

# SCRi<sup>®</sup>-Abgasnachbehandlungssystem zur gleichzeitigen PM- und NO<sub>x</sub>-Verminderung bei On- und Non-road Applikationen

E. Jacob, R. Müller, A. Scheeder, P. Treiber

EMITEC, Gesellschaft für Emissionstechnologie mbH  
Hauptstraße 128, D-53797 Lohmar<sup>1</sup>

**Kurzfassung:** Emitec hat 2004 mit der ersten Serieneinführung des verblockungsfreien PM-METALIT<sup>®</sup>-Rußfilters einen Meilenstein in der kontinuierlichen PM-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren erreicht. Das innovative SCRi<sup>®</sup>-Konzept basiert auf einem im SCR-System integrierten PM-METALIT<sup>®</sup>-Rußfilters, der gleichzeitig auch verschiedene Aktivitäten zur NO<sub>x</sub>-Reduktion übernimmt. Insbesondere der Nachweis, dass eine kontinuierliche Partikelverminderung auch in Anwesenheit von Ammoniak möglich ist, ermöglichte den Einbau der Reduktionsmitteldosierung vor dem PM-METALIT<sup>®</sup>. Damit steht nun ein noch kompakteres, robustes, effektives und kostengünstiges System für die Abgasnachbehandlung zur Verfügung.

**Abstract:** In 2004, Emitec achieved a milestone in continuous PM reduction in the exhaust gas of diesel engines with the first series production of the non-clogging PM-METALIT<sup>®</sup> filter. The innovative SCRi<sup>®</sup> concept is based on a PM-METALIT<sup>®</sup> soot filter, which is integrated into a SCR system and performs various NO<sub>x</sub> reduction activities at the same time. The fact that particulate matter could be reduced on a continuous basis even in the presence of ammonia confirmed that it is possible to install the reducing agent injection in front of the PM-METALIT<sup>®</sup>. The new SCRi<sup>®</sup> concept offers a remarkably compact, robust, efficient and cost-effective system for exhaust gas after-treatment

**Schlagworte:** PM-METALIT<sup>®</sup>-Rußfilter; NO<sub>x</sub>-Reduktion; SCRi<sup>®</sup>-System; Simultane Emissionsverminderung; Dieselmotorenabgas; Ammoniumnitrat

**Korrespondierender Autor:** [Eberhard.Jacob@emitec.com](mailto:Eberhard.Jacob@emitec.com)

<sup>1</sup> [www.emitec.com](http://www.emitec.com)

## 1 Einleitung

Die zukünftigen weltweiten Grenzwertverschärfungen für NO<sub>x</sub> und PM erfordern bei den Pkw, den Nutzfahrzeugen und Non-road Anwendungen eine weitgehende innermotorische Emissionsabsenkung. Zusätzlich ist eine Abgasnachbehandlung zur kombinierten NO<sub>x</sub>- und PM-Absenkung vorzusehen. Nur durch dieses komplexe und kostspielige Maßnahmenpaket können die extrem niedrigen NO<sub>x</sub>- und PM-Grenzwerte des nächsten Jahrzehnts bei dieselmotorischen Antrieben unterschritten werden.

Während bei den Pkw die NO<sub>x</sub>-Verminderung im EU 4/5-Zeitalter innermotorisch erfolgt und ein diskontinuierlich betriebener Diesel-Partikelfilter (DPF) serienmäßig eingesetzt wird, dominiert in Europa bei den Nutzfahrzeugen die innermotorische PM-Verminderung und die NO<sub>x</sub>-Reduktion im Abgas mit dem SCR System. Zwei der großen europäischen Nfz-Hersteller setzen überwiegend AGR-Motoren ein, um die NO<sub>x</sub>-Emission innermotorisch abzusenken. Bei AGR-Motoren haben sich bereits Teilstromrußfilter zur kontinuierlichen PM-Minderung hervorragend bewährt.

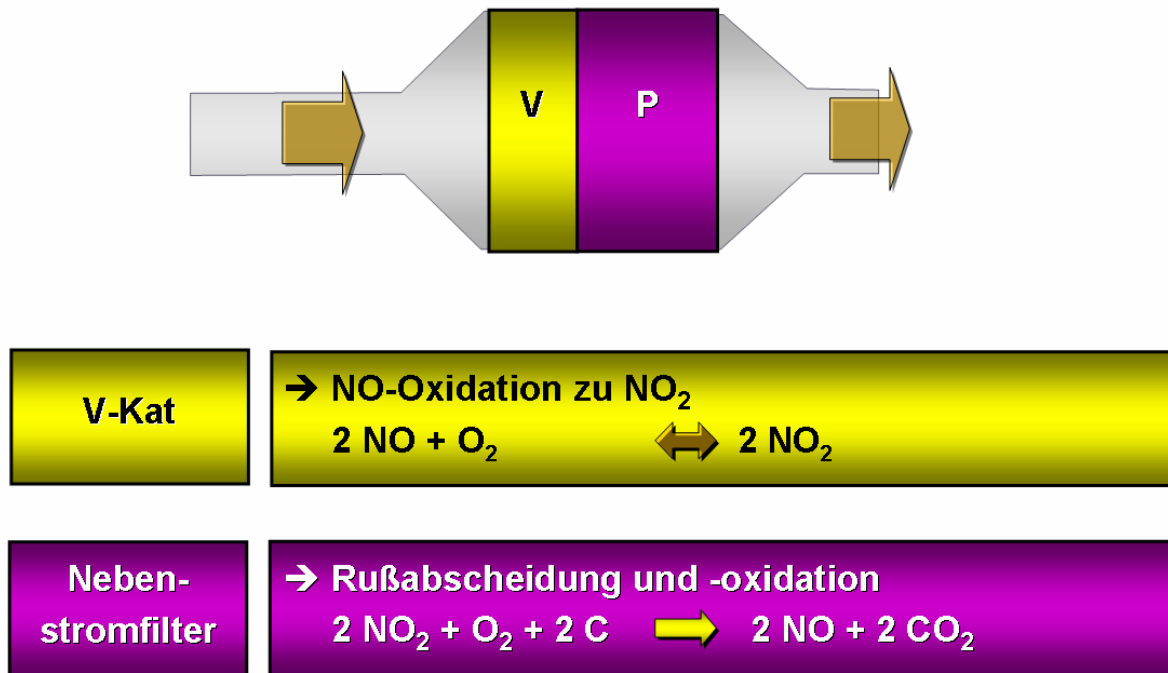
Beim SCR-System werden über Eindüsung von Harnstoff in wässriger Lösung (AdBlue<sup>®</sup>) in das Abgassystem am nachgeschalteten Reduktionskatalysator die Stickoxide zu einem hohen Prozentsatz vermindert. Der Reduktionskatalysator wurde zunächst bei Nfz als Vollextrudat eingeführt. Anstelle dieser Vollextrudate werden zunehmend nun auch beschichtete Trägerkatalysatoren vorgesehen. Dagegen werden bei neueren in Entwicklung befindlichen Systemen mit erhöhten Anforderungen an Lebensdauer und Robustheit, Metallsubstrate favorisiert, z.B. auch für den Non-road Bereich.

In dieser Arbeit wird zunächst über Erfahrungen bei der Serieneinführung von Systemen zur Abgasnachbehandlung bei EU IV- und EU V- Nutzfahrzeugen berichtet. Neue Entwicklungen in der SCR-Technologie mit „turbulenten“ Katalysatoren werden aufgezeigt. Schwerpunkt dieser Publikation ist das von Emitec neu entwickelte SCRi-System. Dieses System ist das Ergebnis einer intelligenten Integration von serienbewährten EU IV- und EU V-Systemen und eignet sich zur kombinierten PM- und NO<sub>x</sub>-Verminderung für den Einsatz bei US2010/EU VI, bei der Nachrüstung und bei Non-road Anwendungen.

## 2 PM-METALIT<sup>®</sup>-Filtersysteme im Nutzfahrzeug für EU IV

Die Entwicklung von PM-METALIT<sup>®</sup>-Filtersystemen für die Abgasnachbehandlung bei AGR-Motoren wurde bereits beschrieben [1]. Aufbau und Reaktionswege eines derartigen kontinuierlich arbeitenden Rußfiltersystems für Nfz sind in Bild 1 dargestellt. In einem dem Rußfilter P vorgeschalteten NO-Oxidationskatalysator V wird der

NO<sub>2</sub>-Anteil des NO<sub>x</sub> von 2-3% auf 20-30% angehoben. Im Filter erfolgt eine kontinuierliche Rußoxidation durch das erzeugte NO<sub>2</sub> und den im Abgas vorhandenen Sauerstoff.



