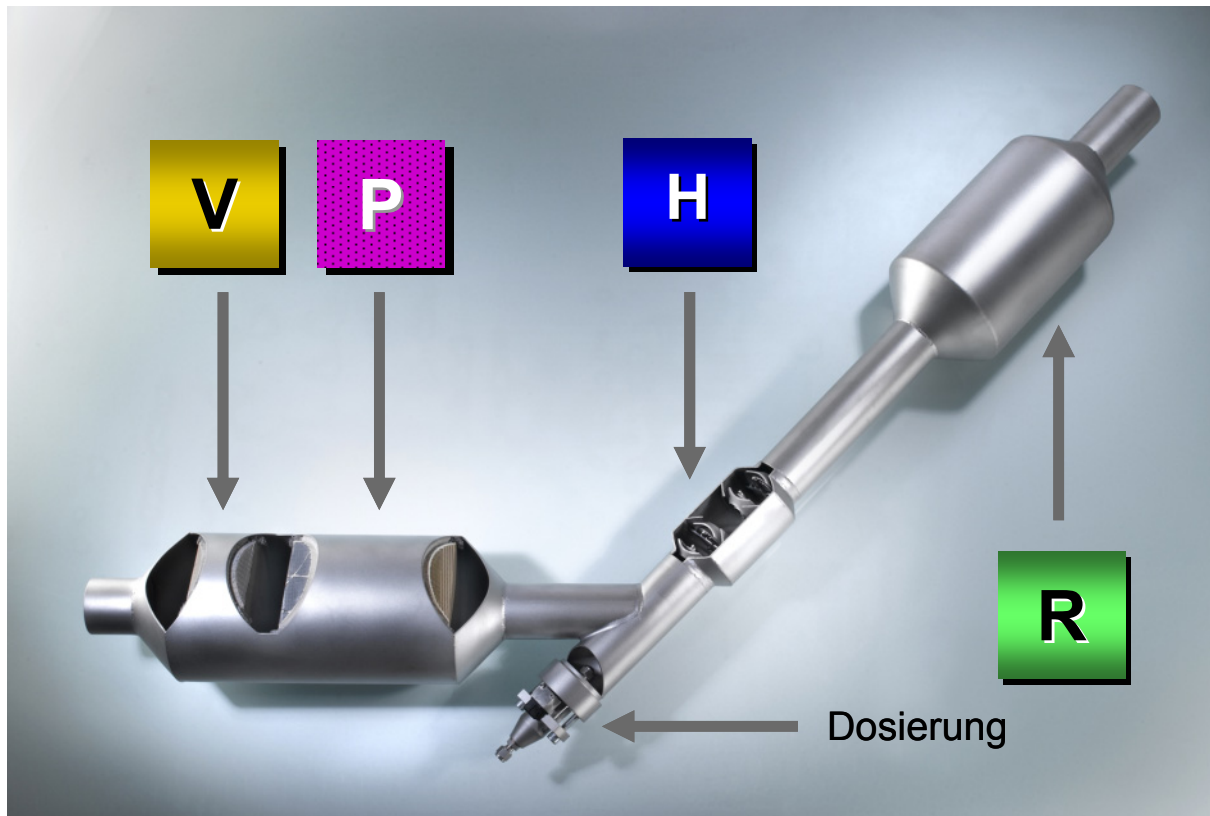


Abb. 16: VPHR-System (Kombination von DPF und SCR) für die Anwendung beim Pkw-Dieselmotor [Kö06]

Fig. 16: VPHR system (combination of DPF and SCR) for diesel engine application [Kö06]

Eine besondere Herausforderung beim Pkw-SCR-Verfahren ist die Kaltstarteffizienz. Hier ist die Beheizung des V-Kats eine wesentliche Hilfe, um schnellstmöglich die Anspringtemperatur (ca. 200 °C) des V-Kats zu erreichen, um damit den NO₂-Anteil des NO_x auf optimale 50 % anzuheben und eine AdBlue®-Verdampfung/Zersetzung zu gewährleisten. Damit ist es möglich, bei 200 °C bereits einen NO_x-Umsatz über 80 % zu erreichen. Eine besondere Herausforderung ist es, eine hohe Effizienz des Systems im Kaltstart über die Lebensdauer zu gewährleisten. An dieser Stelle lohnt es sich, über innermotorische Lösungen nachzudenken.

