

Lehrstuhl für Thermodynamik
Technische Universität München

Verbesserung der Reduktionsmitteldispersion und
-verdunstung in SCR-Abgasanlagen

Jürgen D. Grünwald

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen
der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTOR-INGENIEURS
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Hartmut Spliethoff
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing., Dr.-Ing. habil. Johann Stichtlmair,
emeritiert

Die Dissertation wurde am 04.07.2007 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 19.10.2007
angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Thermodynamik an der Technischen Universität München im Rahmen des Verbundprojektes „Feststoff-SCR“, welches von der VDMA-Gesellschaft für Forschung und Innovation (VFI) mbH koordiniert wurde sowie des Projektes „Hochleistungs GD-KAT“, gefördert von der Bayerischen Forschungsstiftung (BFS).

Ganz herzlich danken möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer, für die Betreuung der Arbeit, die vielen Anregungen und die Übernahme des Hauptreferates. Herrn Prof. Dr.-Ing. Johann Stichlmair danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Hartmut Spliethoff für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein besonderer Dank gilt auch meinen ehemaligen Projektkollegen, Herrn Dr.-Ing. Sebastian Steinbach und Herrn Udo Glückert für die mehrjährige gute Zusammenarbeit. Ich möchte allen ehemaligen Kollegen danken für die Hilfsbereitschaft und das offene Diskussionsklima. Gerne denke ich auch an die tägliche „Mittagsrunde“ zurück. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit danke ich den Herren Dr.-Ing. Anton Winkler und Hans Wäsle für die vielen Anregungen, Herrn Thomas Steinhilber für die vielen fachlichen Diskussionen und Herrn Marco Konle sowie Herrn Stephan Burmberger für die Anregungen auf dem Gebiet der Simulation. Ich möchte auch dem Sekretariat und den Werkstätten für die stets verfügbare Unterstützung danken. Meinen ehemaligen Studenten, die wertvolle Beiträge für die Projektarbeit geleistet haben, danke ich ebenfalls recht herzlich: Bernhard Eckl, Mirjam Kretschmar, Matthias Bauer, Florian Schirmer und Johannes Book. Ich danke auch meinen ehemaligen externen Diplomanden, sie gewährten mir Einblicke in interessante Themenstellungen. Über meinen ehemaligen Diplomarbeitbetreuer, Herrn Dr.-Ing. Stephan Pettinger, bin ich mit dem Lehrstuhl in Kontakt gekommen, ich danke ihm recht herzlich dafür.

Herrn Dr. Eberhard Jacob möchte ich herzlich danken für sein Engagement auf diesem Forschungsgebiet, welches wegweisend zu den Forschungsvorhaben und zum Einsatz dieser Technologie beigetragen hat. Allen weiteren Kooperationspartnern aus der Industrie und aus dem universitären Bereich sage ich vielen Dank für die Unterstützung und das offene Ohr bei Fragen und Wünschen, stell-

vertretend für alle seien erwähnt: Herr Dr.-Ing. Wolfgang Held von der Emitec GmbH, die Herren Dr. Jörg Spengler und Dr. Martin Paulus von der Süd-Chemie AG, Herr Andreas Döring von der MAN Nutzfahrzeuge AG und die Herren Dr. Philipp Hauck, Dr. Andreas Jentys und Chintan Gondaliya vom Lehrstuhl II für Technische Chemie an der TU München.

Den Herren Leopold Bernegger und Michael Offenhuber von der Robert Bosch AG in Hallein (Österreich) danke ich herzlichst für die Überlassung, Modifikation und Wartung des Systems Bosch-Denoxtronic. Ihre spontane Hilfsbereitschaft erleichterte uns die Arbeit an der Versuchsanlage erheblich.

Meinen Eltern danke ich für die Begleitung auf dem langen Weg meiner Reifung und für die moralische und finanzielle Unterstützung während des Studiums. Ganz besonders danke ich meiner lieben Frau Ingeborg, die mich in Höhen und Tiefen dieser Arbeit begleitet hat.

München, im Oktober 2007

Jürgen Grünwald

Kurzfassung

Die Arbeit behandelt das Harnstoff-SCR-Verfahren für Kraftfahrzeuge. Aufgrund des hohen Dynamikbereiches thermo- fluiddynamischer Zustände im Abgassystem stellen Homogenisierung und Verdunstung des Reduktionsmittels bei kurzen Abständen zwischen Eindüsung und Katalysator eine große Herausforderung dar. Es wird eine geeignete Kombination aus Injektor und Mischer vorgestellt und hinsichtlich der physikalischen Teilprozesse analysiert. Sowohl der Homogenisierungsgrad über dem Querschnitt des Abgasrohres als auch der Grad der Verdunstung des Wassers aus der eingebrachten Harnstoff-Wasser-Lösung konnten deutlich erhöht werden. Für die Auslegung von Homogenisierungs- und Verdunstungszonen wurden geeignete Auslegungsgrundlagen entwickelt.

Abstract

The study deals with the urea SCR-process for automobiles. The high dynamic range of thermodynamic and fluid dynamic conditions is a big challenge for the proper homogenization and evaporation of the reducing agent within the short distance between injection and catalyst. An appropriate combination of injector and mixer is presented and analyzed. The degree of homogenization over the cross sectional area of the exhaust pipe as well as the degree of water evaporation out of the solution was improved considerably. Design rules for the design of effective homogenization and evaporation zones have been developed on the basis of the experimental and numerical results of the study.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Umweltpolitische Motivation	1
1.2	Begriffsdefinitionen SCR, SNCR, NCR	3
1.3	Entwicklung der Umweltgesetzgebung für Kraftfahrzeuge	4
1.4	Etablierte Methoden der NO _x -Reduzierung bei Diesel-KFZ	5
1.4.1	Innermotorische Maßnahmen	7
1.4.2	Abgasnachbehandlung	7
1.5	Zielsetzung der Arbeit	14
2	Physikalische und chemische Grundlagen	15
2.1	Zerstäubung von Harnstofflösungen	15
2.1.1	Grundgesetze der Zerstäubung	15
2.1.2	Charakterisierung von Zerstäubungsverfahren [Lef89]	17
2.1.3	Korrelationen zur Vorhersage von Tropfengrößen	18
2.2	Dispersion des Reduktionsmittels im Abgas	20
2.2.1	Kräfte am Einzelpartikel	20
2.2.2	Gegenseitige Beeinflussung von Partikeln	29
2.2.3	Rückwirkung der Partikel auf die Gasströmung	30
2.3	Grundlagen der Tropfenverdunstung	31
2.3.1	Wärmeübergang	31
2.3.2	Stoffübergang	33
2.3.3	Analogie von Wärme- und Stoffübergang	35
2.3.4	Exakte Lösung beim Stoffübergang	35
2.3.5	Aufheizphase und isotherme Verdunstung	37
2.3.6	Numerische Berechnung der Tropfenverdunstung	38
2.3.7	Berücksichtigung der Dampfkonzentration der Umgebung	39

2.3.8	Einfluss der erzwungenen Konvektion bei der Verdunstung	40
2.4	Verdunstung von Harnstoff-Wasser-Lösung	42
2.4.1	Modellvorstellung	42
2.4.2	Kristallisation von Harnstoff-Wasser-Lösung	44
2.4.3	Dampfdruckerniedrigung	49
2.4.4	Lösungswärme	50
2.4.5	Weitere Stoffdaten	51
2.4.6	Strahlungseinfluss	53
2.4.7	Verdunstung von flüssigem Harnstoff	62
2.5	Grundlagen der Chemie im Harnstoff-SCR-System	63
2.5.1	Erzeugung von Ammoniak	63
2.5.2	SCR-Reaktion	64
2.5.3	Katalysatorträger und katalytische Oberflächen	65
2.5.4	Energetische Betrachtungen	66
2.5.5	Thermolysekinetik	67
2.5.6	Unerwünschte Nebenprodukte	70
3	Komponentenentwicklung	71
3.1	Entwicklung des Injektors	71
3.1.1	Förderung und Dosierung von AdBlue	71
3.1.2	Auswahl und Auslegung des Zerstäubers	72
3.1.3	Experimentelle Charakterisierung des Zerstäubers	73
3.1.4	Einordnung der Zerstäubungsqualität	78
3.1.5	Analyse der Strömung	80
3.2	Entwicklung des Deltamischers	81
3.2.1	Anforderungen an den Mischer	81
3.2.2	Funktionsweise des Mischers	82
3.2.3	Entwicklung des Mischers	83
4	Versuchsanlage und Messtechnik	87
4.1	Versuchsanlage	87
4.1.1	Aufbau und Funktionsweise	87
4.1.2	Wahl der Betriebspunkte	88
4.2	Messtechnik	89

4.2.1	Laserbeugungsverfahren	89
4.2.2	Phasen-Doppler-Anemometrie	90
4.2.3	Fourier Transform Infrarot Spektroskopie	93
5	Numerische Simulation	97
5.1	Generische Simulationen	97
5.1.1	Motivation für 1D-Simulationen	97
5.1.2	Auswahl der Modellbausteine	98
5.1.3	Umsetzung	98
5.2	CFD-Simulation der Gasphase	99
5.2.1	Simulationsgegenstand	99
5.2.2	Abstraktion des Injektors	99
5.2.3	Modellauswahl und Gittergenerierung	102
5.3	CFD-Simulation der dispersen Phase	103
5.3.1	Simulationsgegenstand	103
5.3.2	Abstraktion des Injektors	103
5.3.3	Weitere Methoden und Modelle	104
6	Ergebnisse	109
6.1	Definitionen von Bewertungsgrößen	109
6.2	Eindimensionales Simulationsmodell	111
6.2.1	Verdunstungszeit	111
6.2.2	Einfluss des Wasserdampfgehaltes im Abgas	112
6.2.3	Übersättigung	114
6.2.4	Validierung mittels Literaturdaten	118
6.2.5	Tropfenkollektiv	119
6.2.6	Reduktionsmittel in der Gasphase	119
6.3	Dreidimensionales Simulationsmodell	125
6.3.1	Gasströmung	125
6.3.2	Validierung der Tropfensimulation	126
6.3.3	Verdunstungs- und Homogenisierungsprofile	137
6.3.4	Verdunstungsgrade	144
6.3.5	Mischungsgrade	144
6.3.6	Analyse der Einflüsse auf den Wärme- und Stoffübergang	148

7 Zusammenfassung und Ausblick	155
--------------------------------	-----

Literaturverzeichnis	157
----------------------	-----

Nomenklatur

Symbole

A	Fläche	m^2
A	Absorptionsgrad	-
a, b, c	Koeffizienten für die Berechnung des Widerstandsbeiwertes	-
A_K	Aktivierungsenergie der Keimbildung	J
a	Temperaturleitfähigkeit	m^2/s
B_M	Massentransferzahl	-
B_T	Wärmetransferzahl	-
c	Konzentration	mol/m^3
c_D	Widerstandsbeiwert	-
c_p	Isobare spezifische Wärmekapazität	$\text{J}/\text{kg K}$
c_S	Koeffizient der Saffman-Kraft	-
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
d	Durchmesser	$\text{m}, \mu\text{m}$
D_0	Öffnungsquerschnitt des Zerstäubers	m
D_{32}	Sauterdurchmesser	μm
D_H	Hydraulischer Durchmesser des äußeren Luftspaltes	m

VI

D_P	Durchmesser des Bereiches innerhalb des äußeren Luftspaltes	m
D	Rohrdurchmesser	mm
DV_{10}	charakteristischer Durchmesser für den Feinanteil	μm
DV_{50}	volumenbezogener mittlerer Durchmesser	μm
DV_{90}	charakteristischer Durchmesser für den Grobanteil	μm
F	Kraft	N
G	Gewichtskraft	N
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
Δh_s	Schmelzwärme	J/kg
Δh_v	Verdunstungsenthalpie	J/kg
I	Strahlungsintensität	W
J	Keimbildungsrate	1/s
J_0	Präexponentieller Faktor der Keimbildungsrate	1/s
k	Boltzmann-Konstante ($=1,38066 \cdot 10^{-23}$)	J/K
k	Turbulente kinetische Energie	J/kg
L	charakt. Durchmesser des Flüssigkeitsstrahls in der Düse	m
M	Abstrahlleistung	W/m^2
m	Masse	kg
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
\bar{m}	Mittlere Masse	kg
MMD	mass mean diameter (entspricht DV_{50})	m
\dot{N}	Stoffstrom	mol/s

n	Anzahl	-
\dot{n}	Stoffstromdichte	mol/m ² s
p	Druck	pascal
p_0	Dampfdruck	Pa
Δp_v	Druckverlust	Pa
\dot{Q}	Wärmestrom	W
\mathcal{R}	Allgemeine Gaskonstante	J/mol K
R	Spezifische Gaskonstante	J/kg K
R	Radius (Tropfen, Rohr)	m
r	Radius (Laufvariable)	m
S	Übersättigung	-
SMD	Sauter mean diameter (entspricht D_{32})	m
T	Temperatur	K, °C
t	Eindringtiefe des Deltamischers	mm
t	Zeit	s, ms
t_s	Dauer der Übersättigung	s
\hat{t}	Dimensionslose Zeit	-
u, v, w	Geschwindigkeitskoordinaten	m/s
\bar{u}	Mittlere Geschwindigkeit (in x-Richtung)	m/s
V	Volumen	m ³
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s
\vec{w}	Geschwindigkeit	m/s

VIII

x_g	Massenanteil	-
x	Molanteil	-
x_v	Volumenanteil	-
x, y, z	Ortskoordinaten	m
Y	Massenbruch	-

Griechische Symbole

α	Absorptionskoeffizient	1/m
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
β_c	Vereinfachter Stoffübergangskoeffizient	m/s
γ	Öffnungswinkel des Deltamischers	°
Γ	Zirkulation	m ² /s
δ	Schichtdicke	m
ε	Emissionskoeffizient	-
ε	Dissipation	m ² /s ³
ζ	Druckverlustbeiwert	-
η	Dynamische Viskosität	Pa s
η	Wirkungsgrad	-
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/m K
ν	Kinematische Viskosität	m ² /s
ρ	Dichte	kg/m ³
σ	Grenzflächenspannung	N/m
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante (=5,67051 · 10 ⁻⁸)	W/m ² K ⁴

σ_{ungem}	Ungemischtheit	-
τ	Relaxationszeit	s
Φ	Volumenanteil	-
φ	Anstellwinkel des Deltamischers	°
φ_s	Streuwinkel	°
ψ	Ausflussfunktion (Maximum bei 0,4842 für Luft)	-
ω	Winkelgeschwindigkeit	1/s

Indizes

0	zum Zeitpunkt $t=0$
0	Ausgangsgröße
inf	in finite (Umgebung)
A	A ir (Luftphase)
a	Stoffkomponente a
B	B asset
D	auf den Querschnitt der Zerstäuberöffnung bezogen
e	e xit
F	F reistrahlachse
g	g as
ga	Gas-Dampfgemisch (Dampfkomponente a)
ges	g esamt
H	H arnstoff
hom	h omogenisieren

X

HWL	H arnstoff- W asser- L ösung
i	i -tes Element
K	K ruste
L	L iquid (flüssige Phase)
mess	ge m essen
M	M agnus
P	P artikel
Proj	P rojektion
rel	r elativ (zwischen Gasphase und Partikel/Tropfen)
sf	s urface (Oberfläche)
S	S affman
s	schmelz
th	t heoretisch
Tr	T ropfen
verd	v erdunsten
W	W asser
W	W iderstand
x	Raumrichtung x

Dimensionslose Kennzahlen

Le	Lewis-Zahl
Nu	Nußelt-Zahl
Nu_0	Nußelt-Zahl bei ruhendem Tropfen (=2)

<i>Oh</i>	Ohnesorge-Zahl
<i>Pr</i>	Prandtl-Zahl
<i>Re</i>	Reynolds-Zahl
<i>Sc</i>	Schmidt-Zahl
<i>Sh</i>	Sherwood-Zahl
<i>We</i>	Weber-Zahl

Abkürzungen

AGR	A bgas r ück f ührung
ATR/FT-IR	A ttenuated T otal R eflectance F ourier T ransform I nfrared
CFD	C omputational F luid D ynamics
1D,2D,3D	Anzahl der simulierten D imensionen
DeNO _x	Entstickung
DM	D eltamischer
DPF	D ieselpartikelfilter
FT-IR	F ourier- T ransform- I nfrarot
Gew%	Prozent bezogen auf das Gesamt g ewicht
HBP	H oher B etriebs p unkt
HWL	H arnstoff w asser l ösung
IR	I nfrarot
KFZ	K raft f ahr z eug
LKW	L ast k raft w agen
MBP	M ittlerer B etriebs p unkt

XII

NBP	Niedriger B etriebs p unkt
NCR	n on s elective c atalytic r eduction
NFZ	Nutz f ahr z eug
PDA	P hasen- D oppler- A nemometrie
PKW	P ersonen k raft w agen
PM	P articulate M atter
ppm	p arts p er m illion ($\equiv mL/m^3$)
RSM	R eynolds S tress M odel
SCR	s elective c atalytic r eduction
SNCR	s elective n on c atalytic r eduction
UDF	User D efined F unktion

Mathematische Operatoren

d	gewöhnliches Differential
---	---------------------------

1 Einleitung

1.1 Umweltpolitische Motivation

In jüngerer Zeit stand das Thema Feinstaub besonders im öffentlichen Interesse, vor allem wurde dabei die Rolle dieselmotorischer Kraftfahrzeuge hervorgehoben. Inzwischen gehört der Dieselpartikelfilter zur Standardausrüstung von Neuwagen mit Dieselmotor. Weit weniger im öffentlichen Bewusstsein stehen derzeit die vergleichsweise hohen Stickoxidemissionen dieselgetriebener Kraftfahrzeuge, obwohl der stechende Geruch [BGI07] des NO_2 aus den Dieselaabgasen, beispielsweise hinter Stadtbussen, im Straßenverkehr zeitweilig deutlich wahrnehmbar ist. Dabei wurde, wie die im Folgenden angeführten Literaturstellen verdeutlichen, den Auswirkungen der Stickoxidemissionen bereits in den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts eine hohe wissenschaftliche Bedeutung zugemessen. Stickoxide gefährden die menschliche Gesundheit durch Begünstigung von Atemwegserkrankungen [Som77], wie etwa Asthma [KHKK⁺91], [Kel86] und stehen auch im Verdacht, allergische Reaktionen hervorzurufen oder zumindest zu begünstigen [BKR02]. Generell schwächen Luftschadstoffe die Gesundheit, betroffen sind v.a. Menschen mit eingeschränkter Körperabwehr (Kinder, ältere Menschen, kranke Menschen). Ebenso katalysieren Stickoxide über fotochemische Prozesse die Bildung von bodennahem Ozon an Sommertagen, welches in den gesundheitlichen Auswirkungen den Stickoxiden ähnlich ist [Kel86]. Im Wesentlichen wird das Ozon mittels reaktiver Kohlenwasserstoffe über mehrere Zwischenschritte (unter Bildung von Radikalen) erzeugt und u.a. durch Stickoxide katalysiert [Mos86]. Die Abläufe sind komplex und greifen stark ineinander. Beispielhaft erwähnt sei der Kreislauf von NO und NO_2 : Die NO_x der motorischen Emissionen enthalten im Wesentlichen NO und nur wenig NO_2 [MSSO04]. Unter Anwesenheit von Ozon reagiert das von den Kraftfahrzeugen ausgestoßene NO in der Um-

welt weiter zu NO_2 . Umgekehrt findet bei Sonneneinstrahlung eine photochemische Reduktion des gebildeten NO_2 zu NO statt, wobei ein Sauerstoffradikal frei wird, welches mit molekularem Sauerstoff reagiert und Ozon bildet [ZM86] [Mos86]. Dieser Mechanismus wird erst unterbrochen, wenn die Sonneneinstrahlung wegfällt, d.h. ab den frühen Abendstunden. Über Nacht finden wiederum die ozonverbrauchenden Rückreaktionen der photochemischen Reaktionen statt. Aus diesem Kreislauf wird deutlich, dass NO_x -Emissionen die Ozonbildung katalysieren und somit auch die schwankende Ozonkonzentration im Tag- und Nacht- Zyklus begünstigen können. Es wird häufig die Empfehlung an gefährdete Personen ausgesprochen, bevorzugt die frühen Morgenstunden für sportliche Aktivitäten im Freien zu nutzen sowie die Empfehlung an Autofahrer, an sonnigen Tagen die Fahrten zu reduzieren.