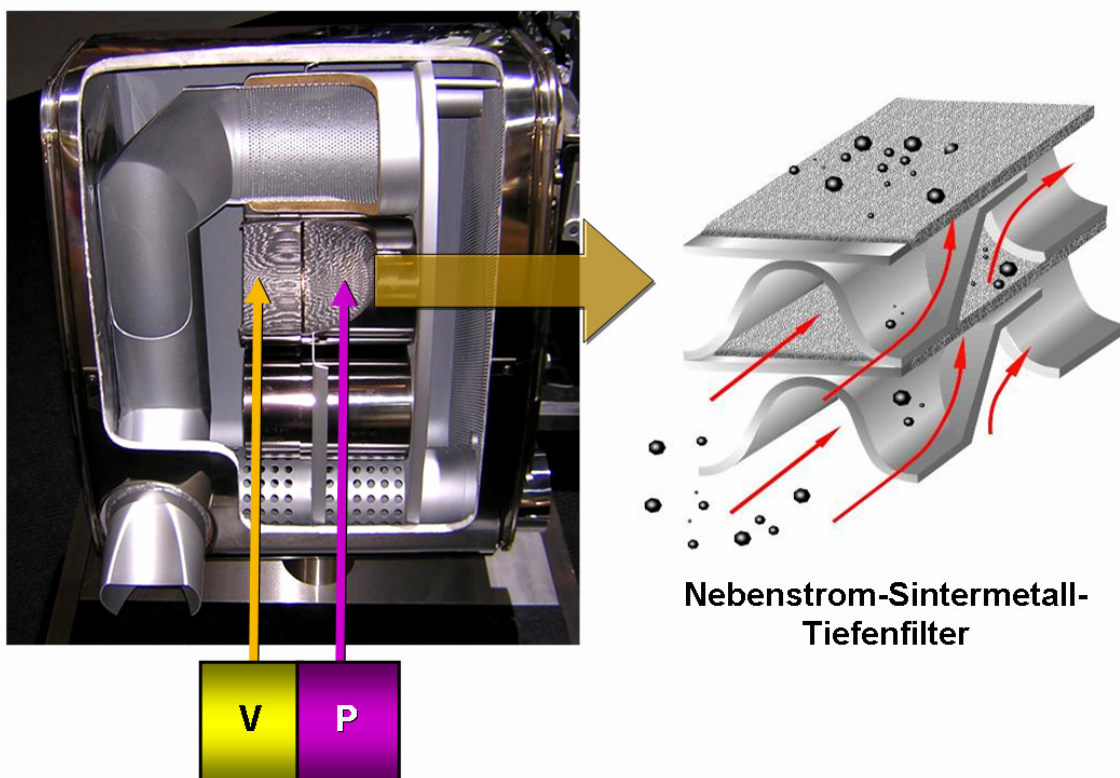
**Bild 1:** Aufbau und Funktionsweise eines Rußfiltersystems für Nutzfahrzeuge

Ein wichtiger Gesichtspunkt für die Akzeptanz von Partikelfiltern bei Nfz liegt bei den Wartungsintervallen und dem Kraftstoffverbrauch. Ein idealer Filter sollte über die gesamte Laufzeit (1 Million Kilometer) wartungsfrei arbeiten und keinen Kraftstoffmehrerverbrauch durch aktive Regeneration und Erhöhung der Ausschiebearbeit des Motors verursachen. Im Vergleich zum Pkw hat ein Nutzfahrzeugmotor in den meisten Betriebszuständen ein für die kontinuierliche Regeneration sehr günstiges, stöchiometrisches NO<sub>x</sub>/Ruß-Verhältnis. Der PM-METALIT<sup>®</sup>-Rußfilter nutzt die vorliegenden NO<sub>2</sub>-Konzentrationen um einen Faktor 2 bis 4 besser aus, als das mit einem herkömmlichen Wall-Flow Filter möglich wäre [2].

Um die Anforderung „wartungsfrei“ zu erfüllen, sollte ein Nfz-Filterssystem möglichst nicht für die Filterung von Ölaschen (ca. 90% Gips) optimiert sein, sondern schwerpunktmäßig Ruß abscheiden. Dabei sollten vor allem die Rußpartikel kleiner 300 nm und insbesondere die Rußpartikel kleiner 100 nm gefiltert werden [1].

Der PM-METALIT<sup>®</sup>-Rußfilter erfüllt alle diese Anforderungen. Aufgrund des Nebenstrom-Tiefbettfilter-Effekts kann dieser Filter in Abhängigkeit von der Länge bis über 80% der Partikelmasse und der Partikelanzahl reduzieren [3].

Dieses Filtersystem wurde bei MAN Nutzfahrzeuge AG bereits Ende 2004 in den EU IV Fahrzeugen serienmäßig eingesetzt. Bei diesem EU IV-System (Bild 2) wurden Oxidationskatalysatoren V vor den PM-METALIT<sup>®</sup>-Rußfiltern P in den Schalldämpfer mit EU III-Abmessungen integriert. Damit war kein zusätzlicher Bauraum (zum Beispiel zu Lasten der Größe des Kraftstofftanks) erforderlich und die Nutzlast konnte beibehalten werden.



**Bild 2:** Rußfilter-Katalysatorsystem MAN PM-KAT<sup>®</sup> im Hauptschalldämpfer eines EU IV-Nfz von MAN Nutzfahrzeuge AG [4]

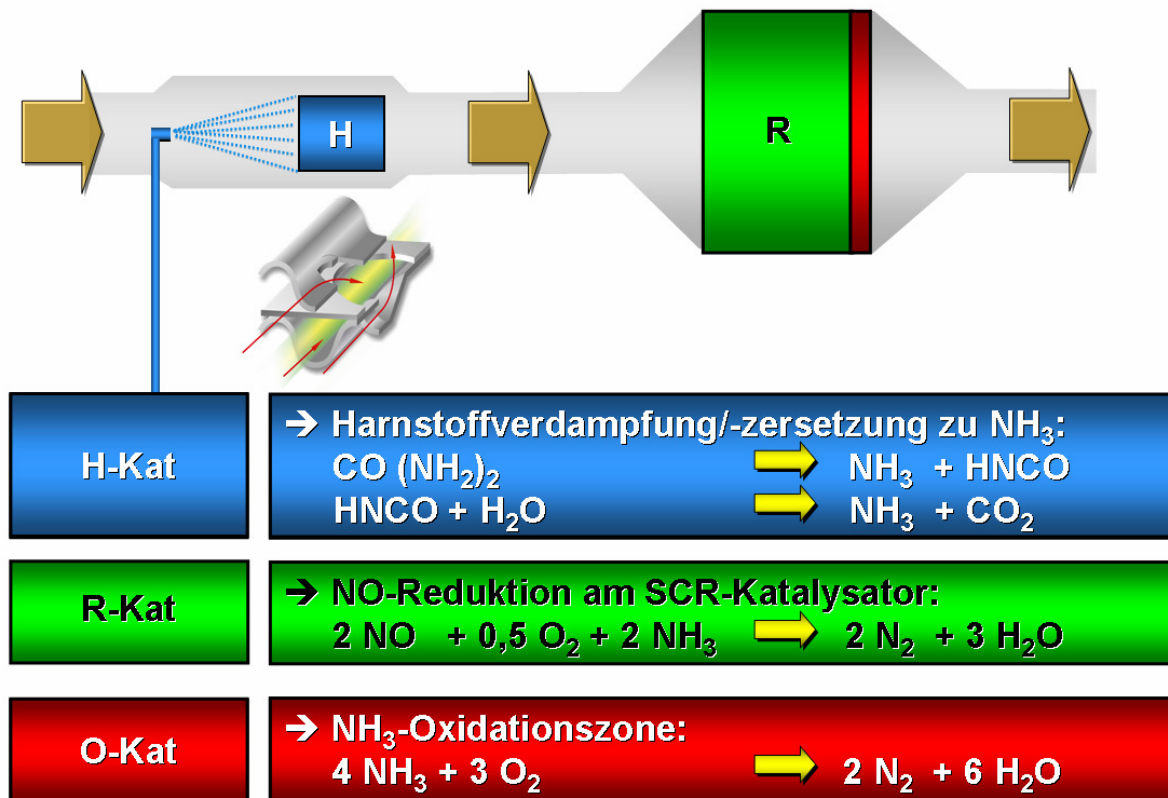
Bisher wurden mehr als 150.000 MAN EU IV-Fahrzeuge verkauft und Laufleistungen von über 800.000 km pro Nfz wurden erreicht. Rückmessungen an Kundenfahrzeugen zeigten auch noch nach 570.000 km die volle Funktionsfähigkeit des Gesamtsystems. Die in der Entwicklung und der Testphase erworbenen Erkenntnisse ließen sich durch Untersuchungen einzelner Fahrzeuge mit hoher Kilometerleistung voll bestätigen. Der bei MAN Nutzfahrzeuge AG unter Verwendung des PM-METALIT<sup>®</sup>

entwickelte MAN PM-KAT<sup>®</sup> erfüllt damit die Anforderungen an die kontinuierliche Partikelreduktion bei niedrigem Abgasgedruck und stellt eine wartungsfreie und betriebssichere Filterkomponente dar. PM-METALIT<sup>®</sup>-Rußfilter werden inzwischen auch bei mehreren anderen Herstellern von Lkw und Bussen eingesetzt.