Derzeit wird auch das Potential der SCR-Abgasnachbehandlung für DI-Ottomotoren mit strahlgeführter Gemischbildung an der Zündkerze mit magerer Verbrennung untersucht.

2.5 Vergleich der Systeme für Nfz und Pkw

Die Technologie der Zukunft wird auf einer drastischen Absenkung der NO_x-Bildung im Motor basieren und damit die spezifische Belastung der Katalysatoren mit NO_x und Harnstoff signifikant verringern. So wird man auch künftigen sehr niedrigen NO_x-Limits entsprechen können. Bei Nfz wird man durch Einführung der innermotorischen NO_x-Verminderung mit AGR eine Angleichung der SCR-Technik an die der Pkw erhalten.

In **Abb.17** ist ein Vergleich der Katalysatorbelastung bezüglich des NO_x -Umsatzes bei SCR-Systemen für Nfz und Pkw dargestellt. Die Katalysatorbelastung ergibt sich aus dem Anteil der innermotorischen NO_x -Minderungsmaßnahmen mit AGR, den Grenzwertstufen und korrespondiert natürlich mit dem Verbrauch an AdBlue[®]. Derzeit rechnet man bei EuroV-Nutzfahrzeugen mit Motoren ohne AGR mit einem AdBlue[®]-Verbrauch von 6% des Kraftstoffverbrauches, der sich bei EuroVI-Fahrzeugen mit Hoch-AGR-Motoren auf 1-2% und damit auf Pkw-Niveau vermindern wird.

Eine weitere positive Konsequenz der Absenkung der Katalysatorbelastung ist eine Erhöhung des NO_x -Konvertierungspotenzials und eine Verminderung der Gefahr von Ammoniaksschlupf.

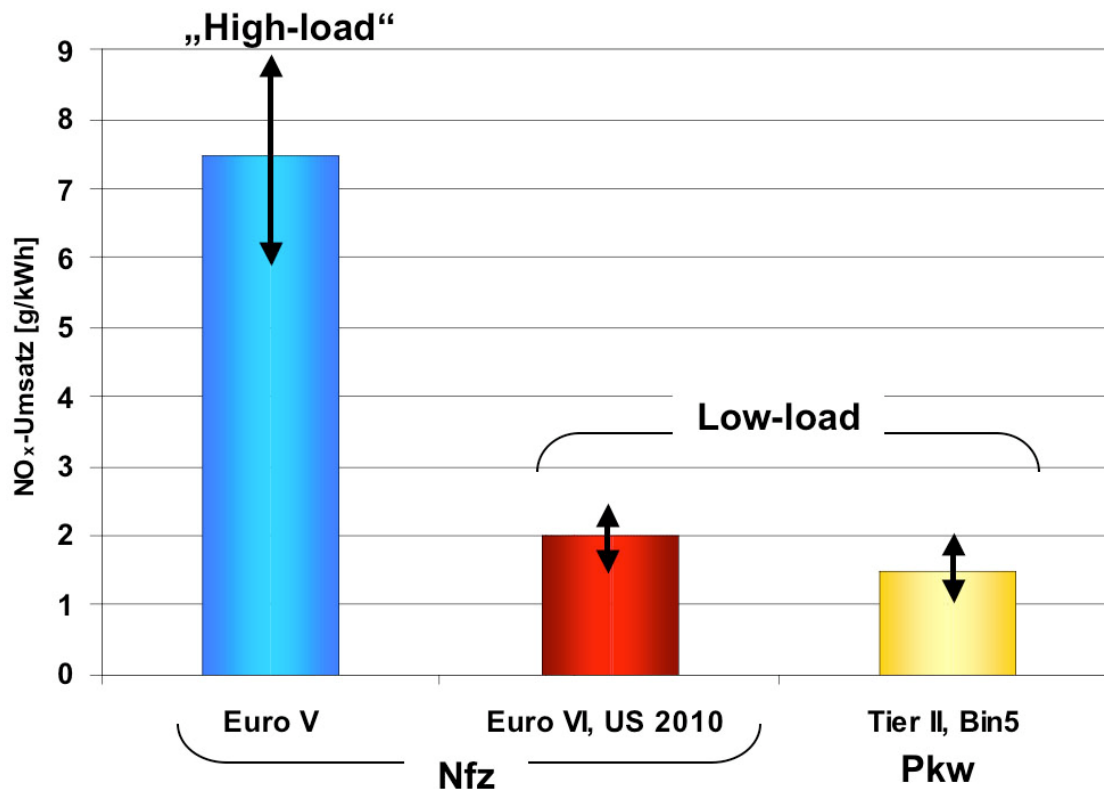


Abb. 17: Vergleich der SCR-Katalysatorbelastung bei Nfz und Pkw in Abhängigkeit vom Einsatz der AGR und der Grenzwertstufe