Stickoxide reagieren in Verbindung mit Feuchtigkeit zu Salpetersäure bzw. salpêdriger Säure und vermindern somit den PH-Wert. Chemisch betrachtet gehören diese zu den starken Säuren. Saurer Regen [SJS83] entsteht durch Eintrag unter Feuchtigkeit säurebildender Gase in die Atmosphäre, also der Oxide des Schwefels und des Stickstoffs, zunehmend auch CO_2 , welches aber lediglich eine schwache Säure bildet. Der saure Regen und damit einhergehend die Versäuerung der Böden geht teilweise auf Biomasseeintrag (Düngung), Industrieabgase, aber auch auf Stickoxidemissionen des Straßenverkehrs zurück. Auch die Emissionen an Chlorwasserstoff leisten einen Beitrag. Mit der Versäuerung der Böden geht die Schädigung von Pflanzen einher. Dementsprechend wurde der Begriff „Waldsterben“ in den achtziger Jahren ein Schlagwort der Umweltbewegung.

Im Folgenden soll der Verlauf der Schwefeldioxid- und Stickoxidemissionen seit Mitte der siebziger Jahre bis zum Anfang des neuen Jahrtausends kurz skizziert werden, am Beispiel Bayern [LWF]: Die Schwefeldioxidemissionen sind weitgehend zurückgegangen, besonders da deren ursprüngliche Hauptverursacher, die Kraft- und Heizwerke, praktisch vollständig von Schwefeldioxidemissionen befreit wurden. Die Stickoxidemissionen haben sich dagegen kaum verringert, wobei der Anteil des Verkehrs an den Verursachern deutlich zugenommen hat, während bei den Kraft- und Heizwerken ebenfalls ein nahezu vollständiger Rückgang verzeichnet wird. Dies bedeutet, dass die gestiegenen gesetzlichen Anforderungen an die Emissionen des Verkehrs zumindest zum großen Teil durch die stark gestiegene

Motorisierung [Kra06] kompensiert werden.

Ein weiterer Aspekt der schädlichen Wirkung der Stickoxide ist deren Einflussnahme auf die Zerstörung der stratosphärischen Ozonschicht, die gefährliche ultraviolette Sonnenstrahlung zurückhält. Ursächlich sind die inzwischen verbotenen FCKWs', Stickoxide sind über einen komplexen Zusammenhang in die Prozesse integriert. In welchem Umfang sich letztere tatsächlich auswirken, ist noch nicht geklärt [PGD98].

1.2 Begriffsdefinitionen SCR, SNCR, NCR

Zur Verringerung der Stickoxide in Abgasen wird, abgesehen von unkonventionellen Methoden, etwa photokatalytische Verfahren [Bre01], ein Reduktionsmittel benötigt, welches der zu reduzierenden Substanz (Stickoxide) den Sauerstoff entzieht. Das Reduktionsmittel kann sowohl mit dem Brennstoff identisch sein [BD02], als auch von diesem verschieden. Die Injektion kann sowohl in den Brennraum erfolgen [BR01], als auch in das Abgas, wobei die Ausgangssubstanz nicht unbedingt Harnstoff sein muss [ORPH02]. Die selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR) kommt ohne Katalysator aus und benötigt daher eine höhere Aktivierungsenergie, d.h. sie findet auf einem deutlich höherem Temperaturniveau statt, etwa im Bereich zwischen 900-1100 °C [BGC02]. Im Kraftfahrzeug mit Dieselmotor kommt aufgrund der deutlich niedrigeren Abgastemperatur nur die Reduktion mit Katalysator in Betracht [KEM01b]. Bei Benzinmotoren konnten die Stickoxide durch die flächendeckende Einführung des 3-Wege-Katalysators maßgeblich reduziert werden [Lan85]. Dieser ist das wohl bekannteste Beispiel für die nichtselektive katalytische Reduktion (NCR), da gleichzeitig mehrere Stoffkomponenten des Abgases, durch Oxidation bzw. durch Reduktion, umgesetzt werden. Die nichtselektive katalytische Reduktion wird beim Dieselmotor durch den prinzipbedingten, hohen Sauerstoffüberschuss, verhindert [KEDV85]. Die Abkürzung SCR steht für Selektive Katalytische Reduktion, was bedeutet, dass genau eine Stoffkomponente oder Stoffgruppe selektiv reduziert wird, mit Hilfe eines Katalysators [Kei96]. Als Stoffgruppe werden hier die NO_x , die beiden Oxide des Stickstoffs Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) betrachtet. Weitere Oxide des Stickstoffs sind in diesem begrifflichen Zusammenhang nicht von

Belang.

1.3 Entwicklung der Umweltgesetzgebung für Kraftfahrzeuge

Bevor die Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen für Kraftfahrzeuge relevant wurde, stand die Entstickung von Rauchgasen aus industriellen Anlagen mittels SCR und SNCR im Vordergrund. Dazu wurden seit den siebziger Jahren diverse Konzepte entwickelt, erprobt und zum Teil umgesetzt [Kei96]. Auch bei stationär laufenden Dieselmotoren waren SCR-Systeme früh verfügbar [KEDV85]. Von Mitte bis Ende der achtziger Jahre wurde der Drei-Wege-Katalysator, deutlich nach den USA und Japan, auch in Deutschland schrittweise für PKW mit Ottomotor eingeführt [Lan85]. Dieselmotoren bekamen im Laufe der (2. Hälfte der) achtziger und neunziger Jahre einen Oxidationskatalysator [KEDV85] [Fri91].

Im Jahr 1988 wurden die Grenzwerte für den Schadstoffausstoß bei Kraftfahrzeugen in einer gemeinsamen europäischen Regelung spezifiziert (88/77/EWG) und in mehrjährigen Abständen stufenweise verschärft (Tabelle 1.1). Entsprechend den verschiedenen Arbeitskonzepten und Einsatzfeldern gelten für KFZ mit Ottomotoren, PKW mit Dieselmotoren und NFZ unterschiedliche Grenzwerte. In Tabelle 1.1 dargestellt ist die Entwicklung der Grenzwerte für Nutzfahrzeuge. Ab der Stufe Euro III wurde ein zusätzlicher, neuer Zyklus für Dieselmotoren mit modernem Abgasnachbehandlungssystem (für Partikel oder Stickoxide) etabliert (ETC). Zusätzlich wurde der ESC-Test um die Komponente ELR erweitert, auf welche sich die Rußgrenzwerte in der Tabelle beziehen. Für die vorliegende Arbeit von besonderem Interesse ist die Tatsache, dass der Übergang von Euro 4 auf Euro 5 ausschließlich durch eine Verschärfung der Grenzwerte für Stickoxide gekennzeichnet ist, entsprechender Handlungsbedarf ist somit vorgezeichnet.

Tabelle 1.1: Abgasgrenzwerte für LKW und Busse (Grenzwerte für die Serienproduktion) [Umw07].

Euro-norm	gültig ab Jahr	Prüfzyklus	HC [g/kWh]	CO [g/kWh]	NO _x [g/kWh]	Partikel [g/kWh]	Ruß [m ⁻¹]
Euro 0	1988	–	2,6	12,3	15,8	–	–
Euro 1	1992	–	1,23	4,9	9,0	0,4	–
Euro 2	1995	–	1,1	4,0	7,0	0,15	–
Euro 3	2000	ESC	0,66	2,1	5,0	0,1	0,8
		ETC	0,78	5,45	5,0	0,16	–
Euro 4	2005	ESC	0,46	1,5	3,5	0,02	0,5
		ETC	0,55	4,0	3,5	0,03	–
Euro 5	2008	ESC	0,46	1,5	2,0	0,02	0,5
		ETC	0,55	4,0	2,0	0,03	–

1.4 Etablierte Methoden der NO_x-Reduzierung bei Diesel-KFZ

Bei der Auswahl diverser Möglichkeiten zur Stickoxidminderung in Kraftfahrzeugen mit Dieselantrieb muss ein Gesamtkonzept verfolgt werden, welches Emissionen und Verbrauch berücksichtigt. Teilweise kann beobachtet werden, dass die Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs bzw. des CO₂-Ausstoßes und die Verringerung der Schadstoffe im Abgas (NO_x, HC, CO, Partikel) miteinander konkurrieren, sei es über das veränderte Verbrennungsgemisch bei innermotorischen Maßnahmen und/oder über zusätzliche Druckverluste aufgrund neuer Komponenten im Abgassystem. Bei Dieselmotoren konkurrieren die beiden Ziele der Reduzierung von ausgestoßener Partikelmasse und von Stickoxidemissionen, wie Abbildung 1.1 veranschaulicht. Prinzipiell lassen sich Abgasemissionen auf zwei Arten vermindern:

1. Innermotorische Maßnahmen zur Verhinderung des Entstehens schädlicher Emissionen.
2. Abgasnachbehandlung zur nachträglichen Entfernung von Schadstoffen aus Rohabgasen.

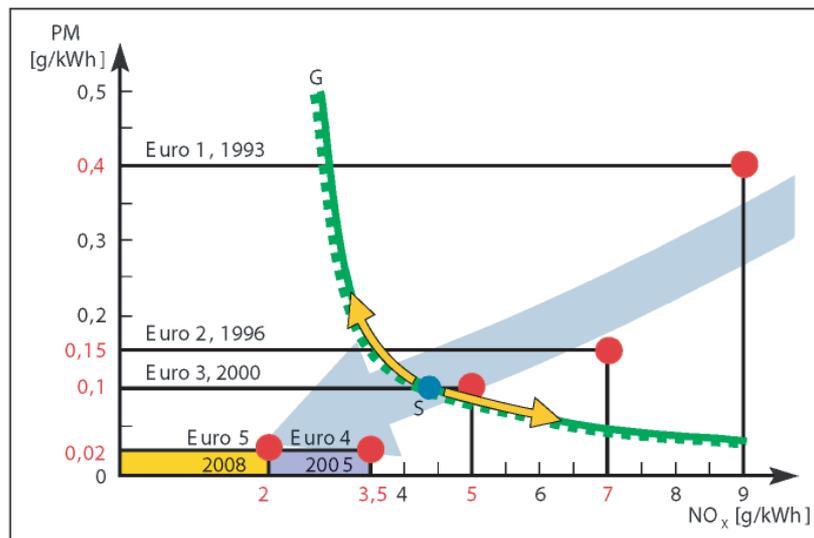


Abbildung 1.1: Entwicklung der Grenzwerte für Partikel und NO_X bei den europäischen Normen. G: Theoretische Grenze der Reduzierung durch innermotorische Maßnahmen; S: Erreichter Punkt der Reduzierung durch innermotorische Maßnahmen zur Erfüllung der Norm Euro 3. Die Wechselwirkung zwischen beiden Schadstoffkomponenten wird veranschaulicht [MAN04].

Auf der 1. Internationalen Konferenz *MinNOx–Minimierung von NOx-Emissionen durch Abgasnachbehandlung* am 01./02.02.2007 in Berlin wurde eine einschlägige internationale Fachkonferenz zur Stickoxidminimierung bei KFZ abgehalten. Dementsprechend entstand ein guter Überblick über den zum Konferenzzeitpunkt allgemein zur Veröffentlichung freigegebenen Stand der Technik und der Entwicklungsbemühungen.

1.4.1 Innermotorische Maßnahmen

Abgasrückführung

Die bekannteste innermotorische Maßnahme zur Stickoxidreduzierung bei Dieselmotoren ist die Abgasrückführung (AGR) [MSSO04] [HBB⁺06]. Dabei wird der in den Zylinder gesaugten Luft ein Teil der Abgase zugemischt. Dies geschieht über eine geeignete Wahl der Ventilsteuerzeiten. Die zusätzliche Masse führt zu einem Anstieg der Wärmekapazität des Gases, folglich sinken die Verbrennungstemperaturen und die Neigung zur Stickoxidbildung. Die Höhe der Abgasrückführrate ist nach oben begrenzt, da bei zu geringem Sauerstoffgehalt die Rohemissionen an Ruß und Kohlenmonoxid stark ansteigen [HBB⁺06], mit den entsprechenden Folgen bezüglich Abgasnachbehandlung und Mehrverbrauch.

Komplexität innermotorischer Maßnahmen

Wenn ein Gesamtkonzept gesucht wird, welches die Stickoxidverminderung beinhalten soll, dann müssen sämtliche Parameter des Motorbetriebs einbezogen werden. Beispiele hierfür sind eine Reduzierung des Kompressionsverhältnisses oder die Streckung des Injektionsverlaufes (Mehrfacheinspritzung) [Krü07b].

Wassereinspritzung als Zukunftskonzept

Das Einspritzen von Wasser in den Brennraum [HBB⁺06] ist eine vielversprechende innermotorische Maßnahme zur Stickoxidreduzierung für den Dieselmotor. Die entsprechenden Verfahrensvarianten befinden sich allerdings noch im Forschungsstadium.

1.4.2 Abgasnachbehandlung

Die Abgasnachbehandlung musste bei Dieselmotoren auf eine Reduktionsstufe für Stickoxide lange Zeit völlig verzichten. Der Sauerstoffüberschuss verhindert eine simultane Oxidation unverbrannter Komponenten mit Hilfe des Sauerstoffangebots aus den Stickoxiden. Beim Ottomotor wird das Brennstoff-Luft-Verhältnis mit Hilfe der Lambda-Sonde gemessen und (nahe einem Wert von $\lambda=1$) so gere-

gelt, dass Oxidations- und Reduktionsreaktionen zwischen den Abgaskomponenten im 3-Wege-Katalysator stöchiometrisch ablaufen. Eine entsprechende Nachbehandlung wird jedoch auch für dieselbetriebene Kraftfahrzeuge unumgänglich, da die derzeitigen und zukünftigen, verschärften Normen zusätzliche innermotorische Maßnahmen an ihre technischen Grenzen führen würden. Neben der technischen Machbarkeit lässt auch der starke gesellschaftliche, wirtschaftliche und eventuell auch bald rechtliche Druck zur Verbrauchsoptimierung von Motoren, beliebig gesteigerte innermotorische Reduktionsmaßnahmen nicht zu. Für die zeitnahe technische Serienanwendung haben sich prinzipiell zwei Vorgehensweisen bewährt, der NO_x -Speicher-katalysator und das SCR-Verfahren.

NO_x-Speicher-katalysator

Der NO_x-Speicher-katalysator [Has99] [PSWS03] ist in der Lage, bestimmte Mengen an Stickoxiden über kürzere Zeiträume zu speichern. Entsprechend dem allgemeinen Prinzip von Absorption und Desorption ist die Aufnahmefähigkeit bei niedrigen Betriebstemperaturen am höchsten. In den sog. Regenerationsphasen wird der Motor kurzzeitig mit Brennstoffüberschuss gefahren, was zweierlei bewirkt: Die Abgastemperatur steigt, wodurch der Katalysator von der Absorption zur Desorption von Stickoxiden übergeht. Gleichzeitig dienen die unverbrannten Kohlenwasserstoffe analog zum Prinzip eines 3-Wege-Katalysators als Reduktionsmittel. Analog kann auf einen Eingriff in das Motorkennfeld verzichtet werden und stattdessen eine Nacheinspritzung von Kraftstoff in den Abgasstrang während der Regenerationsphase erfolgen. Die Strategie des NO_x-Speicher-katalysators wurde bereits vor der Norm Euro5 bei einigen PKW mit Ottomotor und Direkteinspritzung im Magerbetrieb appliziert [Has99], um die strengeren Richtlinien für benzingetriebene PKW zu erfüllen, die technologisch auf die gut ausgereifte 3-Wege-Katalysator-technologie ausgerichtet worden waren. Im Vergleich zum SCR-Verfahren ergeben sich Vorteile wie Nachteile. Ein großer Vorteil dieser Technologie ist der Verzicht auf ein extra mitzuführendes und nachzufüllendes Reduktionsmittel. Nachteile ergeben sich aus dem erhöhten Kraftstoffverbrauch während der Regenerationsphasen [PSWS03] sowie der hohen Neigung der Katalysatoren, durch im Kraftstoff vorhandenen Schwefel vergiftet zu werden [PSWS03]. Während das SCR-System ohne Edelmetalle auskommt (Kataly-

satoren, s. Abschnitt 2.5.3), benötigt der Speicherkatalysator edelmetallbasierte Beschichtungen [Has99]. U.a. wegen schwer prognostizierbarer Kosten für die katalytische Beschichtung aufgrund weltweit steigender Edelmetallpreise könnten weitere Nachteile für den Speicherkatalysator entstehen.