### **3 SCR-Katalysatorsysteme im Nutzfahrzeug**

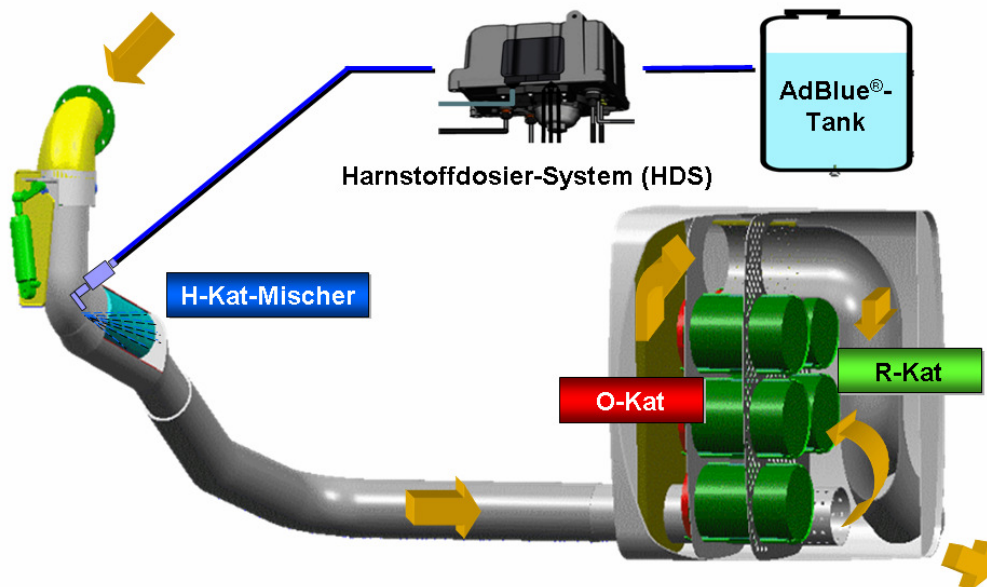
#### **3.1 Das MAN AdBlue<sup>®</sup>-System für Vorerfüllung EU V [4]**

Das System basiert auf innermotorischer Rußminderung mit einem CR-Motor ohne AGR (High NO<sub>x</sub>-Motor) und der NO<sub>x</sub>-Minderung mit dem Harnstoff-SCR-Verfahren. Das MAN AdBlue<sup>®</sup>-System -für die Erfüllung von EU V bereits vor 2008- fällt bei den SCR-Systemen europäischer Nfz durch seine besondere Kompaktheit auf. Im Bild 3 sind Aufbauprinzip und die chemischen Vorgänge in diesem 3-Stufensystem dargestellt. In einem Vorvolumen ist der motornah angeordnete Harnstoffzersetzungskatalysator (H-Kat, bei MAN „AdBlue-Mischer“ genannt) ein im Teilstrom betriebener Multifunktionsreaktor, der sowohl die Verdampfung des im AdBlue<sup>®</sup> enthaltenden Wassers, als auch die katalytisch gestützte Thermolyse des Harnstoffs in HNCO und NH<sub>3</sub> und zudem die katalytische Hydrolyse der HNCO in NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> mit einer Homogenisierung des Reduktionsmittels verbindet. Erreicht wird dies durch TiO<sub>2</sub>- beschichtete, „turbulente“ Katalysatorträger abgestufter Zelldichte [5]. Die R-Kats, an denen die Reduktion des NO<sub>x</sub> (97% NO, 3% NO<sub>2</sub>) stattfindet, bestehen aus extrudierten Vollkatalysatoren vom V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Typ. Ein weiteres Merkmal des MAN-Systems ist eine ca. 10mm breite mit Platin imprägnierte Zone am Ende der R-Kats, die bei instationären Vorgängen einen Schutz vor Ammoniakschlupf bietet.



**Bild 3:** Aufbauprinzip und Reaktionen: SCR-Katalysatorsystem

Bild 4 zeigt die Fahrzeugausführung des Systems. Die Verbindung zwischen Vorvolumen und Hauptschalldämpfer sorgt durch Länge des Zwischenrohrs und durch zwei 90°-Umlenkungen für eine homogene Einmischung des  $\text{NH}_3$  vor Eintritt in die planparallelen Kanäle des R-Kat. Auf diese Weise wurde das erforderliche R-Kat-Volumen signifikant verkleinert, so dass eine Unterbringung in dem bisher eingesetzten Schalldämpfervolumen der EU III- und EU IV-Fahrzeuge möglich wurde, ein besonderer Vorteil gegenüber Wettbewerbern.



**Bild 4:** MAN AdBlue<sup>®</sup>-System als vorgezogene EU V-Lösung

Die ca. 40.000 von MAN verkauften EU V-Fahrzeuge mit diesem SCR-System haben sich inzwischen als praxistauglich erwiesen. Insbesondere wurden keine Korrosionserscheinungen beobachtet, die in der AdBlue<sup>®</sup>-Technik sonst durchaus vorgekommen sind.

### 3.2 Weiterentwicklung von SCR-Systemen

Ziel weiterer Entwicklungen ist eine weitere Verkleinerung der Katalysatoren zur Abgasnachbehandlung. Reduziertes Volumen erhält man durch die turbulenz erzeugenden LS-Strukturen der Metaliten. Mit ihnen lassen sich  $\text{NO}_2$ -Bildung und  $\text{NO}_x$ -Reduktion durch Verbesserung des Stofftransports so optimieren, dass der Bau von deutlich verkleinerten Abgasnachbehandlungs-Einheiten ermöglicht wird. Besonders eindrucksvoll lässt sich bei SCR-Katalysatoren die Steigerung der volumenspezifischen Reduktionsaktivität durch den Übergang von glattkanaligen Extrudatkatalysatoren (300cpsi) auf „turbulente“ Katalysatoren mit LS/PE 300/600-Trägern demonstrieren: Trotz Verkürzung um 35% wird bei verringertem Gegendruck und Ammoniak-schlupf eine ähnliche  $\text{NO}_x$ -Konvertierung erreicht [4,6,7,8,13].

Eine weitere Möglichkeit der Aktivitätssteigerung von SCR-Katalysatoren für Low NO<sub>x</sub>-Motoren bietet der Einsatz metallausgetauschter Zeolithkatalysatoren. Die spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche) dieser Katalysatoren lässt sich in den Bereich von 500 m<sup>2</sup>/g anheben. Es lassen sich folgende aktivitätssteigernde Verbesserungen erreichen:

- 1) Beschleunigung der chemischen Kinetik durch Erhöhung der Anzahl der aktiven Zentren durch die hohe BET-Oberfläche, aber auch durch Erhöhung der geometrischen Katalysatoroberfläche durch Verwendung hochzelliger Substrate (z.B. 800 cpsi).
- 2) Beschleunigung der Porendiffusion durch Verringerung der Schichtdicke und den Einbau von Mesoporen (Verwendung mesoporöser Zeolithe)

Da die NO<sub>x</sub>-Konvertierung bei 200-300 °C von der chemischen Kinetik und der Porendiffusion kontrolliert wird, kann auch im relativ kalten Abgastemperaturbereich von Low NO<sub>x</sub>-Motoren gearbeitet werden. Voraussetzung bei den Fe-Zeolith-Katalysatoren ist allerdings ein möglichst hoher NO<sub>2</sub>-Anteil des NO<sub>x</sub>. Inwieweit Cu-Zeolithe zum Einsatz kommen können, hängt davon ab, ob ihre derzeit mangelhafte Produktselektivität verbessert werden und insbesondere die N<sub>2</sub>O-Bildung vermieden werden kann [9,14].