Fig.17: High and low load SCR at CV and cars

3 Schlussfolgerungen und Ausblick

Innovativen Brennverfahren mit innermotorischer NO_x - und PM-Verminderung wird zukünftig auch beim Nfz-Motor eine ähnlich große Bedeutung wie beim mager laufenden Pkw-Motor zukommen, um den Aufwand für die Nachbehandlungssysteme durch die Verminderung der Abgas-, NO_x - und PM-Mengen einzuschränken. Andererseits muss die Leistungsfähigkeit von Abgasnachbehandlungssystemen weiter gesteigert werden, um den wachsenden Anforderungen der europäischen und internationalen Gesetzgebung zu entsprechen. Der Weg führt über eine konfliktfreie Funktionsabstimmung der Verbundlösungen aus inner- und post-

motorischen Maßnahmen und über die Verbesserung der Betriebsstoffqualitäten. Ein langfristiges Ziel sollte die Vermeidung diskontinuierlicher Prozesse bei der Abgasnachbehandlung beinhalten, um so Komplexität, Kraftstoffverbrauch und Kosten senken zu können. Im Falle einer Orientierung der EuroVI-Grenzwerte an den EPA US 2010-Grenzwerten ergeben sich Chancen zur Förderung neuer Technologien, ihrer weltweiten Anpassung und für ein Ende der Limitierung von Abgasemissionen bei Nfz. Für die SCR-Technik ist damit eine deutliche Absenkung des Reduktionsmittelverbrauchs, eine Erhöhung des Konvertierungsgrades durch Verminderung der Katalysatorbelastung und eine Anpassung an die Pkw-Abgasnachbehandlung verbunden.

4 Literatur

[Al06] K. Althöfer, R. Brück, W. Müller, V. Ulmet, „Innovative, maßgeschneiderte Katalysatorträgerkonzepte für leichte und schwere Nutzfahrzeuge“, 3. Emission Control, 18.-19. Mai 2006, IVK, Technische Universität Dresden, Tagungsband S. 249-267, 2006

[Bi06] F. Birkhold, U. Meingast, P. Wassermann, O. Deutschmann, „Modeling and simulation of the injection of urea-water-solution for automotive SCR DeNO_x-systems“, Applied Catalysis B: Environmental, in press, 2006

[Bl92] S. Blumrich, B. Engler, E. Koberstein „Niedertemperatur-SCR-DeNO_x-Katalysatoren“ in: H. Köser, „SCR-DeNO_x-Katalysatoren Qualitätssicherung, Beurteilung und neue Entwicklungen“, Vulkan-Verlag, Essen, ISBN 3-8027-8507-X, S. 138-149, 1992

[Br06] R. Brück, P. Hirth, W. Maus, O. Deutschmann, N. Mladenov, „Grundlagen der „laminaren“ und „turbulenten Katalyse; „Turbulent“ schlägt „Laminar“, 27. Internationales Motorensymposium 2006, H. P. Lenz (Hrsg.) VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 12, Nr.622, Band 2, S. 216-239, 2006, http://emitec.de/pdf/wien_paper_2006.pdf

[Bü06] L. Bürgler, M. Glensvig, H. Herrmuth, P. Herzog, M. Schüssler, M. Weißbäck, „Erfüllung zukünftiger Emissions-Anforderungen für Diesel SUVs“, 15. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Aachen 09.-11. Oktober 2006

[Ch06] D. Chatterjee, T. Burkhardt, M. Weibel, E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, „Numerical Simulation of NO/NO₂/NH₃ Reactions on SCR-Catalytic Converters: Model Development and Applications“, SAE Technical Paper Series 2006-01-0468, 2006

[Ci06] C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, M. Weibel, B. Krutzsch, „Reactivity of NO/NO₂-NH₃-SCR system for diesel exhaust aftertreatment: Identification of the reaction network as a function of temperature and NO₂ feed content“, Applied Catalysis B: Environmental, in press, 2006