SCR-Verfahren

Beim zur Zeit in der Implementierungsphase befindlichen Harnstoff-SCR-Verfahren für Kraftfahrzeuge wird Harnstoff-Wasser-Lösung, auch unter dem Markennamen AdBlue bekannt, in das Abgassystem eingebracht. Dabei spielen sich verschiedene physikalische und chemische Umwandlungsprozesse ab (Kapitel 2): Verdunstung der Lösung, Thermolyse (thermische Zersetzung des Harnstoffs), Hydrolyse von Zwischenprodukten und schließlich die SCR-Reaktion. Die ersten drei der genannten Stufen dienen der Produktion von Ammoniak, dem eigentlichen Reduktionsmittel. Das Harnstoff-SCR-Verfahren bietet den Vorteil, dass der Motor hinsichtlich geringem Verbrauch und niedrigen Partikelrohmissionen optimiert werden kann, ohne dass für die Abgasnachbehandlung ein zusätzlicher Kraftstoffverbrauch¹ generiert wird. Es sind verschiedene Strategien denkbar, von der Beibehaltung innermotorischer Reduzierungsmaßnahmen bei gleichzeitiger Einbeziehung des SCR-Verfahrens zur Einhaltung noch strengerer Grenzwerte, bis hin zum kompletten Verzicht auf innermotorische Maßnahmen und damit einhergehendem hohem Reduktionsmittelverbrauch. Je nach Strategie müsste das SCR-System auf unterschiedliche Reduktionspotenziale ausgelegt werden. Ebenso wie bei den anderen Komponenten des Abgassystems schwanken Angaben zu dieselmotorischen Rohmissionen stark nach Motor und Betriebspunkt. De Buhr [deB05] vergleicht die Angaben verschiedener Autoren und kommt auf Emissionen zwischen 100 ppm und mehr als 1300 ppm. In der vorliegenden Arbeit wird von NO_x-Konzentrationen von 1000 ppm ausgegangen.

In Abbildung 1.2 ist die prinzipielle Abfolge der Systemkomponenten dargestellt. Diese Standardkonfiguration ist allgemein bekannt und wurde in verschiedenen Ausführungen und Modifikationen häufig beschrieben [HGA⁺02] [GGJ⁺02] [KEM01b] [KEK00] [Koe93].

¹Abgesehen von sekundären Effekten, wie etwa Druckverlusten.

Vorkatalysator

Der Vorkatalysator [JD03] fungiert als Oxidationskatalysator, ist Bestandteil des SCR-Systems und dient zur der Erhöhung des NO_2 -Anteils an den NO_X , was die SCR-Reaktion beschleunigen kann (SCR-Reaktionen: Abschnitt 2.5.2).

Injektor

Am Markt erhältliche Injektoren arbeiten entweder luftunterstützt oder einphasig. Von der Zerstäubung mit Druckluft wird zunehmend Abstand genommen. Mögliche Gründe hierfür sind die Vermeidung des Eingriffs in das Druckluftsystem eines Nutzfahrzeuges, die Erwägung von druckluftlosen, elektronischen Bremssystemen (Elektronische Bremsen Steuerung EBS, [HBB⁺06]), sowie die Aussicht auf Applikation in PKW. So arbeitet das aktuelle Modell des Harnstoff-Einspritzsystems Denoxtronic der Robert Bosch GmbH bereits druckluftfrei.

SCR-Katalysator

Nach einer gewissen Rohrlänge, welche zur räumlichen Gleichverteilung der Tropfen sowie der teilweisen Verdunstung des Lösungsmittels Wasser dient, tritt das Aerosol zusammen mit dem Abgas in den SCR-Katalysator ein. Die Ammoniakherzeugung über Thermo-Hydrolyse kann baulich als eigener Katalysator vorgeschaltet sein [JD03], in der Regel werden beide Vorgänge von einer baulichen Einheit übernommen.

Ammoniakoxidations-Katalysator

Zur Kontrolle eines eventuell auftretenden Ammoniakschlupfes kann ein kurzer Oxidationskatalysator dem SCR-Katalysator nachgeschaltet werden [JD03] [HPNV07].

Es muss nochmal darauf hingewiesen werden, dass alle genannten Stufen in erster Linie prozesstechnisch zu verstehen sind. Die bauliche Integration kann unterschiedlich ausfallen.

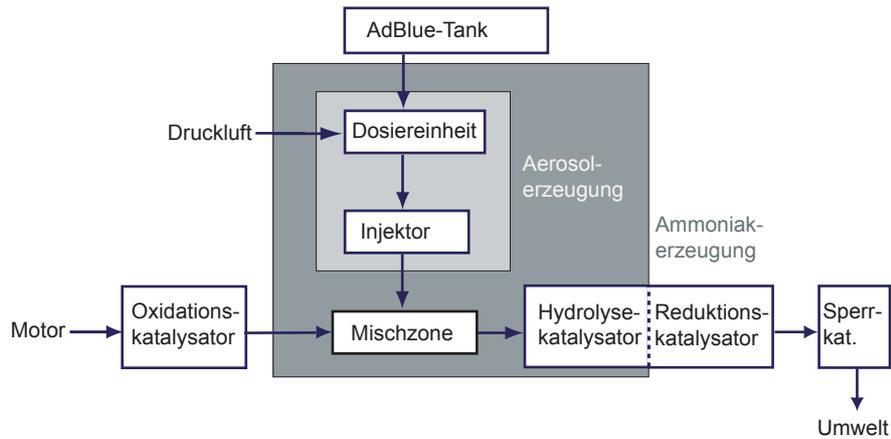


Abbildung 1.2: Prinzipieller Aufbau eines Standard-SCR-Systems.

Teilstromverfahren

Während der oben beschriebene Prozess die gängige Verfahrensvariante darstellt, kann zur Ammoniak-erzeugung alternativ ein Teilstrom aus dem Abgas entnommen werden [JD03]. Das Prinzip ist in Abbildung 1.3 dargestellt. Letzteres ist der dieser Arbeit zugrunde liegende Verfahrensprozess und wird daher eingehender behandelt. Bei der MAN-Nutzfahrzeuge AG wird das Teilstromverfahren favorisiert, wobei für die Vorgänge bis einschließlich der Hydrolyse² ein Teilstrom des Abgases entnommen wird. Der mit Ammoniak beladene Teilstrom wird stromauf des SCR-Katalysators in den restlichen Abgasstrom zurückgeführt. Diese räumliche Trennung zwischen den ersten drei Stufen und der SCR-Reaktion bietet den Vorteil, dass der sog. Hydrolysekatalysator und der nachfolgende SCR-Katalysator³ speziell auf die erwünschten Vorgänge optimiert werden können und der Bauraum des Gesamtsystems abnimmt.

Forschungs- und Entwicklungstätigkeiten

Die derzeitige Forschung und Entwicklung im Bereich Harnstoff-SCR für Kraftfahrzeuge lassen sich im Wesentlichen in die folgenden Teilaspekte gliedern:

²Reaktionsmechanismen in Abschnitt 2.5.1.

³Material der einzelnen Katalysatoren in Abschnitt 2.5.3.

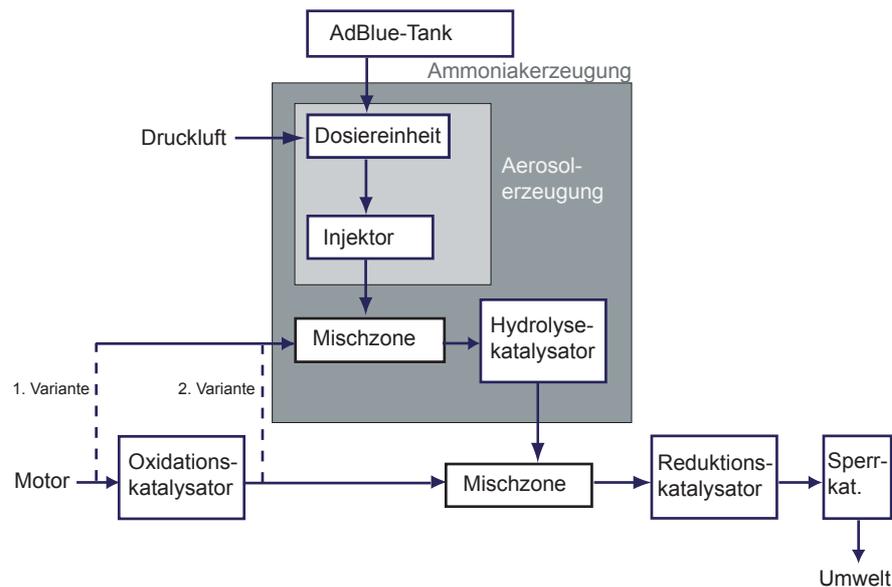


Abbildung 1.3: Teilstromverfahren der Fa. MAN Nutzfahrzeuge AG [GSS07].

- Entwicklung der katalytischen Beschichtungen für die einzelnen Reaktionsschritte
- Entwicklung von Einspritzsystemen für das Reduktionsmittel
- Bauliche Gestaltung des Systems
- Steuerungs- und Regelstrategie

[MIN07] gibt einen guten Überblick über die Ansiedlung unterschiedlicher Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkte. Die Entwicklung der katalytischen Beschichtungen findet in aller Regel in der chemischen Industrie und in einschlägigen Forschungsinstituten statt. Im Vordergrund stehen die Themen Niedertemperaturaktivität (wichtig für niedrige Lastpunkte), Temperaturbeständigkeit der katalytischen Beschichtung sowie deren mechanische Standfestigkeit. Die Entwicklung von Einspritzsystemen findet im Wesentlichen bei den Zulieferern in der Automobilindustrie statt, aber auch bei den Automobilherstellern. Die bauliche Gestaltung des Systems beinhaltet u.a. die wichtige Aufgabe der Konzipierung von Misch- und Verdunstungszonen. Die Entwicklung geschieht in enger Abstimmung zwischen Herstellern und Dienstleistern. Häufig werden statische Mischer zwischen Injektor und SCR-Katalysator eingebaut, die das ein-

gedüστε Aerosol homogen verteilen sollen [Häb07] [RGT07] [RHT⁺07] [SS07]. Die Steuerungs- und Regelstrategie ist abhängig vom Stand der Technik verfügbarer NO_x-Sensorik und der Regelung der Einspritzsysteme und findet ebenfalls bereichsübergreifend statt. Die Fähigkeit des SCR-Katalysators, das Reduktionsmittel Ammoniak zu speichern, beeinflusst die Regelstrategie maßgeblich: Da das Verhalten eines Kraftfahrzeugführers nicht vom System vorhergesehen werden kann, ist eine möglichst instantane Vorgabe der Reduktionsmittelmenge im SCR-Katalysator wünschenswert. Aufgrund der Schwierigkeit, den aktuellen Beladungszustand des Katalysators über längere Zyklen nachzuvollziehen, ist bei erhöhter Speicherfähigkeit eine aufwändigere, mit Unsicherheiten behaftete Regelstrategie erforderlich. Grundsätzlich ist eine Speicherfähigkeit aber auch von Vorteil, da eine gewisse gespeicherte Menge an Ammoniak den NO_x-Umsatz erhöht [KWSN07]. In der Kaltstartphase ermöglicht eine Anfangsbeladung ein schnelleres Einsetzen der katalytischen Umsetzung. Die Zudosierung von AdBlue kann mit zeitlicher Verzögerung erfolgen und die Ablagerungsgefahr aufgrund zu niedriger Systemtemperaturen (Verdunstung, Thermo-Hydrolyse) wird vermindert.

Zukünftige Entwicklungen beinhalten auch die Möglichkeit der baulichen und prozesstechnischen Integration verschiedener Teilprozesse im Abgassystem. Während bis zur Norm Euro5 im Bereich Nutzfahrzeuge der Partikelaustritt durch innermotorische Maßnahmen ausreichend reduziert werden kann, stellen zukünftige Normen (Euro6, US2010) voraussichtlich deutlich höhere Anforderungen [HPNV07]. Dies erfordert ein Gesamtkonzept mit Dieselpartikelfilter, Oxidationskatalysator und SCR-Stufe. Je nach Anordnung der Komponenten kommt es dabei zu Konflikten: Ein vorgeschalteter DPF könnte in den stark exothermen Regenerationsphasen zu einer zusätzlichen thermischen Belastung des SCR-Systems führen, einem nachgeschalteten DPF würde das Oxidationsmittel NO₂ fehlen [MMSS07]. Dies ist nur ein Beispiel für eine Reihe möglicher Wechselwirkungen beider Systeme, welche entsprechende Entwicklungsarbeiten erfordern.

1.5 Zielsetzung der Arbeit

Beim Harnstoff-SCR-Verfahren für Kraftfahrzeuge wird die Harnstoff-Wasser-Lösung, AdBlue genannt, in den Abgastrakt eingebracht. Um bei minimalem Volumen des Hydrolysekatalysators⁴ maximalen Harnstoffumsatz zu erzielen, muss eine optimale Gleichverteilung des Aerosols an der Eintrittsstirnfläche des Katalysators gewährleistet werden. Eine entscheidende Herausforderung ist dabei, dass dies möglichst betriebspunktunabhängig, d.h. bei wechselnden Abgasgeschwindigkeiten, bewerkstelligt werden muss, bei weitgehender Vermeidung von Wandkontakt und damit einhergehender Bildung fester Ablagerungen. Weiterhin soll das Wasser in der Lösung weitgehend vor dem Katalysator verdunstet sein, da ein an einer katalytischen Oberfläche auftreffender wässriger Tropfen lokal zu starker Abkühlung führen würde und die katalytische Reaktion unterbinden würde. Die niedrige Temperatur der Tropfen begünstigt zudem Materialschädigung der katalytischen Oberfläche⁵ aufgrund thermomechanischer Wechselbeanspruchung. In der vorliegenden Arbeit wird speziell für das von MAN eingesetzte Teilstromverfahren eine Möglichkeit guter Homogenisierung und Vorverdampfung bei gleichzeitig wenig verfügbarem Bauraum vorgestellt und untersucht hinsichtlich seiner Wirksamkeit. Dabei werden die baulichen Komponenten Injektor und Mischer auf die vorgegebenen Ziele optimiert. Das untersuchte Verfahren arbeitet mit einem druckluftunterstützten System. In einem allgemeineren Kontext zu sehen sind die Ausführungen über die physikalischen Vorgänge bei der Verdunstung der Lösung und der Wechselwirkung zwischen Strömung und dem Wärme- und Stoffübergang. Sie dienen über die hier vorgestellte Konfiguration hinaus als Modellierungsgrundlagen für die Entwicklung von AdBlue-Einmischzonen.

⁴beim Teilstromverfahren

⁵Dieses Phänomen wurde im Rahmen der Projektarbeit bei katalytisch beschichteten Metallträgern beobachtet.