## **4 Das SCR<sup>®</sup>-Konzept**

### **4.1 Kombination von Systemen zur PM-Verminderung und NO<sub>x</sub>-Reduktion**

#### **4.1.1 Motivation**

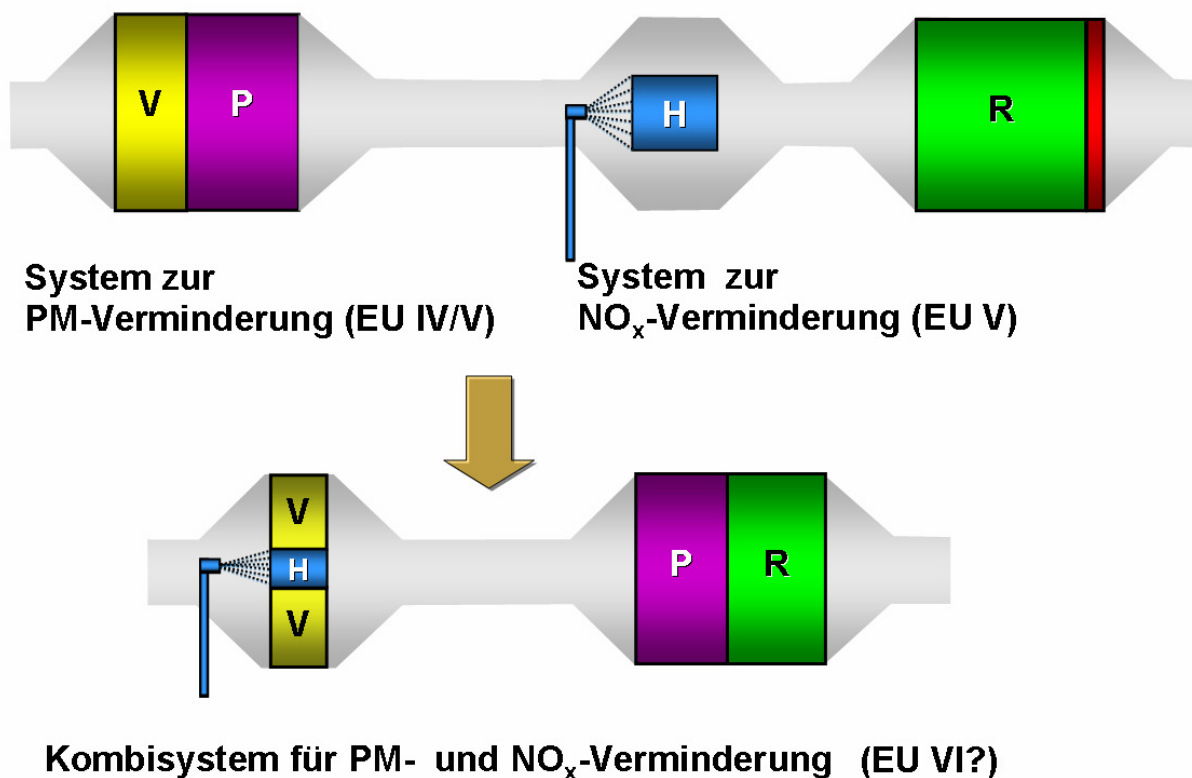
Bei der gesetzlichen Festlegung der Grenzwerte für EU VI, die für 2009 zu erwarten ist, wird man sich an den US2010-Werten orientieren. Der aktuell vorliegende Vorschlag der Europäischen Kommission bestätigt diese Annahme. Auch für den Off-Road-Bereich werden spätestens 2014 ähnliche Grenzwerte gelten.

Die hierfür verwendbaren Techniken zur Emissionskontrolle umfassen weitgehende innermotorische NO<sub>x</sub>- und PM-Verminderung und den Einsatz einer kombinierten Abgasnachbehandlung für PM und NO<sub>x</sub>.

Für eine kombinierte Abgasnachbehandlung wird u.a. erwogen, die in den USA zur Erfüllung des Grenzwertstandards US2007 eingeführte Technologie von Low-NO<sub>x</sub>/High-PM-AGR-Motor mit aktiv-regeneriertem Rußfilter um ein nachgeschaltetes SCR-System zu erweitern. Diese Kombination weist neben dem erheblichen Platzbedarf und Gewicht auch vielfache operative Nachteile auf, wie den erhöhten Kraftstoffverbrauch zur (häufigen) Regeneration des Filters, die hohe Temperaturbean-

spruchung des nachgeschalteten SCR-Katalysators bei der Regeneration sowie die regelungstechnische Herausforderung für die AdBlue<sup>®</sup>-Dosierung bei unterschiedlichem Beladungszustand des diskontinuierlichen betriebenen Filters und bei der Regeneration.

Daher liegt es nahe, als Alternativansatz die für EU IV und EU V serienbewährten Systeme zur PM- und NO<sub>x</sub>-Minderung hintereinanderschalten. Im oberen Teil von Bild 5 ist eine solche Kombination gezeigt. Da der Platzbedarf auch eines solchen Systems am Nfz ohne Einbußen am Kraftstofftankvolumen nicht realisierbar erscheint, empfiehlt sich die Integration des PM-Filters in das SCR-Modul, wie im unteren Teil von Bild 5 gezeigt. Es können damit gleichzeitig mehrere Vorteile erreicht und die Funktionalität des SCR-Systems verbessert werden. Auf den bei High NO<sub>x</sub>-SCR-Anwendungen sehr nützliche Ammoniaksperrkat kann bei den EU VI-Systemen mit Low NO<sub>x</sub>-Motoren verzichtet werden, da hier die maximal auftretenden Ammoniakkonzentrationen um den Faktor 4-5 geringer sind.



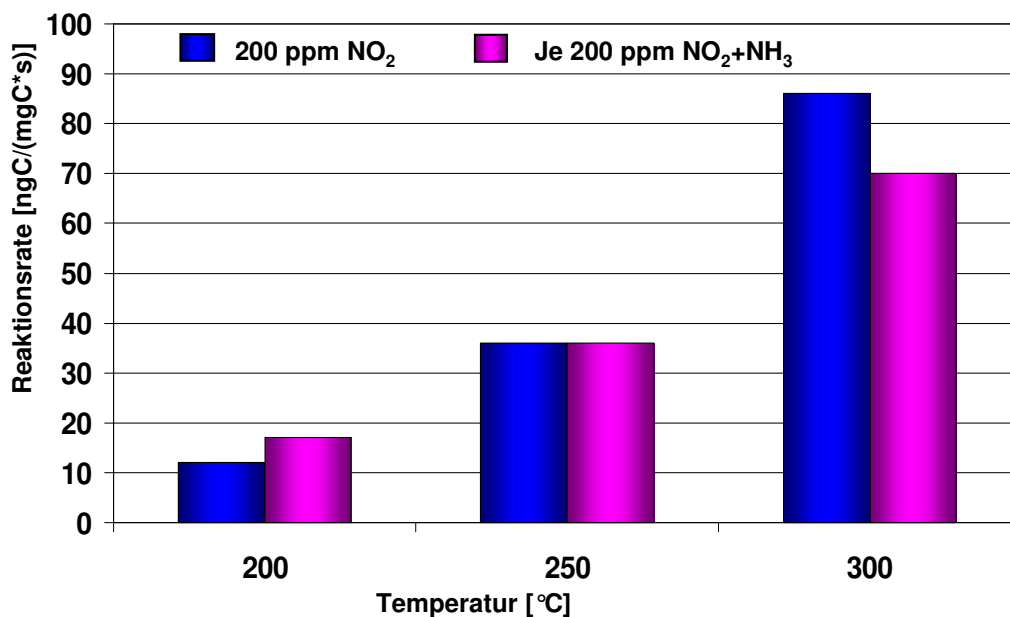
**Bild 5:** Kombination serienbewährter Systeme für EU IV und V

#### 4.1.2 Experimentelle Untersuchungen

Mit Hilfe von Motorenprüfstandsuntersuchungen [4,5] konnte überraschenderweise festgestellt werden, dass sich die kontinuierliche Rußoxidation mit Hilfe von  $\text{NO}_2$  (gemessen mit der PASS-Meßtechnik) und die gleichzeitige Bildung und Gegenwart von Ammoniak aus dem eingedüsten Harnstoff (Thermolyse/Hydrolyse, gemessen mit FTIR) gegenseitig nicht beeinträchtigen.