[De04] J. Depres', M. Elsener, M. Koebel, O. Kröcher, B. Schnyder, A. Wokaun, "Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/SiO₂", Applied Catalysis B: Environmental 50, 73-82, 2004

[De06] M. Devadas, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, N. Söger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, "Influence of NO₂ on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5", Applied catalysis B: Environmental, in press, 2006

[En06] C. Enderle, „Sinnvoller Einsatz künftiger Abgasreinigungstechnologien, abgeleitet aus über 30 Jahren Erfahrung mit umweltfreundlichen Fahrzeugen“, Beiträge 4. Intern. Forum Abgas- und Partikelemissionen 2006, AVL Deutschland, S. 231-243, www.abgas-partikel-forum.com, Ludwigsburg 14./15. März 2006

[Ha06] P. Hauck, A. Jentys, J. A. Lercher, "Kinetics and surface chemistry of the hydrolysis of isocyanic acid in the urea-SCR process", CAPoC7, Brussels, August 2006

[He02] H.-O. Herrmann, M. M. Hernier, V. Scholz, „Ein Feststoff SCR System für Diesel Pkw und leichte Nutzfahrzeuge“, 23. Internationales Wiener Motorensymposium, H. P. Lenz (Hrsg.) VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 12 Nr.490, Band 2, S. 217-233, 2002

[Hi05] K. Hirata, N. Masaki, H. Ueno, H. Akagawa, "Development of Urea-SCR System for Heavy-Duty Commercial Vehicles", SAE Technical Paper Series 2005-01-1860, 2005

[Hö04] G. Hörmandinger, "EU emission limits for road vehicles", European Commission, DG Environment, unit C1 "Clean air and transport", 19. November 2004

[Hü05] G. Hühwohl, W. Frank, B. Maurer, „SCR im Serieneinsatz für Nutzfahrzeuge: Ein Meilenstein in der Abgasreinigungstechnologie“, 14. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, S. 1297/1309, 2005

[Hü06] E. Hünneckes, P. van der Heijden, J. Patchett, „Ammonia Oxidation Catalysts for Mobile SCR Systems“, SAE Technical Paper Series 2006-01-0640, 2006

[Ja90] E. Jacob, „Verfahren und Vorrichtung zur selektiven katalytischen NO_x-Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen“, DE 4038054, 1990

[Ja93] E. Jacob, J. Kreutmair, „Vorrichtung zur katalytischen NO_x-Reduktion“, EP 0 555 746, 1993

[Ja98] E. Jacob, G. Emmerling, A. Döring, U. Graf, M. Harris, B. Hupfeld, „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, Band 2, 366-86, 1998

- [Ja00] E. Jacob, A. Döring, GD-KAT: „Abgasnachbehandlungssystem zur simultanen Kohlenstoffpartikel-Oxidation und NO_x-Reduktion für Euro 4/5 -Nfz-Dieselmotoren“, 21. Internationales Wiener Motorensymposium, H. P. Lenz (Hrsg.) VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 12 Nr.420, Band 2, S. 311-329, 2000
- [Ja01] E. Jacob, W. Gotre, D. Rothe, F. Rammer, K. Richter, „Einfluss des Motorenöls auf die Emissionen von Dieselmotoren mit Abgasnachbehandlung“, 22. Internationales Wiener Motorensymposium, H. P. Lenz (Hrsg.) VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 12 Nr.455, Band 2, S. 286-301, 2001
- [Ja03] E. Jacob, A. Döring, „Vom SCR-Katalysator zum Gesteuerten Dieselmotorkatalysator (GD-KAT)“, VDA Technischer Kongress, Wolfsburg 2.-3. April 2003, Tagungsband VDA Frankfurt, S. 163-171, 2003
- [Ja04a] E. Jacob, „Ammoniakgeneratoren für GD-KAT-Systeme“, 2. Emission Control 17.-18. Juni 2004, IVK, Technische Universität Dresden, Tagungsband S. 358-367, 2004
- [Ja04b] E. Jacob, „GD-KAT: Katalysatoren, Systemaufbau und zugehörige Messtechnik (Catalysts, Set-up and Corresponding Exhaust Gas Measurement Technique)“ Beiträge 3. Intern. Forum Abgas- und Partikelemissionen 2004, S. 186-203, AVL Deutschland, www.abgas-partikel-forum.com, Sinsheim 14./15. Sept. 2004
- [Ja05a] E. Jacob, „Emissionslimits zukünftiger Nfz-Motoren: Balanceact zwischen Möglichkeit und Nutzen“ 26. Internationales Wiener Motorensymposium, H. P. Lenz (Hrsg.) VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 12, Nr.595, Band 1, S. 58-79, 2005, http://emitec.de/pdf/wien_paper_2005.pdf
- [Ja05b] E. Jacob, unveröffentlichte Untersuchungen, 2005
- [Ja06] E. Jacob, R. Müller, A. Scheeder, T. Cartus, R. Dreisbach, H.-P. Mai, M. Paulus, J. Spengler, „Hochleistungs-SCR-Katalysatorsystem: Garant für niedrigste NO_x-Emission“, 27. Internationales Wiener Motorensymposium 2006, H. P. Lenz (Hrsg.) VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 12, Nr.622, Band 2, S. 240-264, 2006, aktualisierte Version in: http://emitec.de/pdf/wien_paper_2006.pdf
- [Kö92] H. Köser (Herausgeber), „SCR-DeNO_x-Katalysatoren Qualitätssicherung, Beurteilung und neue Entwicklungen“, 220 S., Vulkan-Verlag, Essen, ISBN 3-8027-8507-X, 1992
- [Kö01] M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, “Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO₂ at Low Temperatures”, Ind. Eng. Chem. Res. 40, 52-59, 2001
- [Kö02] M. Koebel, G. Madia, F. Raimondi, A. Wokaun, “Enhanced Reoxidation of Vanadia by NO₂ in the Fast SCR Reaction”, Journal of Catalysis 209, 159-165, 2002