2 Physikalische und chemische Grundlagen

2.1 Zerstäubung von Harnstofflösungen

2.1.1 Grundgesetze der Zerstäubung

Ziel der Zerstäubung ist die Erzeugung einer dispersen Phase einer Flüssigkeit. Diese besitzt die Eigenschaft, dass der Stofftransport zwischen der dispersen Flüssigphase und der kontinuierlichen Gasphase durch die hohe Grenzfläche und durch kurze Stofftransportwege massiv erhöht wird. Beispiele hierfür sind die Verdunstung von Brennstofftropfen zur Erzeugung eines Luft- Brennstoffgemisches sowie die Sprühtrocknung in der Verfahrenstechnik. Letztere nutzt die Vorteile feiner Sprayerzeugung mehrfach aus: Kurze Diffusionswege ermöglichen eine homogene Produktzusammensetzung (insbesondere bei überlagerter chemischer Reaktion [Rei01]) und in Verbindung mit der großen Oberfläche des Tropfenkollektivs kann Lösungsmittel schnell verdunsten. Zudem ruft die feine Partikelgrößenverteilung des Endprodukts physikalische Eigenschaften hervor, die häufig durchaus erwünscht sind und durch andere Prozesse oft nicht darstellbar wären. Jede Zerstäubung beruht auf der Induzierung dynamischer Kräfte im Fluid, welche den durch die Grenzflächenspannung hervorgerufenen Kräften entgegenwirken und schließlich zu einem Aufbruch der Fluidstruktur führen. Dies kann durch verschiedenste Verfahrensweisen, etwa durch Anregung mittels Ultraschall geschehen. In [Lef89] wird eine breite Auswahl an Zerstäubern vorgestellt. Bei vielen Zerstäubertypen beruht die Kräfteinduzierung auf der Relativgeschwindigkeit zwischen der zu zerstäubenden Flüssigkeit und der umgebenden Luft. Der einfachste, denkbare Fall stellt ein mit Flüssigkeit durchströmtes Rohr dar. Nach

dem Rohraustritt laufen je nach Bedingungen verschiedene Vorgänge ab (Abbildung 2.1). Ein Kennzahlensatz zur Beschreibung dieser Konfiguration besteht aus der Reynoldszahl (Re), der Weberzahl (We) und der Ohnesorgezahl (Oh). Als charakteristisches Längenmaß fungiert jeweils der Öffnungsquerschnitt D_o des Zerstäubers (Index D bei den Kennzahlen). Die Stoffgrößen sind ausnahmslos auf die flüssige Phase bezogen (Index L). Die Reynoldszahl beschreibt das Verhältnis von dynamischen Kräften zu Zähigkeitskräften im Flüssigkeitsstrahl. Sie enthält den Betrag der Relativgeschwindigkeit zwischen flüssiger Phase und Gasphase w_{rel} , die dynamische Viskosität η_L und die Dichte ρ_L . Dynamische Kräfte werden durch die Relativgeschwindigkeit induziert. Zähigkeitskräfte wirken, indem die Amplituden der induzierten Schwingungen durch die Zähigkeit der Flüssigkeit η_L gedämpft werden.

$$Re_D = \frac{w_{rel} \cdot \rho_L \cdot D_0}{\eta_L} \quad (2.1)$$

Die Weberzahl beschreibt das Verhältnis von dynamischen Kräften zu Kräften aus der Grenzflächenspannung σ der Flüssigkeit zur umgebenden Gasphase. Sie ist somit eine entscheidende Kennzahl der Zerstäubung, da sich mit ihr vorhersagen lässt, ob unter den gegebenen Bedingungen eine Zerteilung der Flüssigkeit in disperse Elemente (Tropfen, Ligamente) stattfinden wird.

$$We_D = \frac{w_{rel}^2 \cdot \rho_L \cdot D_0}{\sigma} \quad (2.2)$$

Die Ohnesorge-Zahl enthält fast nur Stoffgrößen und beschreibt den Einfluss der Zähigkeit auf den Zerteilungsvorgang unabhängig von Strömungsgrößen.

$$Oh_D = \frac{\eta_L}{\sqrt{\sigma \cdot \rho_L \cdot D_0}} \quad (2.3)$$

Der Vorgang der Zerstäubung kann nur bei höheren Re_D und Oh_D -Zahlen stattfinden (Abbildung 2.1). Der sog. Rayleigh-Bereich ist durch den Mechanismus des Zertropfens gekennzeichnet. Anstelle des Films beim Zerstäuben existiert ein Strahl. Die Gewichtskraft des Flüssigkeitsstrahls wirkt der Oberflächenspannung entgegen, der Strahl wird eingeschnürt und reißt ab. Die Übergänge (1. und 2. windinduzierter Übergangsbereich) sind durch den Mechanismus des Zerwellens des Flüssigkeitsstrahls gekennzeichnet, die Gewichtskraft ist bereits vernachlässigbar. Der oben vorgestellte Mechanismus der Zerstäubung kann als Pri-

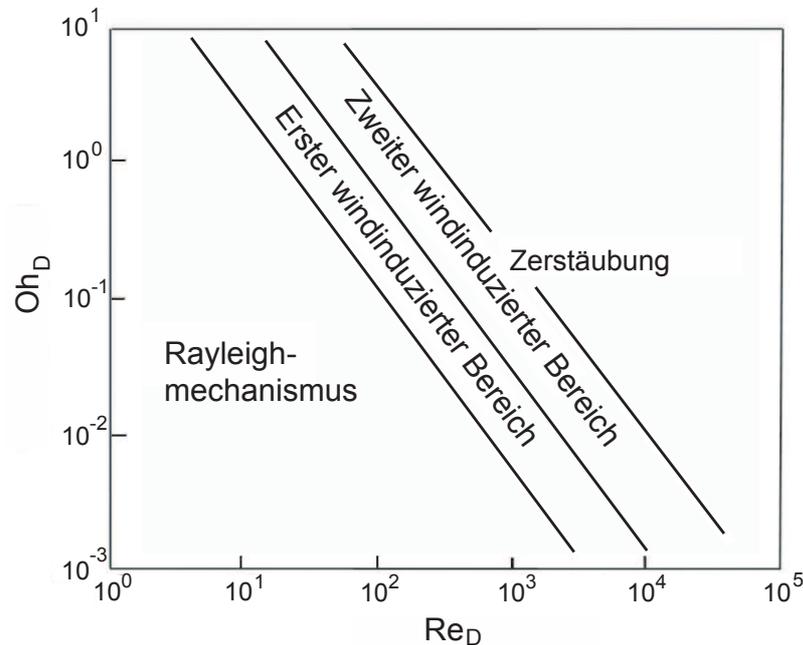


Abbildung 2.1: Zerfallsmechanismen [Rei78], zitiert nach [Lef89].

märzerfall gegenüber dem sog. Sekundärzerfall abgegrenzt werden. Beim Sekundärzerfall zerfallen bereits erzeugte Tropfen in noch feinere Tropfen. Als Maß kann wiederum die Weberzahl herangezogen werden, allerdings nun mit dem Tropfendurchmesser als charakteristische Größe und den Stoffwerten der umgebenden Gasphase, da der für den Sekundärzerfall erforderliche Energieeintrag durch letztere erfolgt. Ein Gleichgewichtsansatz von fluiddynamischer Widerstandskraft und Oberflächenkraft liefert die kritische Weberzahl (bei kugelförmigen Tropfen $We_{krit} = 8/c_D$), mit c_D als Widerstandsbeiwert des Tropfens. Aus dieser Beziehung lässt sich die maximal mögliche Tropfengröße rechnerisch ermitteln.

2.1.2 Charakterisierung von Zerstäubungsverfahren

[Lef89]

Eine grobe Einteilung von Zerstäubern robuster Bauart liefert die Unterscheidung in Zerstäuber mit oder ohne Luftunterstützung. Bei Zerstäubern ohne Luft-

unterstützung wird die Relativgeschwindigkeit zur ruhenden Luft der Umgebung gebildet, was hohe Austrittsgeschwindigkeiten der Flüssigkeit erfordert. Mit Luftunterstützung können dagegen hohe Geschwindigkeitsgradienten durch die Zerstäuberluft erreicht werden. Aufgrund geringer Kompressibilität von Flüssigkeiten sind zur Erzeugung hoher Flüssigkeitgeschwindigkeiten deutlich höhere Drücke erforderlich als zur Erzeugung hoher Gasgeschwindigkeiten. Daher arbeiten nicht luftgestützte Druckzerstäuber bei deutlich höheren Drücken als luftgestützte Varianten vergleichbarer Spraygüte, was höheren apparativen Aufwand nach sich ziehen kann. Umgekehrt besteht aber bei luftunterstützten Zerstäubern die Notwendigkeit, Druckluft zur Verfügung zu stellen. Wie oben bereits erwähnt, gibt es auch andere Möglichkeiten, Instabilitäten an Flüssigkeitsoberflächen zu induzieren, beispielsweise Ultraschallzerstäuber oder elektrostatische Zerstäuber. Die Desintegration in Tropfen kann auch durch Fliehkräfte gefördert werden, etwa bei rotierenden Zerstäubern. Für viele Anwendungen ist ein breiter Sprühkegelwinkel von Interesse. Gut geeignet sind hierfür Dralldüsen.

2.1.3 Korrelationen zur Vorhersage von Tropfengrößen

Aus Ähnlichkeitsbetrachtungen und Empirie lassen sich für viele Zerstäubertypen analytische Gleichungen angeben, die einen charakteristischen Tropfendurchmesser¹ des erzeugten Sprays vorhersagen. In [Lef89] ist eine gute Übersicht zu Korrelationen aus verschiedenen Veröffentlichungen gegeben. Die druckluftunterstützten Zerstäuber werden in [Lef89] in drei Kategorien von Zerstäubungsmechanismen eingeteilt. Im Folgenden wird stellvertretend für jede Kategorie eine Korrelation vorgestellt. Die hier angeführten Korrelationen weisen eine relativ einfach gestaltete Injektorgeometrie auf, um die Allgemeingültigkeit und die Vergleichbarkeit mit dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Injektor zu erhöhen. Die drei Kategorien stellen sich wie folgt dar:

¹Gebäuchlich sind die Verwendung des DV50 (engl. MMD) sowie des Sauterdurchmessers (engl. SMD).

1. Prefilming-Düse: Bildung eines Flüssigkeitsfilms, welcher der Zerstäuberluft ausgesetzt wird.
2. Strahlzerfall-Düse: Ein Flüssigkeitsstrahl wird der Zerstäuberluft ausgesetzt.
3. Zerstäuber, die nicht eindeutig den beiden oben genannten Prinzipien zugeordnet werden können.

Im Allgemeinen ist die Prefilming-Düse der Strahlzerfall-Düse überlegen, es wird aber angeführt, dass hierfür beide Seiten des Flüssigkeitsfilmes der Zerstäuberluft ausgesetzt werden sollten. Dies bedingt komplizierte Bauarten, da Luft sowohl innerhalb als auch außerhalb eines durch den Film gebildeten Hohlzylinders aus Flüssigkeit zugeführt werden muss.

Korrelation für Prefilming-Düsen

Der Korrelation von El-Shanawany und Lefebvre [ESL80] wird von den Autoren eine gewisse Allgemeingültigkeit für Prefilming-Düsen zugesprochen. D_H ist der hydraulische Durchmesser des äußeren Luftaustrittsspalt und entspricht der doppelten Spaltweite. Die Größen \dot{m}_L und \dot{m}_A bezeichnen den Flüssigkeits- bzw. den Luftmassenstrom durch die Düse. Die Luftgeschwindigkeit ist mit w_A gegeben. Der Durchmesser D_P bezieht sich auf den gesamten Bereich innerhalb des äußeren Luftspaltes, wo bereits ein Flüssigkeitsfilm zusammen mit einem Teilstrom der Zerstäuberluft austritt. Dies geschieht ebenfalls durch einen kreisförmigen Spalt, welcher ebenso koaxial zur Zerstäuberachse angeordnet ist. Die Stoffgrößen sind mit den Indizes L (Flüssigkeit) bzw. A (Luft) gekennzeichnet.

$$SMD = D_H \cdot \left(1 + \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_A}\right) \cdot \left[0,33 \left(\frac{\sigma}{\rho_A \cdot w_A^2 \cdot D_P}\right)^{0,6} \left(\frac{\rho_L}{\rho_A}\right)^{0,1} + 0,068 \left(\frac{\eta_L^2}{\rho_L \cdot \sigma \cdot D_P}\right)^{0,5}\right] \quad (2.4)$$

Korrelation für Strahlzerfall-Düsen

Die von Rizk und Lefebvre [RL84] untersuchte Düse beruht auf dem Prinzip, dass ein Flüssigkeits-Freistrahls zusammen mit der ihn umgebenden Zerstäuberluft auf

eine konvergente Ausflussöffnung treffen und diese passieren. Die Luft wird in der Öffnung beschleunigt. Die Korrelation lautet:

$$SMD = D_0 \cdot 0,48 \left(\frac{\sigma}{\rho_A \cdot w_{rel}^2 \cdot D_0} \right)^{0,4} \left(1 + \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_A} \right)^{0,4} + 0,15 \left(\frac{\eta_L^2}{\sigma \cdot \rho_L \cdot D_0} \right) \left(1 + \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_A} \right) \quad (2.5)$$

Korrelation für sonstige Düsen

Die Korrelation nach Gretzinger und Marshall [GM61] wird auf eine ähnliche Düse angewandt, die sich von letzterer vor allem dadurch unterscheidet, dass der Flüssigkeitsstrahl erst kurz vor der Düsenöffnung ins Freie tritt und der Zerstäuberluft ausgesetzt wird:

$$MMD = 2,6 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_A} \right)^{0,4} \left(\frac{\eta_A}{\rho_A \cdot w_A \cdot L} \right)^{0,4} \quad (2.6)$$

Die Größe L steht für einen charakteristischen Durchmesser, der dem radialen Aktionsbereich der Flüssigkeit nach Austritt aus der Flüssigkeitszuführung, aber noch vor Austritt aus der Zerstäuberöffnung, entspricht. Aufgrund verschiedener Düsengeometrien, die beispielsweise am Austritt Verjüngungen enthalten können, wird hierfür kein konstruktiver Durchmesser angegeben.

2.2 Dispersion des Reduktionsmittels im Abgas

2.2.1 Kräfte am Einzelpartikel

Um Kräfte zu berechnen, die in einer Strömung auf ein Partikel bzw. einen Tropfen wirken, braucht ohne Berücksichtigung von Verformungen nicht zwischen Feststoff und Flüssigkeit (Tropfen) unterschieden zu werden. Daher wird im Folgenden allgemein der Ausdruck „Partikel“ gebraucht. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die an Partikeln angreifenden Kräfte durch Interaktion mit dem umgebenden Fluid. Dargestellt ist die Abhängigkeit der Kräfte vom Durchmesser d des Partikels sowie von der Relativgeschwindigkeit zum umgebenden Fluid bzw. der zur Gasphase relativen Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}_{rel}$ des Partikels. Die Zahlenwerte bezeichnen den Exponenten, mit welchem diese Größen in die Berechnung der jeweiligen Kraft eingehen.

Tabelle 2.1: Übersicht über die Kräfte und deren Abhängigkeit von Durchmesser und Bewegung.

Bezeichnung	d	\vec{w}_{rel}	$\Delta\vec{\omega}$
Trägheit	3	–	–
Widerstand	1–2	2	–
Saffman-Kraft	2– \approx 3	2	–
Basset-Kraft	2–2,5	\approx 1–1,5	–
Magnus-Kraft	3	1	1
Virtuelle Masse	3	2	–

Die Kräfte werden im Folgenden einzeln behandelt und im Hinblick auf ihre Relevanz für das Verfahren mit AdBlue bewertet.

Trägheitskraft

Die Trägheitskraft ist proportional zur Masse des Partikels und seiner Relativbeschleunigung $d\vec{w}_{rel}/dt$ mit t als Variable für die Zeit. Sie ist die einzige nicht durch das umgebende Fluid verursachte Kraft und ist die Ursache dafür, dass die Partikel nicht der kontinuierlichen Strömung ohne Abweichungen folgen. Analog existiert die rotatorische Trägheit, wobei die Masse durch das Massenträgheitsmoment ersetzt wird (siehe Magnus-Kraft). Die Newtongleichung liefert die Beschleunigung des Partikels der Masse m_P über die Summe aller Kräfte \vec{F}_i [YP02] [Ott78]:

$$m_P \cdot d\vec{w}_{rel}/dt = \sum \vec{F}_i \quad (2.7)$$

Widerstandskraft

Die Widerstandskraft entsteht durch Verdrängung des umgebenden Fluids durch das Partikel. Sie ist in der Regel der wichtigste Einfluss des umgebenden Fluids auf das Partikel. Daher sollen alle nachfolgend behandelten Kräfte mit der Widerstandskraft verglichen werden und somit eine Aussage über die Relevanz der

jeweiligen Kraft getroffen werden. Dabei sollen hier folgende Konventionen gelten: Der Betrag der Widerstandskraft als Referenzkraft $F_{W,ref}$ sei unter den Bedingungen berechnet, dass die Relativgeschwindigkeit des umgebenden Fluids zum Partikel gleich der mittleren axialen Strömungsgeschwindigkeit des Abgases sei. Dies ist das naheliegendste Geschwindigkeitsmaß, um die Größenordnung der maximal auftretenden Widerstandskraft im Abgasrohr abzuschätzen. Da dieser Abschnitt eine gewisse Allgemeingültigkeit für Simulationen bei Harnstoff-SCR in Nutzfahrzeugen beansprucht, sind Besonderheiten, etwa der luftunterstützte Zerstäuber in dieser Arbeit, weniger von Belang. Außerdem zeigt Tabelle 2.1, dass der Geschwindigkeitseinfluss bei den anderen Kräften höchstens so groß ist wie bei der Widerstandskraft, so dass bei höheren Relativgeschwindigkeiten (Zerstäuber) keine Gefahr besteht, die anderen Kräfte in Relation zur Widerstandskraft zu unterschätzen. Für das größte betrachtete Partikel bei Harnstoff-SCR wird jeweils ein Durchmesser von 100 μm herangezogen². Die Widerstandskraft \vec{F}_W ist wie folgt definiert:

$$\vec{F}_W = A_{Proj} \cdot c_d \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \vec{w}_{rel}^2 \quad (2.8)$$

Dabei sind A_{Proj} die Projektionsfläche des Partikels in Strömungsrichtung und c_D der Widerstandsbeiwert, welcher für eine Kugel für $Re > 1000$ ungefähr gleich 0,5 ist. Re ist die Partikelreynoldszahl mit dem Partikeldurchmesser als charakteristischem Längenmaß und den Stoffdaten des umgebenden Fluids, sowie der Relativgeschwindigkeit zum umgebenden Fluid. Unterhalb von $Re=10$ ist der Widerstandsbeiwert umgekehrt proportional zur Reynoldszahl. Im häufig relevanten Bereich $10 < Re < 1000$ gilt [SV86]:

$$c_D = \frac{a}{Re} + \frac{b}{\sqrt{Re}} + c \quad (2.9)$$

Zusätzlich wird der Widerstandsbeiwert von der Sphärizität des Partikels beeinflusst. Die übliche Definition ist diejenige nach Waddel Ψ [SV86]. Sie ist definiert als das Verhältnis der Oberfläche einer volumengleichen Kugel zur tatsächlichen

²Das entspricht ungefähr dem DV90-Wert des luftunterstützten Injektionssystems im Lieferzustand, d.h. vor der Modifikation (Abschnitt 3.1), und kann u.U. auch von druckluftlosen Systemen erzielt werden.

Oberfläche des Partikels. In der Arbeit [SV86] wurden die Koeffizienten a , b und c der o.g. Gleichung als Polynome 4. Grades der Sphärizität mittels experimenteller Ergebnisse gefittet. Generell lässt sich sagen, dass der Widerstandsbeiwert mit abnehmender Sphärizität zunimmt.