Um genauere Kenntnisse über die Reaktion von Ruß mit  $\text{NO}_2$  in Gegenwart von Ammoniak zu erhalten, wurden Modellgasuntersuchungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde am Motorenprüfstand hinter dem Oxidationskatalysator mit einem PM-METALIT<sup>®</sup> Ruß gesammelt. Da sich der PM-METALIT<sup>®</sup> zur Rußverminderung in der Anordnung vor dem SCR-Katalysator als ideal erwiesen hatte, wurde ein solcher be-rußter PM-METALIT<sup>®</sup> in einem Modellgasprüfstand bei Temperaturen von 200, 250 und 300 °C mit  $\text{NO}_2$  zur Reaktion gebracht. Vergleichsversuche wurden mit einem Gemisch von  $\text{NO}_2$  und  $\text{NH}_3$  durchgeführt, jeweils bei einer RG von 35.000 h<sup>-1</sup>. Die Ergebnisse sind in Bild 6 gezeigt.

**Rußoxidationsraten im Modellgastest in Abhängigkeit von der Temperatur**

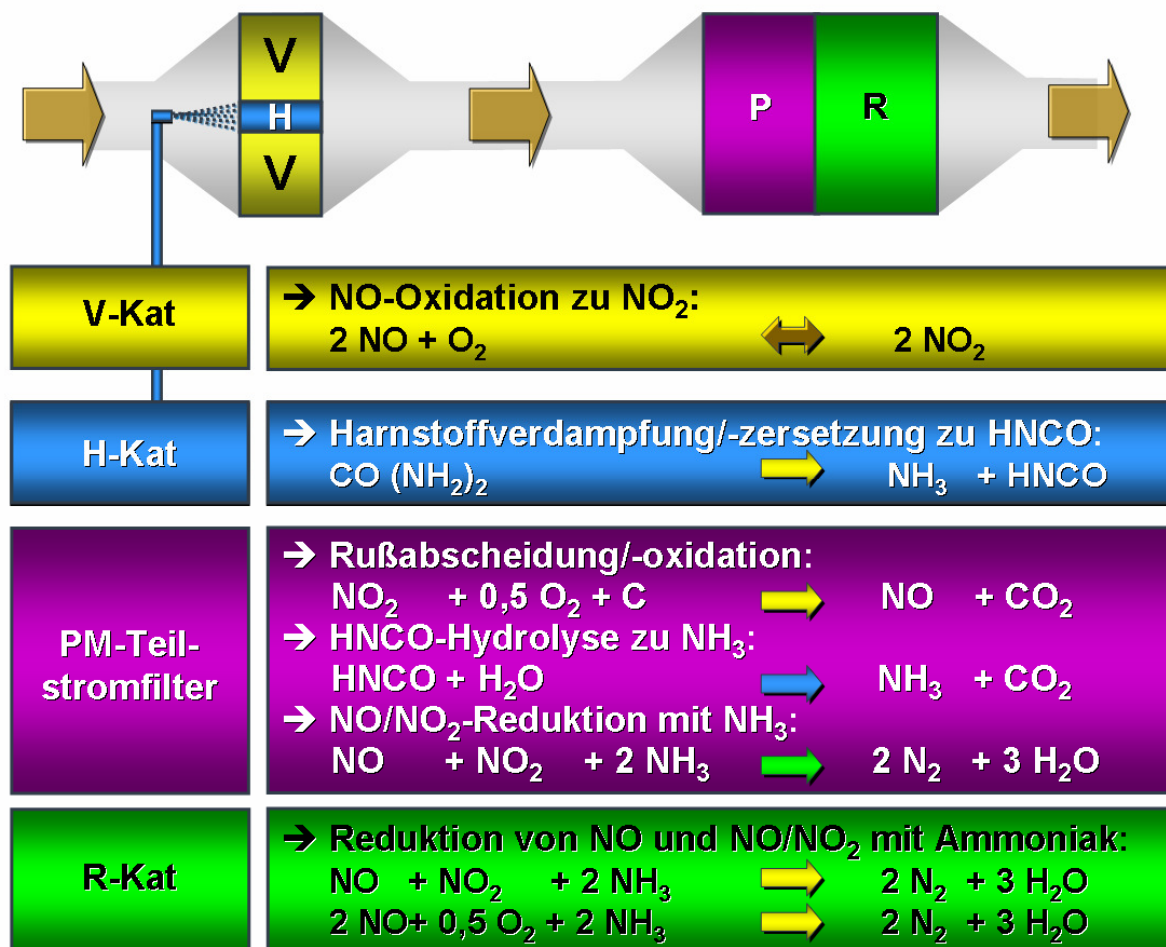


**Bild 6:** Rußoxidation mit  $\text{NO}_2$  im  $\text{NH}_3$ -haltigen Abgas

Die Gegenwart von Ammoniak bewirkt bei 200 °C eine um fast 30% erhöhte, bei 250 °C eine identische und bei 300 °C eine um ca. 20% verringerte Rußoxidationsrate. Die Beschleunigung der Rußoxidation bei 200 °C durch die Gegenwart von Ammoniak wird einer intermediären Ammoniumnitratbildung zugeschrieben, welches bei 200 °C teilweise in Ammoniak und Salpetersäure gespalten ist. Die intermediäre Bildung von Ammoniumnitrat ist sicherheitstechnisch unbedenklich, wie in Kap. 4.1.4. noch genauer erläutert wird. Überraschenderweise wurde bei diesen Experimenten auch ein SCR-Effekt am berußten PM-METALIT<sup>®</sup> im 20%-Bereich bei 250 und 300 °C festgestellt [10]. Dies erklärt eine Verminderung der Rußoxidation durch den Verbrauch von NO<sub>2</sub> durch die SCR-Reaktion. Inzwischen konnte die SCR-Aktivität von Ruß in Gegenwart von NO<sub>2</sub> mit Konvertierungsraten von 20-30%, der auf Partikelfilter verschiedener Bauart abgeschieden wurde, am Motorenprüfstand bestätigt werden [11].

### 4.1.3 Chemische Reaktionen im SCR<sup>®</sup>-System

In Bild 7 sind Reaktionswege und -gleichungen der einzelnen Stufen des SCR<sup>®</sup>-Systems gezeigt. In einem motornahen Vorvolumen dominiert ein V-Kat zur NO<sub>2</sub>-Erzeugung. Ein parallel durchströmter, vergleichsweise sehr kleiner H-Kat dient der Vergasung des AdBlue<sup>®</sup>-Sprühnebels durch Verdampfung des Wassers und katalytisch unterstützter Thermolyse des Harnstoffs in NH<sub>3</sub> und HNCO. NO<sub>2</sub> ist die Schlüsselsubstanz für die kontinuierliche Rußoxidation und die NO/NO<sub>2</sub>-SCR-Reaktion. Beide Reaktionen verlaufen bekanntermaßen optimal ab, wenn durch einen Oxidationskatalysator aus dem motorischen NO ein ausreichender NO<sub>2</sub>-Anteil erzeugt wird (idealerweise etwa 50%). Dadurch kann der abgeschiedene Ruß im erforderlichen Umfang vermindert werden und gleichzeitig die gerade in kalten Betriebszuständen notwendige NO/NO<sub>2</sub>-SCR-Reaktion ablaufen.



**Bild 7:** Aufbauschema und Reaktionswege: SCRi® - System

Durch eine preiswerte, dünne Hydrolyse-Beschichtung des PM-METALIT® kann die Umwandlung des Harnstoffthermolyselprodukts HNCO in Ammoniak erreicht werden. Der PM-METALIT® mit seinen vielfachen Strömungsumlenkungen und den porösen Vlieslagen zwischen den Einzelkanälen eignet sich ferner ideal zur Durchmischung der Mehrkomponentenströmung aus HNCO, Ammoniak und Motorabgas. Dies sorgt somit für eine bessere Ausnutzung des Reduktionskatalysators, welcher ansonsten in seinem vorderen Bereich zur Harnstoffzersetzung benötigt wird und dadurch größer als eigentlich notwendig wird.

Die in Gegenwart von Ammoniak durch NO<sub>2</sub> bewirkte Rußoxidation lokalisiert nachträglich einen bereits früher beobachteten Rußminderungseffekt bei der NO<sub>x</sub>-Reduktion mit einem VHRO-System. An dessen Vollstrom-H-Kat mit turbulenter Trä-

gerstruktur vom Typ BQ 150 (Vorgänger der LS-Struktur) wird die gemessene Rußabscheidung und -oxidation stattgefunden haben [12].