- [Kö03] M. Koebel, E.O. Strutz, "Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects", *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 2093-2100, 2003
- [Kö06] T. Körfer, „SCR – eine Maßnahme auch zur Verbrauchsreduzierung beim Dieselmotor“, *FEV Spektrum* 32, Mai 2006 <http://www.fev.com>, 2006
- [Kr06a] O. Kröcher, M. Devadas, M. Elsener, A. Wokaun, N. Söger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, "Investigation of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ on Fe-ZSM5 monolith catalysts", *Applied catalysis B: Environmental* 66, 208-216, 2006
- [Kr06b] O. Kröcher, M. Elsener, "Basic investigations of the chemical deactivation of V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR catalysts by additives and impurities from fuel, lubrication oils and urea solution", *CAPoC7*, Brussels, August 2006
- [Kr06c] O. Kröcher, M. Elsener, "Model gas investigations on the impact of ammonia formate on the emissions in urea-SCR", *CAPoC7*, Brussels, August 2006
- [Kr07] O. Kröcher, "Aspects of catalyst development for mobile urea-SCR systems-from vanadia-titania catalysts to metal-exchanged zeolites" in: V. Parvulescu, P. Granger (Eds.): *Past and Present in DeNO_x catalysis: From molecular modelling to chemical engineering*, in preparation, Elsevier, 2007
- [Lä06] R. Lämmermann, W. Held, „Nutzfahrzeugmotoren und Abgasnachbehandlung im Zielkonflikt zwischen Kundennutzen und Emissionsgesetzgebung“, *Beiträge 4. Intern. Forum Abgas- und Partikelemissionen 2006*, AVL Deutschland, S.146-158, www.abgas-partikel-forum.com, Ludwigsburg 14./15. März 2006
- [Ma05] W. Maus, R. Brück, „Die Zukunft der heterogenen Katalyse im Automobil: „Turbulente“ Katalysatoren für Otto- und Dieselanwendungen“ 26. Internationales Wiener Motorensymposium, H. P. Lenz (Hrsg.) *VDI-Fortschritt-Berichte*, Reihe 12 Nr.595, Band 1, S. 297-319, 2005, http://emitec.de/pdf/wien_paper_2005.pdf
- [Ma06] B. Maurer, G. Hühwohl, C. Lücking, „ADSTM, ein druckluftfreies System zur Dosierung von AdBlue[®] – Neue Perspektiven für die SCR-Technologie“, 3. *Emission Control*, 18.-19. Mai 2006, IVK, Technische Universität Dresden, Tagungsband S. 345-351, 2006
- [Mü02] Werner Müller, A. Herr, S. Käfer, A. Lacroix, E. Jacob, „Selektive katalytische Reduktion im Dieselmotorenabgas unter Verwendung von trockenem Harnstoff“ 11. *Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik*, Aachen 07.-09. Oktober 2002, Tagungsband 1, S. 313-326, 2002