Anschaulich lassen sich die Abhängigkeiten des c_D -Wertes von Re und Ψ folgendermaßen erklären [Yus96]. Bei kleinen Partikelreynoldszahlen wird das Partikel laminar umströmt und die Widerstandskraft ergibt sich aus der Verschiebearbeit und der Reibung der Strömung am Partikel. Bei steigenden Partikelreynoldszahlen wird die Strömungsgrenzschicht um das Partikel zunehmend verändert, insbesondere wird der Bereich der Strömungsablösung zunehmend kleiner, was zu geringeren Umströmungsverlusten führt. Der Strömungsverlauf um das Partikel kann durch die Partikelgeometrie entscheidend beeinflusst werden, beispielsweise durch Förderung der Strömungsablösung an Abrisskanten. Die Geometrie wird über die Sphärizität erfasst, was im Einzelfall aufgrund der Mehrdeutigkeit eine ungenügende Beschreibung darstellen mag.

An der Injektoröffnung treten erhebliche Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen Tropfen und Gas auf (Abschnitt 3.1). Die Tropfen sollen in der Simulation erst nach einem gewissen Abstand vom Injektor aufgegeben werden, bei bereits abgeschlossenem Strahl- und Tropfenzerfall (Abschnitt 5.3). Bei den vorliegenden Tropfen der Lösung kann daher von ideal sphärischen Partikeln³ ausgegangen werden, da die Weberzahlen in der Homogenisierungsstrecke deutlich niedriger ausfallen als im Bereich des Zerstäubers, der das Tropfengrößenspektrum bestimmt.

Einfluss der Verdunstung auf den Widerstandsbeiwert

Der Verdunstungsvorgang eines Tropfens beeinflusst die Grenzschicht um den Tropfen und somit auch seinen Widerstandsbeiwert. Alle Korrelationen sind Funktionen der Tropfenreynoldszahl Re_{Tr} , welche mit den Stoffgrößen des umgebenden Fluids, der Relativgeschwindigkeit des Tropfens zum umgebenden Fluid und dem Tropfendurchmesser gebildet wird. Das Widerstandsgesetz nach Nguyen [NRDR91] (Gl. 2.10) gilt für Wärmetransferzahlen B_T (Abschnitt 2.3.5) bis ma-

³Koeffizienten für Sphärizität=1: a=22,18 b=5,653 c=0,279

ximal drei und Tropfenreynoldszahlen bis maximal $2 \cdot 10^5$. Die Stoffwerte in den Kennzahlen sind gemäß der „1/3-Regel“ auf die Referenztemperatur T_{Bezug} (Abschnitt 2.3.7) in der Grenzschicht bezogen.

$$c_D = \frac{24}{Re_{Tr}} + \frac{6}{1 + \sqrt{Re_{Tr}}} + 0,4 \quad (2.10)$$

Das Widerstandsgesetz nach Renksizbulut und Yuen [Ren83] (Gl. 2.11) gilt für Tropfenreynoldszahlen von 10 bis 300, wobei die Stoffwerte in den Kennzahlen der „1/2-Regel“ folgen, d.h. auf der Mitteltemperatur zwischen Tropfenoberfläche und Umgebung basieren. Die Korrelation erfordert Kenntnis über die Wärmetransferzahl.

$$c_D = \frac{24}{Re_{Tr}} (1 + 0,2 \cdot Re_{Tr}^{0,63} (1 + B_T)^{-0,2}) \quad (2.11)$$

Die Korrelation nach Chiang [CRS92] ist eine Abänderung obiger Gleichung mit leicht veränderten Exponenten und gilt für $30 \leq Re_{Tr} \leq 250$ und $B_T \leq 6$. Die Stoffwerte sind dabei nach der „1/2-Regel“ zu ermitteln.

$$c_D = \frac{24}{Re_{Tr}} (1 + 0,41 \cdot Re_{Tr}^{0,405} (1 + B_T)^{-0,32}) \quad (2.12)$$

Da die Bedingungen für die Anwendung des Widerstandsgesetzes nach Nguyen bei den in dieser Arbeit betrachteten Konfigurationen durchgehend erfüllt sind und ansonsten eine Berechnung oder Eingabe der Wärmetransferzahl erforderlich würde, wird die Beziehung nach Nguyen für die CFD-Simulationen (Abschnitt 5.3) in der vorliegenden Arbeit herangezogen. In folgender Tabelle wird der Einfluss der Wasserverdunstung auf den Widerstandsbeiwert nach Nguyen für zwei Tropfengrößen und den Betriebspunkten aus Abschnitt 4.1.2 dargestellt. Ausgedrückt wird dies durch das Verhältnis des Widerstandsbeiwertes nach Nguyen zum Widerstandsbeiwert nach Gl. 2.9. Angenommen wird eine fiktive Tropfentemperatur von 75 °C und eine Relativgeschwindigkeit des Tropfens zur Umgebung in Höhe der Leerrohrgeschwindigkeit. Dies sind beispielhafte Werte, aufgrund vieler Variationsmöglichkeiten der Parameter dient diese Abschätzung lediglich zur Ermittlung, ob die Größenordnung der Abweichung eine Berücksichtigung der Verdunstung erfordert.

Tabelle 2.2 ist zu entnehmen, dass der Einfluss der Verdunstung auf den Widerstandsbeiwert keinesfalls vernachlässigt werden kann, da erhebliche Abweichungen vorliegen können.

Tabelle 2.2: Einfluss der Verdunstung auf den Widerstandsbeiwert.

Betriebspunkt	T_A [°C]	d_{Tr} [μm]	$c_{D,verd}/c_D$
NBP	250	85	0,75
NBP	250	8	0,66
MBP	325	85	0,74
MBP	325	8	0,60
HBP	450	85	0,71
HBP	450	8	0,54

Gewichtskraft

Die Gewichtskraft \vec{F}_G berechnet sich aus dem Produkt von Partikelmasse und Erdbeschleunigung g zu:

$$\vec{F}_G = m_P \cdot \vec{g} \quad (2.13)$$

Sie muss bei größeren Partikeln berücksichtigt werden [PTT94]. Eine Nachrechnung ergibt, dass sie bei Harnstoff-SCR bis zu 14% von $F_{W,ref}$ betragen kann.

Querkraft durch Scherströmung (Saffman-Kraft)

Diese Kraft gewinnt in Scherströmungen an Bedeutung, d.h. wenn die kontinuierliche Phase einen Geschwindigkeitsgradienten quer zur Flugrichtung aufweist. Dieser Gradient muss über die Entfernung von einem Partikeldurchmesser signifikant sein. Daher ist diese Kraft besonders in Wandnähe oder bei kleinen Reynoldszahlen (bezogen auf das Rohr) relevant (parabolisches Strömungsprofil). In [YKM⁺93] wird ausführlich auf diese Kraft eingegangen. Messungen an einer aufgehängten Kugel zeigen, dass die Kraft versucht, die Kugel von der Seite höherer Geschwindigkeit zur Seite niedrigerer Geschwindigkeit auszulenken. Es werden aber Erfahrungen anderer Autoren beschrieben, wonach eine Kraft in Richtung höherer Geschwindigkeiten wirkt, sofern sich die Partikel⁴ im Kern der Strömung aufhalten. Nur in der Wandgrenzschicht (mit höheren Gradienten) soll eine Kraft zur Wand hin wirken. Es entsteht der Eindruck, dass die Vorgänge

⁴Betrachtete Partikelgröße: 100 μm–200 μm

noch nicht wirklich verstanden worden sind. Der Einfluss der Scherströmung auf den Widerstandsbeiwert des Partikels (Kugel) wird in der Zusammenfassung als gering bewertet.

Für die Saffman-Kraft \vec{F}_S existiert eine Definition, die analog zur Widerstandskraft formuliert ist [YKM⁺93]. Analog zum *Drag coefficient* genannten Widerstandsbeiwert wird ein *Lift coefficient* (hier c_S genannt, S für Saffmann) definiert, der den Einfluss der Kraft quantitativ erfassen soll.

$$\vec{F}_S = \frac{\rho}{2} \vec{w}_{rel}^2 \cdot A_{Proj} \cdot c_S \quad (2.14)$$

Der Betrag von c_S hängt von den dimensionslosen Größen Partikelreynoldszahl und einer *shear parameter* genannten Größe ab. Da letztere nicht für Harnstoff-SCR bestimmbar ist, wird die Saffman-Gleichung herangezogen [Som92]. Da die Kraft immer senkrecht zum Gradienten der Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und umgebenden Fluid wirkt, sind die Orts- und Geschwindigkeitsvariablen als richtungsabhängige Beträge gegeben. Im Koordinatensystem mit den Ortskoordinaten x, y, z gelten die entsprechenden Geschwindigkeitskoordinaten u, v, w . Folgende Gleichung ermittelt die durch die Saffman-Kraft bedingte Beschleunigung des Partikels:

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_S = \frac{9,69(\rho_A \cdot \eta_A)^{0,5}}{\pi \cdot \rho_P \cdot d_P} \cdot \left|\frac{du}{dy}\right|^{0,5} \cdot u_{rel} \quad (2.15)$$

Daraus ergibt sich für den Betrag der Saffman-Kraft:

$$F_S = m_P \cdot \left(\frac{dv}{dt}\right)_S = d_P^2 \cdot 1,615 \cdot (\rho_A \cdot \eta_A)^{0,5} \cdot \left|\frac{du}{dy}\right|^{0,5} \cdot u_{rel} \quad (2.16)$$

Der Geschwindigkeitsgradient kann für turbulente Strömungen nach dem 1/7-Potenzgesetz von Prandtl [Tru96] berechnet werden:

$$\frac{u}{u_{max}} = \left(1 - \frac{r}{R}\right)^{1/7} \quad (2.17)$$

Dabei ist R der Radius des Rohres und r der Rohrradius als Laufvariable. Der Zusammenhang zwischen mittlerer (\bar{u}) und maximaler Strömungsgeschwindigkeit (u_{max}) ist über einen breiten Bereich von Reynoldszahlen, der auch Harnstoff-SCR abdeckt, näherungsweise konstant [Tru96]:

$$\frac{u_{max}}{\bar{u}} = 1,205 \dots 1,250 \quad (2.18)$$

Die lokalen Widerstandsbeiwerte können in Abhängigkeit vom Betriebspunkt und von der radialen Position berechnet werden. Ebenso die lokalen Geschwindigkeitsgradienten durch Differentiation von Gl. 2.17. Somit kann die Bedeutung dieser Querkraft F_L im Vergleich zur Widerstandskraft F_D eingeschätzt werden. Für Harnstoff- SCR ergibt sich folgende Abschätzung: Für $r/R=0,9$, d.h. etwa 5,5 mm von der Rohrwand, ergibt sich ein Verhältnis $F_D/F_{W,ref}$ von maximal 1%. Somit ist die Saffman-Kraft vernachlässigbar.

Magnus-Kraft

Die Magnus-Kraft entsteht, wenn Partikel in einer Strömung mit der Rotationsachse senkrecht zur Strömungsrichtung rotieren. Die Geschichte der Erforschung dieser Kraft ist in [Saw60] beschrieben. Erst mit der Prandtlschen Grenzschichttheorie konnte eine befriedigende Erklärung gefunden werden. An der Seite des (kugelförmigen) Partikels, wo aufgrund der Rotation die Relativgeschwindigkeit zwischen Kugeloberfläche und umgebenden Fluid geringer ist als auf der anderen Seite, ist auch der Geschwindigkeitsgradient in der Grenzschicht entsprechend geringer, auf der gegenüberliegenden Seite entsprechend höher. Der Bereich der Strömungsablösung wandert somit in Richtung der Seite mit dem höheren Geschwindigkeitsgradienten. Auf der Seite der Strömungsablösung entsteht durch den Stau Überdruck, auf der gegenüberliegenden Seite verengen sich die Stromlinien durch die Umströmung des Hindernisses, wobei dieser Effekt dadurch begünstigt wird, dass die Strömung aus oben genannten Gründen nur wenig durch die entsprechend schwach ausgeprägte Grenzschicht verzögert wird. Diese Seite ist als Unterdruckgebiet gekennzeichnet und die Kugel erfährt somit eine Kraft vom Über- zum Unterdruckgebiet. Die wichtigste Ursache für die Kugelrotation ist Wandkontakt [Ott78] [PTT94] [SGSH05] [Saw60] [Rei01], wobei ein Drehmoment entsteht, sobald der Kontaktpunkt nicht auf der Achse in Bewegungsrichtung durch den Massenschwerpunkt liegt. Dies ist bei praktisch allen Kontakten der Fall, abgesehen von Ausnahmefällen wie dem senkrechten Prall einer (rotationssymmetrischen) Kugel. Die Rotation ist im Bereich technischer Anwendungen

manchmal stabil genug, um die Abbremsung durch das Reibmoment im Fluid zu vernachlässigen [Saw60] [PTT94]⁵. In einigen Arbeiten wiederum wird das retardierende Moment berücksichtigt [SGSH05] [Som92] [Ott78]. Die Magnus-Kraft ist besonders schwierig abzuschätzen, da die Winkelgeschwindigkeit, mit welcher das Partikel rotiert, nicht bekannt ist. Sie kann nicht aus Messungen gewonnen werden. Tatsächlich findet man in der Literatur keine Angaben über die Anfangsrotation von Tropfen in technischen Zerstäubungssystemen. Aufgrund der koaxialen Anordnung der Reduktionsmitteleinbringung kann davon ausgegangen werden, dass es im Abgasrohr nicht zu nennenswerter Anzahl an Wandstößen kommt. Der Betrag der Magnus-Kraft F_M bzw. der Betrag der Beschleunigung quer zur Flugrichtung dv/dt kann nach Rubinow und Keller berechnet werden zu [Som92]:

$$F_M = m_P \cdot \left(\frac{dv}{dt} \right)_M = \frac{\pi}{8} d_P^3 \cdot \rho \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\delta u}{\delta x} - \frac{\delta v}{\delta y} \right) - \omega_P \right] \cdot u_{rel} \quad (2.19)$$

Das Abklingen der anfänglichen Rotation kann ebenfalls nach Rubinow und Keller berechnet werden zu [Som92]:

$$\frac{d\omega}{dt} = -\frac{60 \cdot \eta}{d_P^2 \cdot \rho_P} \quad (2.20)$$

Eingesetzt in Gl. 2.21 unter Vernachlässigung der Geschwindigkeitsgradienten im Abgas ergibt sich die zeitliche Abnahme der Magnuskraft als Verhältnis von aktueller Magnuskraft zur Magnuskraft $F_{M,0}$ zum Zeitpunkt $t = 0$:

$$\frac{F_M}{F_{M,0}} = \exp \left(-\frac{60 \cdot \eta_A}{d_P^2 \cdot \rho_P} \cdot t \right) \quad (2.21)$$

Bei Harnstoff-SCR betragen die Flugzeiten bis zum Katalysator mindestens 15 ms. Nur bei kleinen Partikeln würde die Magnuskraft bis zum Katalysatoreintritt nach Gl. 2.21 nahezu vollständig abgebaut werden. Aufgrund der bereits angesprochenen Unkenntnis der Anfangsrotation durch Vorgänge bei der Zerstäubung kann über diese Kraft keine Aussage gemacht werden, sie muss vernachlässigt werden. Treten in Simulationen signifikante Abweichungen zur Realität auf, deren Ursprung nicht anderweitig vermutet werden kann, so kann ein eventueller Einfluss der Magnuskraft erwogen werden.

⁵In diesem Artikel wird die Rotation berücksichtigt, die Retardierung aber nicht erwähnt.

Basset-Kraft

Die Basset-Kraft \vec{F}_B berücksichtigt viskositätsbedingte Verzögerungen in der Grenzschichtausbildung bei beschleunigter Bewegung [FZ98]. Die momentane relative Beschleunigung ist gegeben durch die momentane Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und umgebenden Fluid differenziert nach der momentanen Partikelrelaxationszeit τ . Die Partikelreynoldszahl Re_P ist mit der genannten Relativgeschwindigkeit, den Stoffgrößen des umgebenden Fluids und dem Partikeldurchmesser definiert.

$$\vec{F}_B = \frac{3}{2} d_P^2 \cdot \sqrt{\pi \eta \rho} \cdot \int_{t_0}^t \frac{d\vec{w}_{rel}}{d\tau} \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (2.22)$$

$$\tau = \frac{\rho_P \cdot d_P^2}{18 \cdot \eta_A} \cdot \frac{1}{1 + \frac{Re_P^{0,66}}{6}} \quad (2.23)$$

Den größten Wert liefert das Integral, wenn $t = 0$ ist, d.h. noch keine Relaxation (Angleichung mit dem umgebenden Fluid) stattgefunden hat. Werden für Harnstoff-SCR charakteristische Größen (Relaxationszeiten aus Gl. 2.23 [Rei01]) eingesetzt, so kommt man aufgrund der geringen Dichte und Viskosität des Fluids der Umgebung zu Beträgen, welche die Widerstandskraft um mehrere Größenordnungen unterschreiten.

Sonstige Kräfte [Flu05]

Die virtuelle Masse berücksichtigt die Trägheit mitbeschleunigter Fluidmasse der Umgebung an der Oberfläche des Partikels. Aufgrund des hohen Dichteunterschiedes ist auch diese vernachlässigbar. Relevant würde die virtuelle Masse etwa bei Blasen in Flüssigkeiten, wo sich das Verhältnis der Dichten zwischen disperser und kontinuierlicher Phase umkehrt. Thermophoretische Kräfte sowie Partikelbewegung aufgrund der Brownschen Molekularbewegung werden erst bei Partikeln deutlich kleinerer Größenskalen relevant.

2.2.2 Gegenseitige Beeinflussung von Partikeln

Mit zunehmender Partikeldichte und statistischen Schwankungen der Partikelgeschwindigkeit steigt die Wahrscheinlichkeit von Kollisionen zwischen Partikeln.