#### **4.1.4 Ammoniumnitrat, AN als Zwischenprodukt der Reaktion von Ammoniak mit NO<sub>2</sub> und seine Reaktion mit Ruß**

NO<sub>2</sub> bildet bei Temperaturen <200°C mit Ammoniak in einer Nebenreaktion bei sehr niedrigen Raumgeschwindigkeiten Ammoniumnitrat, AN:



Hauptreaktion bleibt dabei die „schnelle“ SCR-Reaktion (NO/NO<sub>2</sub>-SCR, Bild 7). Durch Kapillarkondensation des AN können die Poren von SCR-Katalysatoren verstopft werden. Das AN wird bei Temperaturen >200°C durch NO zu NO<sub>2</sub> reduziert [15]. Die Einspeicherung des AN ist von der SCR-Aktivität des Katalysators abhängig. Vanadiumfreie Katalysatoren speichern AN leichter ein [16]. AN schmilzt bei 170°C. Flüssiges AN ist schwerflüchtig (Dampfdruck: 2 mbar bei 170 und 45 mbar bei 240°C). In der Gasphase ist es in Ammoniak und Salpetersäure, HNO<sub>3</sub> dissoziiert [17].

Die Zersetzung des AN wird durch die Gegenwart von Ruß erheblich beschleunigt. Als Ursache wird die Reaktion von Ruß mit dem AN-Dissoziationsprodukt HNO<sub>3</sub> angesehen [18]. Es kann als Ergebnis der kinetischen Messungen (Bild 6) angenommen werden, dass HNO<sub>3</sub> gegenüber Ruß eine höhere Oxidationswirkung als NO<sub>2</sub> besitzt.

Es ist sehr umfassend untersucht, wie AN und Mischungen aus AN und Ruß (siehe z.B.[19]) sich heftig zersetzen können. Um eine Verpuffung oder Explosion zu initiieren, bedarf es wegen der geringen Zündwilligkeit spezieller Bedingungen, von denen die Verhältnisse in einem SCRi<sup>®</sup>-System (dünne Schichten von Ruß und AN bei hohem Wasserdampfgehalt) extrem weit entfernt sind.

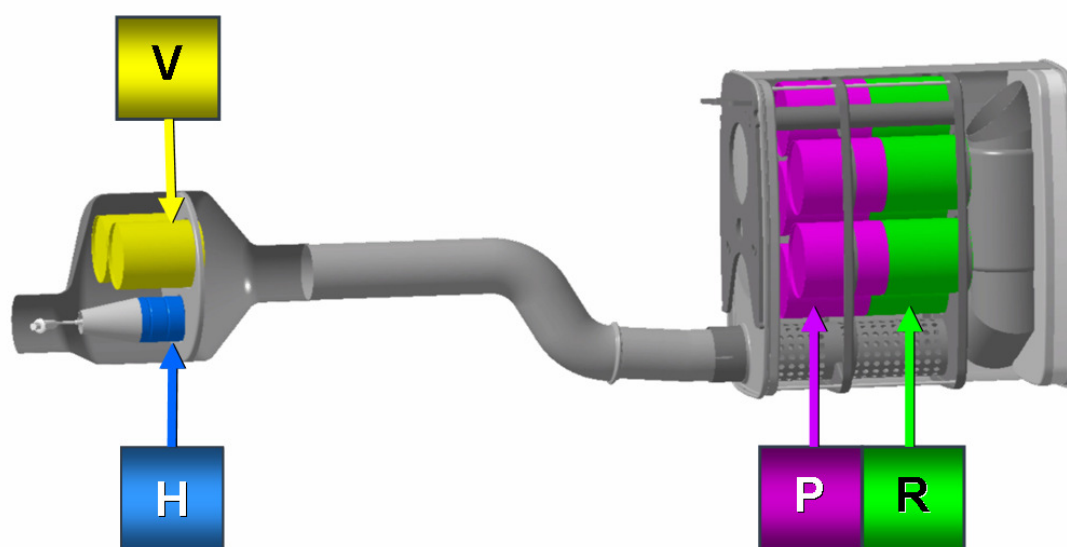
Eine intermediäre Bildung von AN bei niedrigen Temperaturen und die gleichzeitige Abscheidung von An und Ruß in dünnen Schichten beschleunigt die kontinuierliche Rußoxidation und ist sicherheitstechnisch unbedenklich.

#### **4.2 Anwendung bei Nutzfahrzeugen für EU VI und US2010: Motorenprüfstandsergebnisse [4,13]**

Als Abgaslieferant dient ein zweistufig aufgeladener Low NO<sub>x</sub>-Motor (~2g NO<sub>x</sub>/kWh im ESC und ETC), dessen Abgastemperaturen überwiegend im Bereich 200-400°C liegen. Der Aufbau des SCRi<sup>®</sup>-Katalysatorsystems ähnelt einer Fahrzeugausführung, die in Bild 8 dargestellt ist. Im Hauptschalldämpfer befinden sich fünf parallelgeschal-

tete PM-METALIT<sup>®</sup>-Träger P (Durchmesser: 150 mm, Länge 145 mm) und fünf SCR-Katalysatoren R (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Beschichtung auf Emitec-Trägern vom Typ LS/PE 300/600 mit je 150 mm Durchmesser und Länge).

#### Einsatzmöglichkeit für US 2010 und EU VI



**Bild 8:** Nfz-Ausführung eines SCR<sup>®</sup>-Systems

Die erreichte NO<sub>x</sub>-Reduktion im ESC und ETC betrug etwas über 80%, so dass ohne besondere Optimierungen des AdBlue<sup>®</sup>-Dosieralgorithmus und ohne Motorthermo-management Werte von ca. 0,4 g NO<sub>x</sub> bei < 10ppm NH<sub>3</sub> erreicht wurden. Die Ruß-emission, gemessen mit dem PASS, konnte auf unter 10 mg/kWh mit dem PM-METALIT<sup>®</sup> abgesenkt werden.

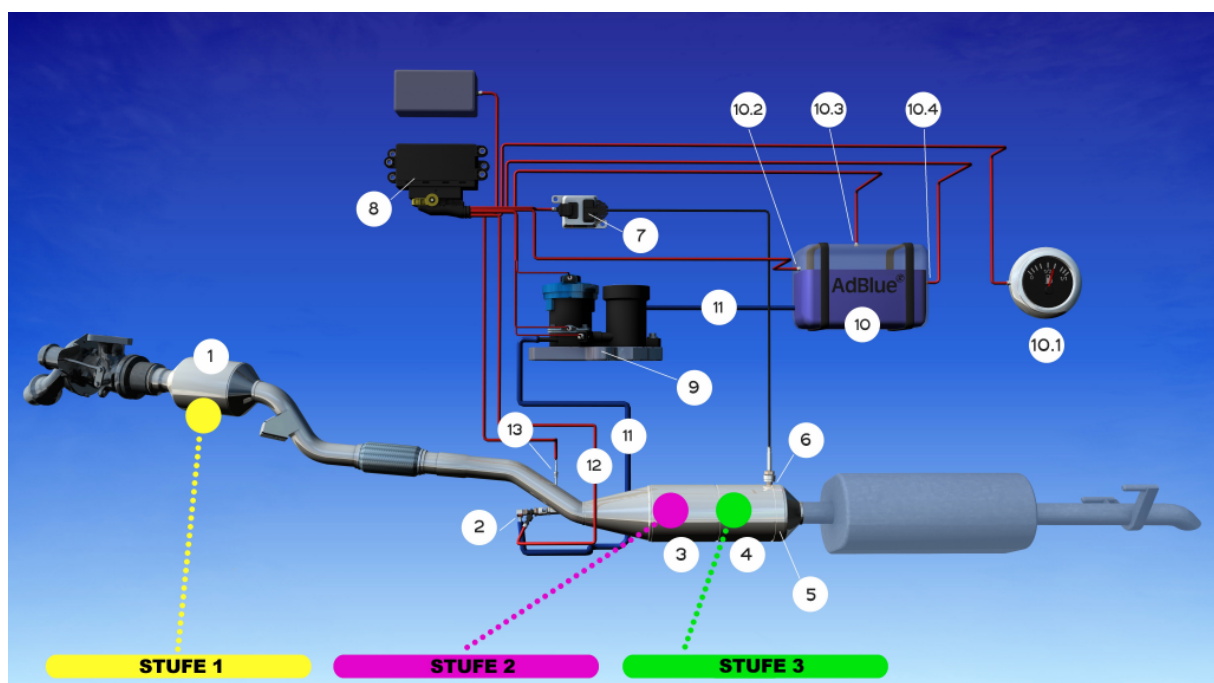
#### 4.3 Anwendung bei der Nachrüstung von Dieselfahrzeugen