- [Mü06a] Wilhelm Müller, „Strategien für Nutzfahrzeugdieselmotoren zur Erfüllung der weltweiten Abgasgesetze“, Beiträge 4. Intern. Forum Abgas- und Partikelemissionen 2006, AVL Deutschland, S. 133-144, www.abgas-partikel-forum.com, Ludwigsburg 14./15. März 2006
- [Mü06b] Werner Müller, E. Jacob „SCR-Technologie“, MTZ-Sonderheft „50 Jahre FVV“, Oktober 2006
- [Mu06] I. Mußmann, R. Sesselmann, W. Schneider, N. Söger, „Entwicklung hochtemperaturstabiler SCR Katalysatoren für zukünftige Konzepte zur Diesel Abgasnachbehandlung“ 3. Emission Control, 18.-19. Mai 2006, IVK, Technische Universität Dresden, Tagungsband S. 233-248, 2006
- [Pi06a] G. Piazzesi, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, “Adsorption and hydrolysis of isocyanic acid on TiO₂”, Applied Catalysis B: Environmental 65, 55-61, 2006
- [Pi06b] G. Piazzesi, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, “Influence of NO₂ on the hydrolysis of isocyanic acid over TiO₂”, Applied Catalysis B: Environmental 65, 169-174, 2006
- [Pi06c] B. Pischetsrieder, „Strategische Ziele zur Sicherung einer nachhaltigen Mobilität“, 27. Internationales Wiener Motorensymposium 2006, mündliche Aussage
- [Sc04] P.M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer, “Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel”, Thermochemica Acta 424, 131/142, 2004
- [Sc06] J. Schommers, C. Enderle, H. Breitbach, B. Lindemann, M. Stotz, M. Paule, „Weltweite Emissionsstrategie mit Bluetec für Pkw-Dieselantriebe“, 15. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Aachen 09.-11. Oktober 2006
- [St06a] S. Steinbach, J. Grünwald, U. Glückert, T. Sattelmayer, “Characterisation of structured hydrolysis catalysts for urea-SCR”, CAPoC7, Brussels, August 2006
- [St06b] S. Steinbach, J. Grünwald, T. Sattelmayer, “Urea-SCR-Technology-Performance of Structured Metallic Substrates”, SAE 2006 Commercial Vehicle Engineering, 06CV-86, 31. Oktober 2006
- [St06c] S. Steinbach, T. Sattelmayer, Lehrstuhl für Thermodynamik, Technische Universität München, private Mitteilung 2006
- [Te04] P. Tenninson, C. Lambert, M. Levin, “NO_x Control Development with Urea SCR on a Diesel Passenger Car”, SAE Technical Paper Series 2004-01-1291, 2004
- [Vd06] VDA, Verband der Automobilindustrie, Auto Jahresbericht 2006, S. 111, www.vde.de, 2006

[We06] T. Weber, „Advanced Power: Zukunftsorientierte Antriebstechnologien für unsere Kunden“, 27. Internationales Wiener Motorensymposium 2006, Beilage zu den Tagungsbänden, 2006

[Wi06] A. Wiartalla, T. Körfer, B. Holderbaum, “Potential and Challenges of the SCR Technology for NO_x Reduction”, Diesel Engine 2006 – May 31 & June 1, Ecole Centrale de Lyon, 2006

[Yi04] S. D. Yim et.al., “Decomposition of Urea into NH₃ for the SCR Process”, Ind. Eng. Chem. Res. 43, 4856-4863, 2004

[Zh95] Z. Zhan, „Catalytic Synthesis and Conversion of Melamine and its Analogues“, Thesis University of Twente, Enschede, 1995

Danksagung:

Den Herren Dipl.-Ing. Friedrich-Wilhelm Kaiser, Dr. Raimund Müller, Dr. Andreas Scheeder (Emitec GmbH), Dr. Wolfgang Held, Roland v. Hoerner (MAN Nutzfahrzeuge AG, Nürnberg), Prof. Dr. Manfred Adelhelm (PH Ludwigsburg), Dr. Oliver Kroeher (PSI Villigen, CH), Hans-Peter Mai, Markus Böhm (RTA GmbH, Gaggenau), Dr. Jörg Spengler (Südchemie AG), Prof. Dr. Thomas Sattelmayer und Dipl.-Ing. Sebastian Steinbach (TU München) danke ich für wertvolle Hinweise und Anmerkungen.