Dadurch ergibt sich ein neues Bewegungsverhalten, dass durch die Beschreibung der Kräfte am Einzelpartikel nicht abgedeckt wird. Eine Abschätzungsmöglichkeit, ob Wechselwirkungen zwischen den Partikeln berücksichtigt werden müssen, ist in [KS98] gegeben. Als Parameter zur Klassifizierung dient der Quotient Φ_P des Volumenanteils der dispersen Phase V_P bezogen auf das Gesamtvolumen des betrachteten Raumes V . Maßgeblich sind die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln für $\Phi_P > 10^{-3}$. Unterhalb dieses Wertes kann davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkungen des Sprays mit dem Gas dominieren [Rei01]. Bei Betrachtung der in dieser Arbeit zu untersuchenden Konfiguration (Kapitel 3 und 4) sind die höchsten Werte für Φ_P unmittelbar nach der Injektoröffnung zu erwarten. Da die Partikel in der Simulation erst 20 mm stromab vom Injektor aufgegeben werden, wird für diesen Bereich eine erste Abschätzung vorgenommen. In der Einmischstrecke bleibt die Beladung des Abgases mit Reduktionsmittel unabhängig vom Betriebspunkt⁶. Aufgrund des betriebspunktunabhängigen Zerstäuberluftstromes ist im Nahfeld des Zerstäubers der höchste Volumenanteil der dispersen Phase für den höchsten Reduktionsmitteldurchsatz zu erwarten (6212 g/h). Der Entrainmentfaktor [Mai68] ergibt 20 mm nach der Düsenöffnung einen Wert von 3,7⁷. Dies bedeutet, dass die Masse der Gasphase bereits auf das 3,7-fache des ursprünglichen Wertes im Zerstäuber erhöht wurde. Unter Berücksichtigung der rapiden Aufheizung des Freistrahls aufgrund Entrainment folgt für $\Phi_{P,max}$:

$$\Phi_{P,max} = \frac{V_P}{V} \approx 7,5 \cdot 10^{-4} \quad (2.24)$$

Es ergibt sich (zufällig) ein Wert nahe dem oben genannten Entscheidungskriterium. Da das Spray weiter stromab um weitere Größenordnungen verdünnt wird, braucht die Wechselwirkung zwischen den Tropfen nicht weiter betrachtet zu werden.

2.2.3 Rückwirkung der Partikel auf die Gasströmung

Ein nennenswerter Einfluss der Partikel auf die Gasströmung ist nicht zu erwarten, wenn die Impulsstromdichte des Tropfenschwarmes klein ist gegenüber

⁶Die Massen- bzw. Volumenströme finden sich in Abschnitt 4.1.2 vollständig aufgelistet.

⁷Unter Verwendung des Ersatzquerschnittes (Abschnitt 5.2.2).

der Impulsstromdichte der Gasströmung. Der Betrag des Impulsstromverhältnisses von Tropfen zu Abgas bei ideal homogenisiertem Spray entspricht in einiger Entfernung vom Injektor etwa dem Verhältnis der Massenströme, da sich die Geschwindigkeiten der dispersen und der kontinuierlichen Phase angleichen (Abschnitt 6.3.6). Dieses Verhältnis ist betriebspunktunabhängig aufgrund der angenommenen Betriebsparameter (Abschnitt 4.1). Bei perfekter Homogenisierung ohne Verdunstung betrüge dieser theoretische Wert 1,5%. Im Freistrahls des Injektors kann es zu erheblich höheren Werten kommen. In Abschnitt 5.2.2 wird der Einfluss der unterschiedlichen Beladung des konstanten Zerstäuberluftstromes mit Tropfen auf das Geschwindigkeitsprofil des Freistrahls dargestellt werden. Dabei wird gezeigt werden, dass dieser Einfluss aufgrund der gewählten Regelstrategie der Zerstäuberluft nicht sehr stark ausfällt. Aufgrund der oben genannten Gründe muss die Rückwirkung der Partikel auf die Gasströmung nicht unbedingt simuliert werden, falls der Aufwand hierfür unverhältnismäßig hoch erschiene.

2.3 Grundlagen der Tropfenverdunstung

Nach der Eindüsung in das Abgasrohr werden die Tropfen der Harnstoff-Wasser-Lösung (AdBlue) dem heißen Abgas ausgesetzt, wo sich durch Verdunstung des Wassers der Harnstoff aufkonzentriert. Vor Beleuchtung dieses Vorganges sollen zunächst die Grundlagen der Verdunstung eines Reinstoffes vorgestellt werden (z.B. Wasser). Im Anschluss daran folgt das darauf aufbauende, modifizierte Modell für die Verdunstung am Zweikomponentengemisch Wasser und Harnstoff.

2.3.1 Wärmeübergang

Der übergehende Wärmestrom \dot{Q} über die Tropfenoberfläche wird wie folgt berechnet [Wag01]:

$$\dot{Q} = \alpha \cdot A_{sf} \cdot (T_{\infty} - T_{sf}) \quad (2.25)$$

Dabei sind α der Wärmeübergangskoeffizient, A_{sf} die Tropfenoberfläche, T_{∞} die Temperatur der Umgebung und T_{sf} die Temperatur der Tropfenoberfläche. Der Wärmeübergangskoeffizient ist definiert zu:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_{ga}}{d_{Tr}} \quad (2.26)$$

Die Nußelt-Zahl (Nu) wird unten näher beschrieben. Die Wärmeleitfähigkeit des Gas- Dampfgemisches λ_{ga} in der Grenzschicht um den Tropfen ist eine reine Stoffgröße und wiederum selbst temperaturabhängig. Nach dem Modell des ideal gerührten Behälters werden Temperaturgradienten im Tropfen nicht berücksichtigt, d.h. die Temperatur an der Tropfenoberfläche entspricht der Temperatur im Kern des Tropfens. Wird diese Vereinfachung aufgehoben, so müssen Wärmeleitung und Konvektion im Tropfen berücksichtigt werden. Strahlung, etwa von Rohrwänden, wird im einfachen Modell ebenfalls nicht berücksichtigt (Näheres zur Strahlung in Abschnitt 2.4.6).

Einfluss der erzwungenen Konvektion

Aufgrund der Trägheit eines Tropfens kommt es in Bereichen hoher Dynamik zu nennenswerten Relativgeschwindigkeiten zwischen Tropfen und Gas der Umgebung (Abschnitt 2.2.1). Dadurch verringert sich sowohl die hydrodynamische als auch die über die Prandtlzahl (Pr) gekoppelte thermische Grenzschicht um den Tropfen. Letztere bildet den Wärmeübergangswiderstand, welcher somit ebenfalls vermindert wird. Der Einfluss der Konvektion wird über die Nußeltzahl (Nu) beschrieben (Gl. 2.26). Für ruhende Tropfen nimmt die Nußeltzahl den Wert zwei an. Die bekanntesten Korrelationen zur Berechnung der Nußeltzahl sind die Korrelation nach Frössling (Gl. 2.27) oder die Korrelation nach Ranz & Marshall (Gl. 2.28) [Lef89]:

$$\frac{Nu}{Nu_0} = 1 + 0,276 \cdot Re_{Tr}^{0,5} \cdot Pr^{0,33} \quad (2.27)$$

In obiger Gleichung ist $Nu_0 = 2$ die Nußeltzahl bei zur Umgebung ruhendem Tropfen.

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot Re_{Tr}^{0,5} \cdot Pr^{0,33} \quad (2.28)$$

Die Prandtl-Zahl (Pr) beschreibt, wie sich die viskose (fluiddynamische) Grenzschicht zur Temperaturgrenzschicht verhält. Sie ist definiert als Produkt von dynamischer Viskosität und Wärmekapazität⁸ c_p dividiert durch die Wärmeleitfähigkeit:

$$Pr = \left(\frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} \right)_{ga} = \left(\frac{\nu}{a} \right)_{ga} \quad (2.29)$$

⁸Es wird in der vorliegenden Arbeit ausschließlich die Wärmekapazität bei konstantem Druck verwendet, da durchwegs isobare Zustandsänderungen angenommen werden.

Alle Stoffgrößen beziehen sich auf die Grenzschicht um den Tropfen (Index ga). Modellrechnungen zeigen, dass die Unterschiede zwischen beiden Korrelationen für Reynoldszahlen bis 100 in der AdBlue-Einmischzone maximal 6% betragen.

2.3.2 Stoffübergang

Einem verdunstenden Tropfen wird der Verdunstungsmassenstrom abgeführt. Der übergehende Massenstrom \dot{m}_a einer Stoffkomponente a ergibt sich aus einer linearen Abhängigkeit vom treibenden Konzentrationsgradienten [MKS05] [BS04]. Je nach Einheit des gewählten Stoffübergangskoeffizienten β_c können die Konzentrationen als molare Konzentrationen, Partialdrücke p , Partialdichten ρ etc. ausgedrückt werden. Ebenso sind anstelle des Massenstromes auch Formulierungen des Molenstromes denkbar (Abschnitt 2.3.4). Zwei mögliche Formulierungen für den Massenstrom lauten:

$$\dot{m}_a = \beta_c \cdot A_{sf} \cdot (\rho_{a,sf} - \rho_{a,\infty}) = \beta_c \cdot \frac{A_{sf}}{R_a} \cdot \left(\frac{p_{a,sf}}{T_{sf}} - \frac{p_{a,\infty}}{T_\infty} \right) \quad (2.30)$$

Dabei ist R_a die spezifische Gaskonstante der Komponente a . Der oben genannte lineare Zusammenhang stellt nur eine Näherungslösung dar. Die exakte Lösung ist logarithmisch und wird in Abschnitt 2.3.4 aufgegriffen.

Der Partialdruck der Komponente a an der Tropfenoberfläche $p_{a,sf}$ entspricht dem Dampfdruck $p_{a,0}$ der der Komponente bei gegebener (Tropfen-)Temperatur. Für einen beliebigen Reinstoff ist dieser Zusammenhang über die Clausius-Clapeyron-Gleichung gegeben:

$$p_0 = k_p \cdot \exp\left(\frac{\Delta h_v}{R \cdot T}\right) \quad (2.31)$$

Neben der Verdampfungsenthalpie Δh_v ist noch die Kenntnis der Konstante k_p erforderlich. Zwei Punkte der Dampfdruckkurve genügen, um beide Größen zu ermitteln.

Über den temperaturabhängigen Dampfdruck ist eine sehr sensitive Kopplung zwischen Stoffübergang und Temperatur vorhanden. Die Temperatur wiederum korreliert mit dem Wärmeübergang, was insgesamt zu einer engen Kopplung von Wärme- und Stoffübergang führt.

Weiterhin enthält Gl. 2.30 den Stoffübergangskoeffizienten (Gl. 2.32), welcher

analog zum Wärmeübergangskoeffizienten Stoffgrößen enthält.

$$\beta_c = \frac{Sh \cdot D}{d_{Tr}} \quad (2.32)$$

Die Sherwood-Zahl Sh beinhaltet den Einfluss der Konvektion auf den Stoffübergang. Der binäre Diffusionskoeffizient D beschreibt die Diffusionsneigung einer Komponente eines zweikomponentigen Stoffsystems in der anderen Komponente. Aus den binären Diffusionskoeffizienten aller Paarungen der diffundierenden Substanz mit den anderen Substanzen in einem Gemisch mit mehr als zwei Komponenten lässt sich in der Regel der Diffusionskoeffizient einer Substanz im Gemisch analytisch berechnen [Sch02]. Die Berechnung der binären Koeffizienten kann nach dem Chapman-Enskog-Modell erfolgen [Sch02], die Zusammenhänge sind komplex. Unter anderem wird das Lennard-Jones-Potenzial der beteiligten Substanzen benötigt.

Einfluss der erzwungenen Konvektion

Analog zum Wärmeübergang wird der Einfluss der erzwungenen Konvektion über eine Kennzahl, die Sherwood-Zahl, beschrieben. Die Sherwood-Zahl ist über die Reynoldszahl auch abhängig von Geometrie und Strömung. Die beim Wärmeübergang bereits angeführte Frössling-Korrelation kann durch Ersetzen der Prandtlzahl durch die Schmidtzahl (Sc) auf den Stoffübergang angewandt werden [Lef89] [BMWD06]. Eine gute Übersicht über Korrelationen für Tropfen aus der Literatur ist in [Wah01] gegeben, so etwa die Beziehung nach Clift:

$$Sh = 1 + 0,724 \cdot Re_{Tr}^{0,48} Sc^{1/3} \quad (2.33)$$

Die Gleichung gilt für Reynoldszahlen zwischen 100 und 2000 sowie Schmidtzahlen größer als 200. Die Schmidtzahl beschreibt das Verhältnis von konvektivem zu diffusivem Transport und definiert sich als das Verhältnis von kinematischer Viskosität ν zum Diffusionskoeffizienten D :

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2.34)$$

2.3.3 Analogie von Wärme- und Stoffübergang

An der äußeren Form obiger Gleichungen ist bereits die Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport erkennbar. Physikalisch anschaulich ist dies aufgrund der Tatsache, dass sowohl Wärmeleitung als auch Diffusion durch die statistische Bewegung der Moleküle hervorgerufen werden. Zur Berechnung der Verdunstung eines Tropfens können Wärme- und Stofftransport nach obigen Gleichungen berechnet werden. Stoffgrößen sind aber häufig aufwändig zu ermitteln, insbesondere der Diffusionskoeffizient, da eine Vielzahl von Stoffpaarungen kombinierbar sind. Daher wird die oben angesprochene Analogie von Wärme- und Stoffübergang zur Vereinfachung herangezogen. Die Lewis-Zahl (Le) ist als Verhältnis von Temperaturleitfähigkeit a zu Diffusionskoeffizient D der durch die Grenzschicht diffundierenden Komponente definiert:

$$Le = \frac{a}{D} = \left(\frac{\lambda}{\rho \cdot c_p \cdot D} \right)_{ga} \quad (2.35)$$

Der Ausdruck c_p stellt hierbei die isobare, spezifische Wärmekapazität dar. Alle Größen beziehen sich auf das Gas-Dampf-Gemisch in der Grenzschicht (Index ga). Bei vielen Stoffsystemen, etwa der Verdunstung von Wasser in Luft-Wasserdampf-Gemischen bei Trocknungsvorgängen, kann die Lewiszahl zu eins gesetzt werden [Bos71]. Dies gilt auch über einen größeren Temperaturbereich, da sich Einflüsse der Temperatur auf D und auf a teilweise kompensieren [Krö03].

$$Le \approx 1 \quad (2.36)$$

Unter der oben genannten Bedingung kann wahlweise sowohl der Wärme- als auch der Stoffübergang als limitierende Größe betrachtet werden und es ist nur die Kenntnis entweder der Wärmeleitfähigkeit, oder des Diffusionskoeffizienten erforderlich. Wegen der einfacheren Verfügbarkeit der Wärmeleitfähigkeit wird im Allgemeinen dieser der Vorzug gewährt, so auch in [Lef89].

2.3.4 Exakte Lösung beim Stoffübergang

Der lineare Zusammenhang (Gl. 2.30) stellt nur eine Näherungslösung dar. Wie bereits angesprochen, ist die exakte Lösung logarithmisch [BS04]. Die Besonderheit beim Stofftransport liegt darin, dass der Konvektionsstrom an der Tropfen-

oberfläche nicht völlig verschwindet, da die anderen Stoffkomponenten des Gases der Umgebung gemäß ihrem Konzentrationsgradienten eine Gegendiffusion zur Tropfenoberfläche hin verursachen. Die folgende Herleitung geht von der Filmtheorie (auch Filmmodell) aus [Sch02] [BS04], da diese, wie sich später zeigen wird, für die Berechnungen am Harnstoff-Wasser-Tropfen von Bedeutung sein wird. In der Modellvorstellung der Filmtheorie wird die Quelle der Komponente a (hier der Tropfen) von einem Konzentrationsfilm unbekannter Dicke umgeben, in welchem die Konzentration der Stoffkomponente von deren Konzentration in der Umgebung abweicht. Dabei entsteht bei Überlagerung von konvektivem und diffusivem⁹ Transport zunächst ein Ausdruck, der durch Integration über Ortskoordinate und Konzentrationsverlauf einen logarithmischen Zusammenhang bildet [SW99]:

$$\dot{n}_a = x_a \cdot \dot{n}_{ges} - c \cdot D \cdot \frac{dx_a}{dy} \quad (2.37)$$

Die Stoffstromdichte \dot{n}_a der Komponente a besteht somit aus zwei Summanden: Der konvektive Transport des gesamten Stoffstromes \dot{n}_{ges} multipliziert mit dem Molanteil x_a der Komponente a ergibt den konvektiven Transport dieser Komponente. Der diffusive Transport ist das Produkt aus der Gesamtkonzentration c , dem Diffusionskoeffizienten D der Komponente a im Gemisch sowie dem örtlichen Konzentrationsgradienten der Komponente a . Das negative Vorzeichen kompensiert den negativen Gradienten. Wenn nur die Stoffkomponente a transportiert wird, dann gilt:

$$\dot{n}_{ges} = \dot{n}_a \quad (2.38)$$

Nach einigen Umformungen folgt:

$$\dot{n}_a = -c \cdot D \cdot \frac{dx_a \cdot (1 - x_a)}{dy} \quad (2.39)$$

Ein Beispiel für diese Formulierung mit anschließender Integration ist für einen runden Tropfen in Gl. 2.52 in einem anderen Zusammenhang gegeben, wobei wieder auf diese Modellvorstellung zurückgegriffen wird.