Seit 2006 gelten in der EU strenge Anforderungen an die Luftqualität speziell für Feinstaub (ultrafeine Partikel). In vielen Städten sind die maximal 35 Tage, an denen der Immissionsgrenzwert für Feinstaub von 40 µg/m<sup>3</sup> überschritten werden darf, nicht einzuhalten. Diese müssen daher Maßnahmepläne zur Verbesserung der Luftqualität aufstellen. Neben anderen Einschränkungen werden ab Anfang 2008 Umweltzonen eingerichtet, die die Einfahrt in betroffene Städte nur für Fahrzeuge nach aktuellem Emissionsstandard oder mit nachgerüstetem Dieselpartikelfilter erlauben. Ab 2010 wird zusätzlich noch ein Immissionsgrenzwert für NO<sub>2</sub> von 40 µg/m<sup>3</sup> im Jahresmittel

in der EU einzuhalten sein. Ähnlich wie beim Feinstaub werden viele Städte auch diesen Grenzwert nicht einhalten können. Daher werden Nachrüstlösungen zur kombinierten Minderung der Emissionen von Partikeln und Stickoxiden gefordert werden. Retrofitting ist ein schneller Weg, um die Umweltbelastung in Ballungsgebieten durch die Abgasemission von Altfahrzeugen zu verringern, nachdem andere wirksame Maßnahmen (Erneuerung des Fahrzeugbestandes und Einführung von aromatenfreien Kraftstoffen) nur längerfristig umzusetzen sind.

Das kontinuierliche SCRi<sup>®</sup>-Prinzip empfiehlt sich besonders für die Nachrüstung. Kompaktheit und kontinuierliche Arbeitsweise von SCRi<sup>®</sup>-Systemen begrenzen den für den nachträglichen Einbau von Kombinationssystemen erforderlichen Aufwand beträchtlich.

Ein Nachrüstsystem nach dem SCRi<sup>®</sup>-Prinzip ist in Bild 9 gezeigt. Ein solches System, hier für einen typischen Transporter dargestellt, wurde u.a. auf der IAA 2007 vorgestellt und soll Ende 2008 lieferbar sein. In der Stufe 1 wird NO<sub>2</sub> erzeugt und optional bereits ein Teil der Partikel an einem PM-METALIT<sup>®</sup> vermindert. Die Stufe 2 enthält einen mit wenig TiO<sub>2</sub> beschichteten PM-METALIT<sup>®</sup>, der die Verdampfung und Zersetzung des AdBlue<sup>®</sup> übernimmt und vor allem Ruß vermindert. In der Stufe 3 befindet sich der SCR-Katalysator, der eine platiniierte Endzone enthalten kann (Ammoniaksperrkat). Dieses System hat das Potential, zusammen mit einfachen Eingriffen am Motor zur PM-Vermindering und Verbrauchsreduzierung, bei EU III-Motoren die EU V-Stufe bzw. den EEV-Standard zu erreichen.

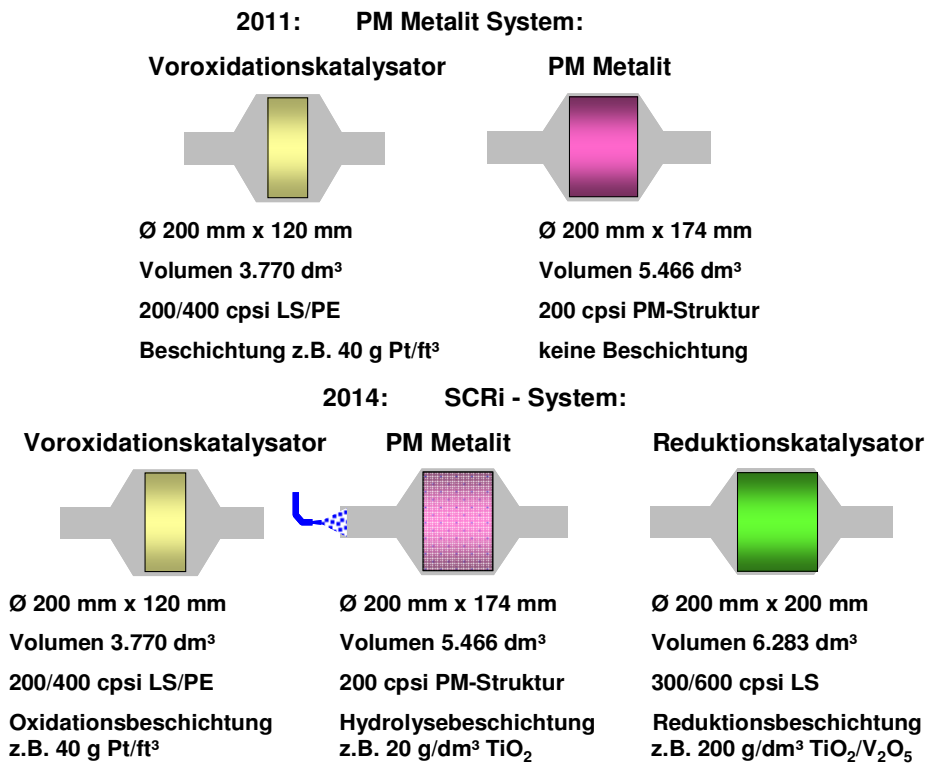


**Bild 9:** Abgasnachbehandlung der Fa. TWINTEC AG für die Nachrüstung nach dem SCRI<sup>®</sup>-Prinzip: 1 Katalytisch beschichteter PM-METALIT<sup>®</sup> oder Oxikat, 2 Eindüsung AdBlue, 3 PM-METALIT<sup>®</sup> mit dünner Hydrolysebeschichtung, 4 SCR-Katalysator, 5 Ammoniaksperrkatalysator (optional), 6 Smart NO<sub>x</sub>-Sensor, 7 Steuereinheit für NO<sub>x</sub>-Sensor, 8 AdBlue<sup>®</sup>-Dosiersteuergerät, 9 Pumpeneinheit, 10 AdBlue-Tank, 10.1 Tankanzeige, 10.2 Temperaturmessung, 10.3 Tankheizung, 10.4 Füllstandsmessung, 11 AdBlue<sup>®</sup>-Leitung (beheizt), 12 Steuerleitung für Dosierung, 13 Temperatursensor

#### 4.4 Non-road Applikationen

In vielen Projekten des sog. Non-road-Bereichs, zu denen als Beispiel Baumaschinen, landwirtschaftliche Geräte, Generatoren und Schiffsantriebe, um nur einige zu nennen, zählen, haben sich Metallträger-basierte Abgasnachbehandlungssysteme bestens bewährt. Wie bei den Straßenfahrzeugen stehen Kostengünstigkeit, Leistungsfähigkeit und Kompaktheit als wichtige Auswahlkriterien auch bei diesen Geräten im Vordergrund. Als besondere Anforderung kommt bei einigen Geräten die hohe Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Schockbelastungen hinzu. Die große Variantenvielfalt der verschiedenen Geräte bedingt, dass aus Bauraumgründen häufig Trägerformen benötigt werden, die z. B. in verschiedener Weise oval oder ringförmig sind. Da in diesem Anwendungsbereich auch Motorleistungen eingesetzt werden, die weit über die bei Straßenfahrzeugen anzutreffenden Werte hinausgehen, ist es von großer Bedeutung, Einzelträger mit großen Durchmessern einfach und als eine Einheit (ohne Klebung zwischen Segmenten) realisieren zu können. So werden bei diesen Einsatzfällen Träger mit bis zu 450 mm Durchmesser verwendet, die dann auch noch als parallel geschaltete Module zum Einsatz kommen, so dass Motorleistungen im Megawatt-Bereich abgedeckt werden können. Da im Non-road-Bereich die Abgasgesetzgebung leistungsabhängig 2011 und dann noch einmal 2014 drastisch verschärft wird, ist es von besonderer Bedeutung, dass die jeweils erforderliche Technik aufeinander aufbaut. So kann in vielen Anwendungen die Stufe III B (EU) oder Tier 4 interim (USA) mit einem PM-METALIT<sup>®</sup>-System erfüllt werden. Wird 3 Jahre später die Einhaltung der nächsten Stufe (Tier 4 final, Stufe IV) erforderlich, dann werden bei diesem Konzept ein Reduktionskatalysator nachgeschaltet, der PM-METALIT<sup>®</sup> mit einer Hydrolysebeschichtung versehen und alle für die Verwendung von Harnstofflösung zur Stickoxidreduktion erforderlichen Bauteile ergänzt. Bei dieser Vorgehensweise ist dem Gerätehersteller von vornherein bekannt, welcher Bauraum für die letzte Ausbaustufe erforderlich wird, wobei Konstruktionsunterlagen ergänzt, aber nicht neu geschaffen werden müssen. Diese Verfahrensweise bietet auch unter Servicegesichtspunkten (z. B. bezüglich der Ersatzteilbevorratung) erhebliche Vorteile, was im Non-road-Bereich von großer Bedeutung ist.