⁹gemäß dem Fickschen Gesetz

2.3.5 Aufheizphase und isotherme Verdunstung

Der Vorgang der Verdunstung eines Reinstoffes bei konstanter Umgebungstemperatur und konstanter Nußeltzahl lässt sich aufteilen in einen nicht isothermen und einen daran anschließenden isothermen Prozess. Während der nicht isothermen Aufheizphase wird die dem Tropfen zugeführte Wärmeenergie teilweise zur Erwärmung des Tropfens aufgewendet. Dieser Anteil wird mit fortschreitender Erwärmung immer kleiner, da der Dampfdruck der Flüssigkeit zunimmt und somit auch der verdunstende Massenstrom. Die isotherme Phase mit konstanter Tropfentemperatur (Kühlgrenztemperatur [BS04]) ist dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte dem Tropfen zugeführte Wärmeenergie der Verdunstung dient. In [Lef89] wird eine Methode vorgestellt, um beide Phasen getrennt voneinander zu behandeln. Das Modell wurde entwickelt um die Verdunstung von Brennstofftropfen zu beschreiben (Index F für Fuel). Es kann aber für beliebige einphasige Verdunstungsvorgänge verallgemeinert werden. Die Massen-Transferzahl B_M ist für eine verdunstende Komponente a definiert mit:

$$B_M = \frac{Y_{a,sf}}{1 - Y_{a,sf}} \quad (2.40)$$

$Y_{a,sf}$ ist dabei der Massenbruch der verdunstenden Komponente a an der Tropfenoberfläche in der Gasphase. Letztlich stellt die Massentransferzahl somit die Beladung des umgebenden Gases g mit Dampf der Komponente a dar:

$$B_M = \frac{m_a}{m_g} \quad (2.41)$$

Die Wärmetransferzahl B_T ist gegeben mit:

$$B_T = \frac{c_{p,ga}(T_\infty - T_{sf})}{\Delta h_v} \quad (2.42)$$

Ist die isotherme Phase erreicht, so gilt:

$$B_M = B_T \quad (2.43)$$

Dies kann veranschaulicht werden, indem Gl. 2.43 umgeformt wird:

$$m_g \cdot c_{p,ga}(T_\infty - T_{sf}) = m_a \cdot \Delta h_v \quad (2.44)$$

Demnach herrscht isotherme Verdunstung, wenn das Luft-Dampf-Gemisch an der Tropfenoberfläche ein Enthalpie-Gleichgewicht aufweist. Dies gibt aber noch keine

Aussage über die Verdunstungsrate, dazu bedarf es des Wärme- oder Stoffüberganges (s.o.). Die Unterscheidung zwischen Aufheizphase und anschließender isothermer Phase ist bei Flüssigkeiten mit nur einer Substanz von Vorteil, da die isotherme Phase einfach analytisch berechenbar ist. Die Aufheizphase ist streng genommen nur numerisch lösbar, wenn es auch analytische Näherungslösungen gibt [Lef89].

2.3.6 Numerische Berechnung der Tropfenverdunstung

In [Lef89] sind die folgenden Gleichungen zur Berechnung der differentiellen Änderung von Tropfentemperatur und Tropfendurchmesser gegeben. Durch nähere Analyse kann gezeigt werden, dass sich diese Gleichungen auf das Filmmodell zurückführen lassen, wie es in Abschnitt 2.3.2 angesprochen wurde.

$$\frac{dT_{sf}}{dt} = \frac{\dot{m}_a \cdot \Delta h_v}{c_{p,Tr} \cdot m_{Tr}} \left(\frac{B_T}{B_M} - 1 \right) \quad (2.45)$$

$$\frac{d(d_{Tr})}{dt} = \frac{4 \cdot \lambda_{ga} \cdot \ln(1 + B_M)}{\rho_{Tr} \cdot c_{p,ga} \cdot d_{Tr}} \quad (2.46)$$

Dabei wird von einem ruhenden Tropfen ausgegangen, eine Umströmung des Tropfens ($Nu > 2$) wird vernachlässigt. Diese Annahme ist besonders für kleine Tropfen mit gutem Folgevermögen (Abschnitt 2.2.1) näherungsweise gerechtfertigt.

d^2 -Gesetz

Aus der konstanten Verdunstungstemperatur während der stationären Phase folgt eine konstante Massenstromdichte. Der verdunstende Massenstrom ist somit proportional zur Tropfenoberfläche. Wird der Massenstrom über die Tropfenoberfläche und die Zeit integriert, so ergibt sich das d^2 -Gesetz. Dieses besagt, dass die Oberfläche des Tropfens über der Zeit linear abnimmt [Lef89]. Die Konstante kann z.B. aus den Gleichungen der instationären Phase als Spezialfall für $B_T=B_M$ abgeleitet werden.

$$- \frac{d(d_{Tr}^2)}{dt} = const \quad (2.47)$$

2.3.7 Berücksichtigung der Dampfkonzentration der Umgebung

Häufig ist bereits eine gewisse Konzentration des verdunstenden Stoffes unterhalb der Sättigungskonzentration in der Umgebung vorhanden. Diese sollte Berücksichtigung finden, da der Konzentrationsgradient zwischen der Tropfenoberfläche zur Umgebung verringert wird und sich die Verdunstung somit verlangsamt. So existiert etwa bereits ein gewisser Wasserdampfgehalt im Abgas von Verbrennungsmotoren aufgrund der Freisetzung von Wasser bei der Verbrennung. In [Lef89] ist die Konzentration in der Umgebung allerdings noch nicht in der Massentransferzahl berücksichtigt.

In der Konzentrationsgrenzschicht eines verdunstenden Tropfens stellen sich Temperaturen ein, die zwischen der hohen Umgebungstemperatur und der niedrigen Temperatur der Tropfenoberfläche liegen. Sie können näherungsweise nach der 1/3-Regel [Lef89] berechnet werden. Alle Stoffwerte der Grenzschicht haben die Bezugstemperatur T_{ref} :

$$T_{ref} = T_{sf} + \frac{T_{\infty} - T_{sf}}{3} \quad (2.48)$$

Diese Bezugstemperaturen können in niedrigen Betriebspunkten die Siedetemperatur unterschreiten und können je nach Abgas- und AdBlue-Temperatur in der Anfangsphase der Tropfenerwärmung ein Unterschreiten der Sättigungstemperatur bei gegebener Wasserbeladung zur Folge haben. Tatsächlich wird unter diesen Bedingungen¹⁰ eine Rückkondensation von Wasser aus dem Abgas an den Tropfen beobachtet.

Im Folgenden wird beschrieben, wie der Wasserdampfgehalt des Abgases berücksichtigt wird. Die Komponenten aus der Definition von B_M (Gl. 2.41) werden ersetzt durch eine Gesamtmasse aus Dampf und Gas m_{ges} :

$$m_{ges} = m_a + m_g \quad (2.49)$$

Damit kann der Ausdruck $\ln(1 + B_M)$ aus Gl. 2.46 wie folgt umgeschrieben werden:

$$\ln(1 + B_M) = \ln\left(\frac{m_{ges}}{m_{ges} - m_{a,sf}}\right) \quad (2.50)$$

¹⁰In der eindimensionalen Simulation (Abschnitt 5.1), wenn hohe Wasserdampfkonzentrationen in der Umgebung angenommen werden.

Die oben bereits angesprochene Ableitung aus der Filmtheorie kann man sich hier zu Nutze machen. Für ein polares Koordinatensystem (Kugel) kann der übergehende Stoffstrom \dot{N} wie folgt aus dem Filmmodell [SW99] hergeleitet werden:

$$\dot{N} = -c \cdot D \cdot 4\pi R^2 \cdot \frac{dx_a/(1-x_a)}{dr} \quad (2.51)$$

Nach Separation der differentiellen Variablen, Integration über die (unbekannte) Filmdicke und Elimination der Filmdicke als charakteristisches Längenmaß durch Einsetzen des Stoffübergangskoeffizienten β mit d_{Tr} als charakteristischem Längenmaß ergibt sich:

$$\dot{N} \sim d_{Tr} \cdot \frac{\beta}{Sh} \cdot c \cdot \ln \left(\frac{1-x_{a,\infty}}{1-x_{a,sf}} \right) \quad (2.52)$$

Aufgrund der Annahme $Le = 1$ (Gl. 2.36) können die Stoffgrößen auch durch entsprechende Größen der Wärmeübertragung ersetzt werden. Betrachtet man obige Gleichung, so wird die Analogie zu Gl. 2.46 in Verbindung mit der Umformung in Gl. 2.50, sehr schnell deutlich¹¹. Daraus folgt, dass die Berücksichtigung des Dampfes der Umgebung den logarithmischen Ausdruck in Gl. 2.46 erweitert zu:

$$\ln(1+B_M) = \ln \left(\frac{m_{ges} - m_{a,\infty}}{m_{ges} - m_{a,sf}} \right) \quad (2.53)$$

Die modifizierte Massentransferzahl folgt nach einigen Umformungen zu:

$$B_M = \frac{m_{a,sf} - m_{a,\infty}}{m_{g,sf}} \quad (2.54)$$

Dieses Ergebnis wurde hier aus [Lef89] und dem Filmmodell in [SW99] abgeleitet und zeigt die Zusammenhänge mit der ursprünglichen Modellvorstellung auf. Die in [BMWD06] gefundene Definition der Massentransferzahl ist mit der hier abgeleiteten Definition identisch.

2.3.8 Einfluss der erzwungenen Konvektion bei der Verdunstung

In den Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 wurde bereits der Einfluss erzwungener Konvektion auf den Wärme- bzw. Stoffübergang vorgestellt. Aufgrund der Analogie

¹¹Man beachte nur, dass es sich in einem Fall um Stoffströme, im anderen Fall um Massenströme handelt.

(Abschnitt 2.3.3) muss eine entsprechende Korrelation nur einmal Berücksichtigung finden, um die Nu -Zahl bzw. die Sh -Zahl zu erhöhen. Die differentielle Durchmesseränderung kann durch eine differentielle Massenänderung ersetzt werden¹²:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d(d_{Tr})/2}{dt} \cdot \pi \cdot d_{Tr}^2 \cdot \rho_{Tr} \quad (2.55)$$

Mit obiger Beziehung kann Gl. 2.46 umgeformt werden zu:

$$\frac{dm \cdot c_{p,ga}}{dt} = 2 \cdot \pi \cdot d_{Tr} \cdot \lambda_{ga} \cdot \ln(1 + B_M) \quad (2.56)$$

Unter Einbeziehung von Gl. 2.26 und der Tatsache, dass in den bisherigen Beziehungen von einem ruhenden Tropfen ausgegangen wurde, ergibt sich:

$$\frac{dm \cdot c_{p,ga}}{dt} = 2 \cdot \alpha \cdot \pi \cdot d_{Tr}^2 \cdot \ln(1 + B_M) \cdot \frac{1}{Nu_0} \quad (2.57)$$

Dabei ist $Nu_0 = 2$ die Nu-Zahl bei zur Umgebung ruhendem Tropfen. Der Ausdruck enthält die Tropfenoberfläche und kann daher vereinfacht werden:

$$\frac{dm \cdot c_{p,ga}}{dt} = 2 \cdot \alpha \cdot A_{Tr} \cdot \ln(1 + B_M) \cdot \frac{1}{Nu_0} \quad (2.58)$$

Auf der linken Seite obiger Gleichung steht die zeitliche Änderung der um die Temperatur reduzierten Wärmezufuhr an die Umgebung, auf der rechten Seite steht die exakte, logarithmische Lösung der Wärme- oder Stofftransportgleichung¹³ (Abschnitt 2.3.7). Ersetzt man die differentielle Massenänderung wieder durch die differentielle Durchmesseränderung gemäß Gl. 2.55 und ersetzt die Wärmeleitfähigkeit wieder mit Hilfe von Gl. 2.26, so erhält man die folgende Beziehung:

$$\frac{d(d_{Tr})}{dt} = \frac{4 \cdot \lambda_{ga} \cdot \ln(1 + B_M)}{\rho_{Tr} \cdot c_{p,ga} \cdot d_{Tr}} \cdot \frac{Nu}{Nu_0} \quad (2.59)$$

Vergleicht man obige Gleichung mit Gl. 2.46, so erkennt man, dass sich die Gleichungen lediglich um den Korrekturfaktor nach Frössling (Gl. 2.27) unterscheiden. Dieser ist nach obigen Ausführungen sowohl für den Wärme- als auch für den Stoffübergang geeignet und bewirkt die Berücksichtigung der Konvektion.

¹²Eine differentielle Massenänderung entspricht der Tropfenoberfläche multipliziert mit der differentielle Schichtdicke $d(d_{Tr}/2)$ und der Dichte des Tropfens.

¹³Unter der getroffenen Annahme $Le = 1$ ist diese Gleichsetzung korrekt.

2.4 Verdunstung von Harnstoff-Wasser-Lösung

2.4.1 Modellvorstellung

Für die Auswahl eines geeigneten Modells sind Kenntnisse über die Vorgänge in der Harnstoff-Wasser-Lösung erforderlich. Kommt es in Folge der Aufkonzentration des Harnstoffs zu Fällung oder Kristallisation, dann kann der Stofftransport durch eine Feststoffkruste dramatisch limitiert werden. Der Wärmeübergang auf den Tropfen bleibt im Wesentlichen durch die Kruste unbeeinflusst. Gl. 2.30 kann um einen Faktor $\Phi < 1$ ergänzt werden, der die Limitierung durch Feststoffbildung berücksichtigt [Rei01]:

$$\dot{m}_a = \beta_c \cdot A_{Tr} \cdot \Phi \cdot (\rho_{a,sf} - \rho_{a,\infty}) = \beta_c \cdot \frac{A_{sf}}{R_a} \cdot \Phi \cdot \left(\frac{p_{a,sf}}{T_{sf}} - \frac{p_{a,\infty}}{T_\infty} \right) \quad (2.60)$$

Der Faktor Φ kann für einen Tropfen aus Harnstoff-Wasser-Lösung als Porosität der Feststoffkruste an der Tropfenoberfläche interpretiert werden. Es wird angenommen, dass die poröse Kruste von Lösung durchtränkt ist und letztere somit an der Oberfläche verdunsten kann. Somit ergibt sich als geeignetes Maß der Massenbruch $x_{g,L}$ aus Lösung in der Kruste zur Gesamtmasse von Feststoff und Lösung in der Kruste:

$$\Phi \approx x_{g,L} = \frac{m_{L,K}}{m_{K,ges}} \quad (2.61)$$

Diese Größe ist schwer zugänglich für theoretische oder experimentelle Untersuchungen. Die Struktur der Feststoffkruste hängt stark von der Umgebungstemperatur ab, da es auf den Grad der Übersättigung ankommt. Abbildung 2.2 zeigt beispielhaft die Struktur eines bei Raumtemperatur (20 °C) vollständig verdunsteten Tropfens. Deutlich erkennbar sind kristalline „Blüten“ an der Oberfläche, also Bereiche, an denen Krustenwachstum bereits stattgefunden hat, bevor die Feststoffkruste geschlossen war ($\Phi = 0$). Derartige Inhomogenitäten werden gefördert durch die Bevorzugung des Wachstums bereits vorhandener kristalliner Zonen gegenüber Bildung neuer Keime aus der Lösung (Abschnitt 2.4.2). Diese Inhomogenitäten verhindern die Bildung einer geschlossenen, stetig anwachsenden Feststoffkruste mit konstanter Porosität.

Weitere Unsicherheiten ergeben sich aus den Folgen der starken Limitierung der Verdunstung: Bei höheren Wärmeübergangsraten könnte beispielsweise die

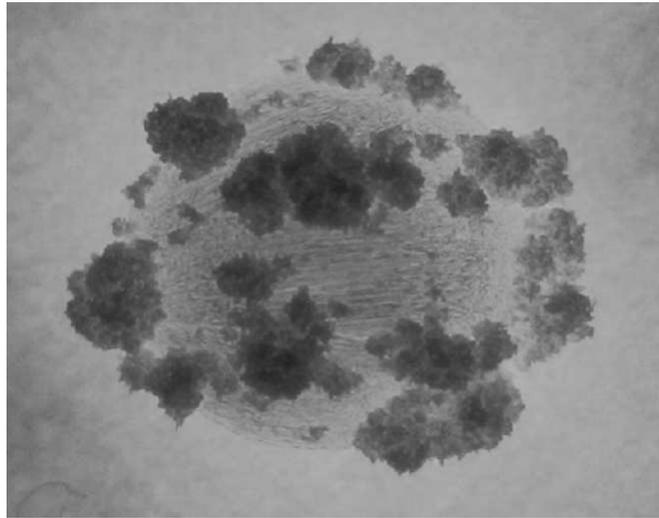


Abbildung 2.2: Bei 20 °C vollständig getrockneter AdBlue-Tropfen [Glü05].

Temperatur im Tropfen stark ansteigen bis zur Überschreitung der Siedelinie. In Feststoff eingeschlossene Restlösung könnte nicht entweichen. Der Druckanstieg könnte den Tropfen zum Bersten bringen. Derartige Vorgänge sind aus der Sprühtrocknung bekannt [Rei01].

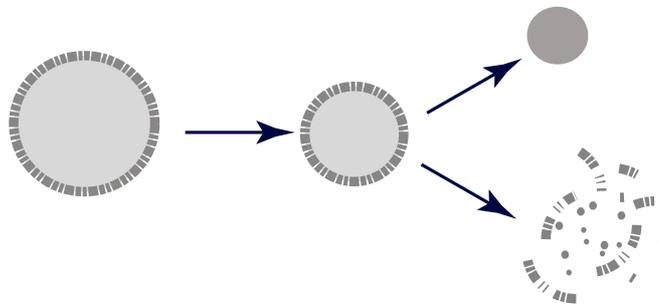


Abbildung 2.3: Modellvorstellung der Bildung einer porösen Kruste und der Möglichkeit des Berstens durch Druckanstieg.

Wesentlich einfacher würde sich der Sachverhalt darstellen, wenn der Tropfen während des gesamten Verdunstungsprozesses in Lösung bliebe. Für diesen Fall gilt: Das in Abschnitt 2.3 beschriebene Modell für einphasige Komponenten muss im Wesentlichen nur um die Abhängigkeit des Dampfdruckes der Lösung vom Konzentrationsverhältnis der Komponenten Wasser und Harnstoff in der Lösung erweitert werden, sofern sich die Zustandsänderungen der Harnstoff-Wasserlösung

bis zum vollständigen Wasserentzug durchgehend zwischen der Siede- und Schmelzkurve befinden. Die Aussage, ob diese Annahme gerechtfertigt ist, kann erst nach der Modellierung und Simulation getroffen werden. Dabei soll analog zum Wärmetransport auch beim Stofftransport das „Modell des ideal gerührten Behälters“ (well-mixed-model) angenommen werden. Das bedeutet, dass zu jedem Zeitpunkt des Verdunstungsvorganges ein homogenes Temperatur- und Konzentrationsprofil im Tropfen vorliegt. Die Berücksichtigung von Wärme- und Stofftransport im Tropfen führt nur zu unwesentlich verschiedenen Ergebnissen, wie bereits gezeigt wurde [BMD05].