Bild 10 zeigt ein Beispiel, wie es für einen Motor mit ca. 7 dm<sup>3</sup> Hubraum (ca. 170 kW) für die beiden Grenzwertstufen konzipiert wurde.



**Bild 10:** Konzept für die Erfüllung der EU Non-road-Grenzwerte Stufe III B (2011) und Stufe IV (2014)

## 5 Zusammenfassung

Das Gesamtkonzept zukünftiger Antriebs- und Abgasnachbehandlungssysteme entscheidet sich auf Basis von Herstellungskosten, Wirtschaftlichkeit in Verbindung mit Ressourcenschonung, Emissionen und Betriebssicherheit bzw. Kundenzufriedenheit.

Für die Grenzwertstufen US 2010 und EU VI wird eine Kombination von Partikelfilter und SCR erforderlich. Neben dem bekannten SCRT Konzept ist ein neues, besonders kompakt bauendes System, SCRi<sup>®</sup> mit einer Kombination aus PM-METALIT<sup>®</sup> und unmittelbar nachgeschaltetem SCR Träger zu nennen. Die Besonderheit besteht darin, dass die Eindüsung des Harnstoffes vor dem PM-METALIT<sup>®</sup> (Nebenstrom-Tiefenfilter) erfolgt. Dadurch kann die kompakte Bauweise ohne Druck- und Wärmeverluste zwischen beiden Komponenten realisiert werden, was gute Voraussetzung für die Einbaumöglichkeit im Schalldämpfer darstellt. Ein weiterer Vorteil dieser Anordnung ist durch die Mischfunktion des PM-METALIT<sup>®</sup> gegeben, die eine optimale Beaufschlagung des Reduktions-Katalysators bewirkt. Eine gleichzeitige Abscheidung von Ammoniumnitrat und Ruß in dünnen Schichten erleichtert die Rußoxidation

und ist sicherheitstechnisch unbedenklich. Durch die kontinuierliche Regeneration kann die höhere Temperatur vermieden werden, die den Reduktions-Katalysators bei der thermischen Regeneration eines DPF belastet und die außerdem mit einem höheren Kraftstoffverbrauch einhergeht.

Das SCRI<sup>®</sup>-System ist sowohl für die Erstausrüstung in Erprobung als auch bei Nfz und Pkw als Nachrüstlösung und für den Non-road-Einsatz (z.B. Erfüllung der EU-Stufe IV, 2014) zur gleichzeitigen Stickoxid- und Partikelverminderung vorgesehen.

## Danksagung

Herrn Dr. Oliver Kröcher, PSI, Villigen, Schweiz verdanken wir wertvolle Hinweise zum Thema Ammoniumnitrat.

## Literatur

- [1] Jacob, E.; Lämmermann, R.; Pappenheimer, A.; Rothe, D.: Ein Abgasnachbehandlungssystem für Euro IV bei Nutzfahrzeugmotoren. In: MTZ Motortechnische Zeitschrift 66 (2005), Nr.6; Sonderdruck in: [www.emitec.com](http://www.emitec.com), Bibliothek 06/2005
- [2] Okawara, S.; Tsuji, S.; Inoue, M.; Itatsu, T.; Nohara, T.; Komatsu, K.: Behavior by Flow-through Metallic PM Filter. 10. Symposium Dieselmotorentechnik, Technische Akademie Esslingen, März 2006
- [3] Brück,R.; Hirth,P.; Maus,W.: Innovative Abgasnachbehandlung als Wegbereiter fortschrittlicher, umweltfreundlicher Otto- und Dieselmotoren. In: [www.emitec.com](http://www.emitec.com), Bibliothek 09/2006
- [4] Held, W.; Emmerling, G.; Döring, A.; Richter, K.; Jacob, E.; Scheeder, A.; Müller, R.; Brück, R.:Katalysatortechnologien für schwere Nutzfahrzeuge im EU VI und US2010 Zeitalter; Die Herausforderung der Stickoxid- und Partikelverminderung für zukünftige Motoren. In: 28. Internationales Wiener Motorensymposium 2007, H. P. Lenz (Hrsg.) VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 12, Nr.639, Band 1, S. 296-322, 2007; aktualisierte Version in: [www.emitec.com](http://www.emitec.com), Bibliothek 04/2007
- [5] Jacob, E.: Perspektiven der mobilen SCR-Technik. In: 15. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Tagungsband 2, S. 1303-1336, 9.-11.Oktober 2006; aktualisierte Version in: [www.emitec.com](http://www.emitec.com), Bibliothek 10/2006
- [6] Jacob, E.; Müller, R.; Scheeder, A.; Cartus, T.; Dreisbach, R.; Mai, H.-P.; Paulus, M.; Spengler, J.: Hochleistungs-SCR-Katalysatorsystem: Garant für niedrigste NO<sub>x</sub>-Emission. In: 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: [www.emitec.com](http://www.emitec.com), Bibliothek 04/2006

[7] Maus, W.; Brück, R.: Die Abgasnachbehandlung für Nutzfahrzeuge - Technologien und Strategien für die Zukunft. In: [www.emitec.com](http://www.emitec.com), Bibliothek 05/2007

[8] Maus, W.; Stock, H.; Hirth, P.; Brück, R.; Tuttlies, U., Bernnat, J.; Niecken, U.: Charakterisierung verschiedener Trägerstrukturen auf die Effektivität der NO<sub>x</sub>-Nachbehandlung von Pkw- und Nfz-Katalysatorkonzepten für die EU VI/US2010-Gesetzgebung. In: [www.emitec.com](http://www.emitec.com), Bibliothek 10/2007

[9] Kröcher, O.: Aspects of catalyst development for mobile urea-SCR systems - from vanadia-titania catalysts to metal-exchanged zeolites. In: Granger, P., Editor, Past and Present in DeNO<sub>x</sub> Catalysis-From Molecular Modelling to Chemical Engineering. In: Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 171, Elsevier, Amsterdam, 2007; ISBN 978-0444-53058-5

[10] Kröcher, O.; Elsener, M.: Unveröffentlichte Ergebnisse 2007, Paul-Scherrer Institut, CH-Villigen

[11] Richter, K.: Unveröffentlichte Ergebnisse 2007, MAN Nutzfahrzeuge AG, A-Steyr

[12] Jacob, E.; Döring, A.: GD-KAT: Abgasnachbehandlungssystem zur simultanen Kohlenstoffpartikel-Oxidation und NO<sub>x</sub>-Reduktion für Euro IV/V -Nfz-Dieselmotoren. In: 21. Internationales Wiener Motorensymposium, H. P. Lenz (Hrsg.) VDI-Fortschritt-Berichte, Reihe 12 Nr.420, Band 2, S. 311-329, 2000

[13] Rice, M.; Kramer, J.; Müller-Haas, K.; Müller, R.: Innovative Substrate Technology for High Performance Heavy Duty Truck SCR Catalyst Systems. In: SAE Paper 2007-01-1577

[14] Brandenberger, S.; Kröcher, O.; Tissler, A.; Althoff, R.: Mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia using metal exchanged zeolite catalysts. In: Catalysis Reviews, submitted 2007

[15] Koebel, M.; Elsener, M.; Madia, G.: NO<sub>x</sub>-Verminderung in Dieselabgasen mit Harnstoff-SCR bei tiefen Temperaturen. In: MTZ Motortechnische Zeitschrift 62, 166-175 (2001)

[16] Walz, C.: NO<sub>x</sub>-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluss des NO<sub>2</sub>-Anteils. Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 2000, Einspeicherung von Ammoniumnitrat S. 94-118

[17] Brandner, J.D.; Junk, N.M.; Lawrence, J.W.; Robins, J.: Vapor Pressure of Ammoniumnitrate. In: J. Chem. Engineering Data, 7, 227/8, 1962

[18] Lurie, B.A.; Lianshen, C.: Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate Powder under the Action of Carbon Black. In: Combustion, Explosion, and Shock Waves, 36, 607-617, 2000

[19] Patil, D.G.; Jain, S.R.; Brill, B.B.: Thermal Decomposition of Energetic Materials. On the Fast Thermolysis Mechanism of Ammonium Nitrate and its Mixtures with Magnesium and Carbon. In: Propellants, Explosives, Pyrotechnics 17, 99-105 (1992)