Nach der oben beschriebenen Modellvorstellung liegt nach Abschluss der Wasserverdunstung nur noch die Stoffkomponente Harnstoff vor. Weitere physikalische Vorgänge des Harnstoffs sind in [SCH⁺05] gut beschrieben. Erst ab einer Temperatur von 133 °C beginnt der Harnstoff in technisch relevanten Mengenströmen zu verdunsten, die Sublimation unterhalb dieser Temperatur ist vernachlässigbar. Da gasförmiger Harnstoff bei Umgebungsdruck sehr instabil ist, geht die Verdunstung unmittelbar mit einer schnell einsetzenden Thermolyse einher. Dampfdruckkurven von Harnstoff sind aus der Literatur bekannt [FBDGP87] [GL67], weshalb eine einphasige Modellierung eines verdunstenden Harnstofftropfens gemäß den in Abschnitt 2.3 aufgeführten Wärme- und Stoffübergangsgesetzen durchgeführt werden kann (Abschnitt 2.4.7).

2.4.2 Kristallisation von Harnstoff-Wasser-Lösung

Wie oben bereits erwähnt, könnte durch Kristallisation der Stoffübergang behindert werden (Gl. 2.60). Daher sollen im Folgenden kurz die wesentlichen Mechanismen der Kristallisation angesprochen werden. Weiterhin folgt ein Überblick zum Wissen über die Harnstoffkristallisation im Hinblick auf die Zeitabhängigkeit der Vorgänge.

Grundlagen der Kristallisation

Liegt die Temperatur einer Lösung unterhalb der Schmelzkurve, so muss mit Kristallisation gerechnet werden. Die Kristalle können dabei die selbe oder eine von der Lösungsmatrix verschiedene Konzentration an Substanzen aufwei-

sen. Die Kristallisation lässt sich sequentiell in die Vorgänge Keimbildung und Keimwachstum einteilen. Prinzipiell unterscheidet man zwischen primärer und sekundärer Keimbildung [Kai98]: In der Lösung herrscht ein Gleichgewicht zwischen entstehenden und sich auflösenden Molekülclustern, deren Größe nach der Boltzmannverteilung streut. Ab einer kritischen Keimgröße, die mit zunehmender Übersättigung abnimmt, lösen sich Keime nicht mehr auf, diese primären Keime beginnen zu wachsen. Die sekundäre Kristallisation setzt die Entstehung der Keime aus bereits vorhandenen Kristallen voraus, die etwa durch Abrieb oder Bruch erzeugt wurden. Großtechnisch werden Kristalle in aller Regel mittels Impfung durch sekundäre Keime bei geringer Übersättigung der Lösung produziert, um über starkes Kristallwachstum ausschließlich große Kristalle zu erhalten und primäre Keimbildung weitgehend zu vermeiden. Weiterhin wird unterschieden zwischen homogener und heterogener Keimbildung. Heterogene Keime entstehen an Oberflächen von Fremdkörpern, welche die Keimbildung durch Herabsetzen der Grenzflächenenergie begünstigen. Die Keimbildungsrate lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$J = J_0 \cdot e^{\frac{-A_K}{kT}} \quad (2.62)$$

Hierbei sind J die Keimbildungsrate, J_0 eine Konstante, A_K die Aktivierungsenergie der Keimbildung und k die Boltzmann-Konstante. In Gl. 2.63 ist die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Keimbildung von der Unterkühlung ($T_s - T$) und der Schmelztemperatur T_s dargestellt. Dies gilt näherungsweise, abgesehen von weiteren Abhängigkeiten über die Temperaturabhängigkeit weiterer physikalischer Größen (Grenzflächenspannung, Viskosität, Schmelzwärme):

$$A_K \sim \frac{T_s^2}{T_s - T} \quad (2.63)$$

Obige Gleichungen [Mat69] verdeutlichen, dass bei geringfügigen Unterkühlungen (Übersättigungen) sehr hohe Aktivierungsenergien für die Keimbildung aufzuwenden sind und die Keimbildungsrate gegen null strebt. Weiterhin wird die extreme Abhängigkeit von der Temperatur der Lösung deutlich und damit die prinzipielle Schwierigkeit, Keimbildungsgeschwindigkeiten messbar und beherrschbar zu machen. Von den Stoffwerten weist die Grenzflächenspannung zwischen kristalliner und flüssiger Phase den größten Einfluss auf die Keimbildungsrate auf.

Wird die Schmelzkurve unterschritten, so muss nicht zwangsläufig sofort Kristallisation einsetzen. Das sog. metastabile Gebiet zeichnet sich dadurch aus, dass einerseits eine stabile Übersättigung erzielt werden kann, andererseits durch weitergehende Beeinflussung bereits Kristallisation ausgelöst wird. Mögliche Auslöser wären beispielsweise die Zugabe von Keimen (sekundäre Keimbildung), Fremdstoffoberflächen (heterogene Keimbildung) oder auch Eintrag von kinetischer Energie (Beeinflussung der Stoßhäufigkeit und somit der statistischen Clustergröße). Zum Kristallwachstum gibt es verschiedene Theorien, welcher Vorgang bei welchen Stoffsystemen der zeitlich limitierende Faktor ist. Prinzipiell kann dies die Diffusion des gelösten Stoffes im Solvent sein, aber auch die Adsorption an der Keimoberfläche oder der Einbau in die Gitterstruktur. Dem entsprechend sind wichtige physikalische Einflussgrößen die Grenzflächenenergie, der Diffusionskoeffizient und die Viskosität sowie molekulare Parameter. Es sei dazu auf entsprechende Grundlagenliteratur verwiesen [Mat69].

Kristallisation von Harnstoff aus wässriger Lösung

Bei der Kristallisation von Harnstoff aus Wasser wird reiner Harnstoff kristallin abgeschieden, da Harnstoff keine Hydrate bildet [Gme71]. Das Kristallwachstum ist stark anisotrop, wodurch nadelförmige Kristalle von Harnstoff entstehen [LLMLJ77]. In einer älteren Literaturquelle [Gop43] wurde die temperaturbezogene Untergrenze des metastabilen Bereiches für Harnstoff-Wasserlösung zu 11 °C bis 14 °C unterhalb der Sättigungstemperaturen ermittelt, wobei dieses metastabile Temperaturfenster mit zunehmender Temperatur und Harnstoffkonzentration abnimmt. Die Abkühlrate betrug, entsprechend damaliger Möglichkeiten recht ungenau beziffert, etwa 1 °C pro 5–10 min. Wurden diese Versuche noch mittels visueller Beobachtung eventuell einsetzender Keimbildung durchgeführt, kam später die Verwendung von Dilatometern (Messung der Volumenausdehnung) und deutlich genauerer Temperaturregelungs- und Messverfahren. Bei einer Abkühlrate von 0,4 °C/min ist eine stabile Übersättigung bis 1,6 °C unterhalb der Schmelzkurve möglich [LSL76]. Andererseits werden ebenfalls in [SHL70] für Temperaturen knapp oberhalb Raumtemperatur Übersättigungsintervalle bis zu 4,7 °C angegeben. Offen bleibt dabei, ob unterschiedliche Abkühlraten für die unterschiedlichen Werte verantwortlich sind. Erst in neuester Zeit

kommt die ATR/FT-IR-Messtechnik zur Eingrenzung des metastabilen Bereiches der Übersättigung zum Einsatz [GR04]. Demnach seien je nach Konzentration metastabile Übersättigungen von 1,05–1,18 oder Unterschreitungen der Schmelzkurve von 3–12 °C möglich. Dabei wird eine relativ geringe Abhängigkeit von der Abkühlrate beobachtet.

Zur Kinetik der Keimbildung des Stoffsystems Harnstoff-Wasser existieren relativ wenige Veröffentlichungen, da Harnstoffkristalle häufig aus alkoholischen Lösungen gewonnen werden. In [LLMLJ77] wird eine Methode zur indirekten Ermittlung der Keimbildungsrate von Harnstoff aus einer wässrigen Lösung vorgestellt. In einem kontinuierlichen Kristallisator mit definiertem, konstanten Zu- und Ablauf existieren aufgrund der statistisch verteilten Verweilzeit ebenso statistisch verteilte Kristallgrößen. Über die Verweilzeitverteilung wird auf die Keimbildungsrate zurückgeschlossen, was allerdings umstritten ist [Kei78]. Dem Beginn der Kristallisation geht eine etwa 10 Minuten anhaltende metastabile Übersättigungszeit voraus. Aufgrund der fehlenden Kenntnis der Übersättigung, die generell schwierig zu bestimmen ist, beinhaltet dieser Wert keine Aussage. Weiterhin existiert eine numerische Modellrechnung zur Ermittlung thermodynamischer Größen der Kristallisation von Harnstoff in Wasser [PG05]. Es werden u.a. Aktivierungsenergien für einzelne Teilschritte auf molekularer Ebene berechnet. Da eine Einordnung dieser einzelnen Schritte in den gesamten Ablauf der Keimbildung nicht durchgeführt werden kann, ist auch hier keine makroskopische Keimbildungskinetik ableitbar.

Kristallisation von Harnstoff aus alkoholischer Lösung

Zur Kinetik der Keimbildung von Harnstoff in Alkoholgemischen und Alkohol-Wasser-Gemischen sind einige Arbeiten verfügbar, etwa [LSL76] und [SHL70]. Eine Übertragung auf Wasser als Lösungsmittel ist problematisch, da bei unterschiedlicher Polarität, ausgedrückt durch die Dielektrische Konstante [SHL70], prinzipiell unterschiedliche (zu überwindende) Bindungskräfte zwischen den gelösten Substanzen existieren können. In [LSL76] sind Daten von Alkoholgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung gegeben. Zwischen eher polaren Lösungen (kurze Alkohole und Wasser) und langen Alkoholen (etwa Propanol) bestehen markante Unterschiede in der Grenzflächenspannung zur festen Phase. Dass eine

Extrapolation der Daten auf reines Wasser als Lösungsmittel nicht möglich ist, erkennt man an völlig un stetigen Funktionsverläufen der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Wasserkonzentration. Zudem wären für Wasser diverse Zusammenhänge nicht mehr gültig, etwa ein aufgeführter Zusammenhang zwischen Lösungswärme (Abschnitt 2.4.4) und Grenzflächenspannung.

Die Wachstumsraten von Harnstoffkristallen in Alkoholen sind näherungsweise linear proportional zum Grad der Übersättigung. Bei höheren Übersättigungsgraden ($c/c_s = 1, 1-2, 0$) werden Konzentrationsabnahmen an Harnstoff in der Schmelze von 10^{-2} – 10^{-3} $1/min$ gemessen [LSL76]. Dies gilt in technischen Kristallisationsverfahren als relativ schnell, wäre aber im Hinblick auf die Verdunstung von Harnstofftropfen im Abgas ein äußerst langsamer Vorgang.

Amorphe Erstarrung von Harnstoffschmelze

Vom Autor der vorliegenden Arbeit wurde beobachtet, dass bei reinem Harnstoff, im flüssigen Zustand knapp oberhalb der Schmelztemperatur auf einem Löffel gehalten, nach einer gewissen Abkühlzeit ein augenscheinlich schockartiges Erstarren zu einer amorphen, glasartigen Masse aus festem Harnstoff eintreten kann. Da bei diesem Einstoffsystem keine Transportprozesse erforderlich sind, ist der Vorgang sehr schnell und erlaubt keine Entstehung einer kristallinen Fernordnung. Hohe Harnstoffkonzentrationen werden im fortgeschrittenen Verlauf der Verdunstung im Abgasrohr ebenfalls erreicht. Die oben beschriebenen, sehr langsamen Kristallisationsvorgänge verdünnter Lösungen dürfen daher nicht zu der Schlussfolgerung führen, dass Erstarrung im Bereich weniger Millisekunden nicht stattfinden könne.

Fazit

Die Kristallisationskinetik von Harnstoff wurde in Wasser nicht so intensiv untersucht wie in Alkoholen. Eine quantitative Übertragung der Aussagen auf Wasser als Lösungsmittel ist nicht möglich, da sich entscheidende physikalische Mechanismen verändern können. Zudem sind bei Verfahren zur Herstellung von Kristallen nur sehr geringe Übersättigungen von Interesse (große Kristalle, wenig Keime), womit Aussagen für höhere Übersättigungsgrade fehlen. Die Keimbildungsrate ist

extrem vom Grad der Übersättigung abhängig und daher schwer greifbar, auch in gut erforschten Stoffsystemen. Weiterhin kann die hohe Dynamik eines schnell verdunstenden Tropfens die Statistik der Zusammenstöße von Molekülen und Clustern stark zugunsten der Keimbildung verändern. Konzentrationsgradienten, wenn auch für die Verdunstungszeit unerheblich (Abschnitt 2.4.1), könnten zu lokalen Kristallbildungen führen, die wiederum unter Anbetracht der hohen Dynamik sekundäre Keime abscheiden und sekundäre Kristallisation bewirken. Bei weit fortgeschrittener Verdunstung wäre zudem die spontane Ausbildung amorpher Strukturen denkbar. Somit ist es in diesem Rahmen nicht sinnvoll, durch theoretische Überlegungen zu Aussagen über den Einfluss der Erstarrung auf die Phasenübergänge zu schließen.

Im Wesentlichen beschränkt sich der Einfluss der Kristallisation auf die Tropfenverdunstung auf die Limitierung des Stoffüberganges verdunstenden Wassers an die Gasphase. Da sich aus den obigen Ausführungen keine quantitativen Aussagen über eventuell auftretende Feststoffbildung am Tropfen ableiten lassen, soll im Rahmen eindimensionaler Simulationen (Abschnitt 6.2.3) der Einfluss von Feststoffbildung auf den zeitlichen Verlauf der Verdunstung bewertet werden, indem der Parameter Φ (Gl. 2.60) in weiten Grenzen variiert wird, sobald die Simulation ein Unterschreiten der Schmelztemperatur der Lösung registriert.

2.4.3 Dampfdruckerniedrigung

Der Dampfdruck der Harnstoff-Wasser-Lösung $p_{0,HWL}$ kann mit dem Raoult'schen Gesetz (Gl. 2.64) [MKS05] in Abhängigkeit von Molanteil und Dampfdruck von Wasser $p_{0,W}$ berechnet werden, wie nachfolgende Vergleiche mit Literaturdaten beweisen. Der Beitrag des Dampfdruckes von Harnstoff zum Dampfdruck der Lösung kann vernachlässigt werden, da der Dampfdruck von Harnstoff im relevanten Temperaturbereich bis 133 °C sehr gering ist (Abschnitt 2.4.7).

$$p_{0,HWL} = x_W \cdot p_{0,W} \quad (2.64)$$

Für niedrigere Konzentrationen an Harnstoff tendiert der Dampfdruck des Gemisches gegen den Dampfdruck von reinem Wasser. Die Gültigkeit bei hohen Konzentrationen wird in den Abbildungen 2.4 und 2.5 anhand einiger Punkte

aus der Literatur belegt. Da bei Temperaturen oberhalb von 100 °C keine genauen Daten auf der Siedelinie vorliegen, wird für diesen Bereich in Abbildung 2.5 ein Vergleich bei konstant 80 Gew.-% Harnstoff dargestellt.

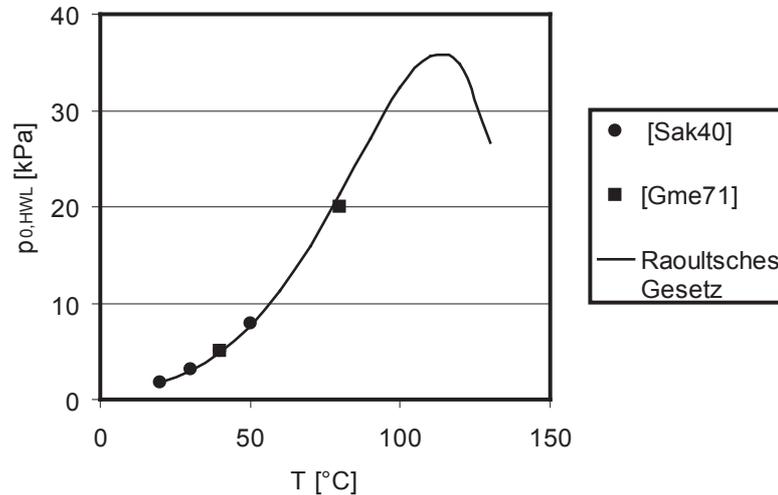


Abbildung 2.4: Vergleich des Raoult'schen Gesetzes mit Literaturdaten auf der Siedelinie.

2.4.4 Lösungswärme

Verdünt man Harnstoffpulver in Wasser, so erfährt die Lösung aufgrund der negativen Schmelzwärme eine spürbare Abkühlung. In [KS03] ist eine Gleichung zur Berechnung der Lösungswärme bei 25 °C in Abhängigkeit der Molalität gegeben. Bei Umrechnung zeigt sich, dass die Lösungswärme in guter Näherung proportional zur gelösten Harnstoffmenge ist, aber nicht von der Menge des Lösungsmittels (Wasser) abhängt (Abbildung 2.6). Entscheidend ist der Übergang von der festen in die flüssige Phase (oder umgekehrt), es braucht also nicht zwischen einem konzentrationsabhängigen Lösungsprozess und einem temperaturabhängigen Schmelzvorgang unterschieden zu werden. Somit ergibt sich keine Lösungswärme durch Aufkonzentration des Harnstoffs bei Verdunstung des Wassers, solange keine Kristallisation oder Fällung auftreten. Die Gültigkeit dieser Aussagen wird belegt im Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt reinen Harnstoffs (241,85 kJ/kg; [BRB61]).

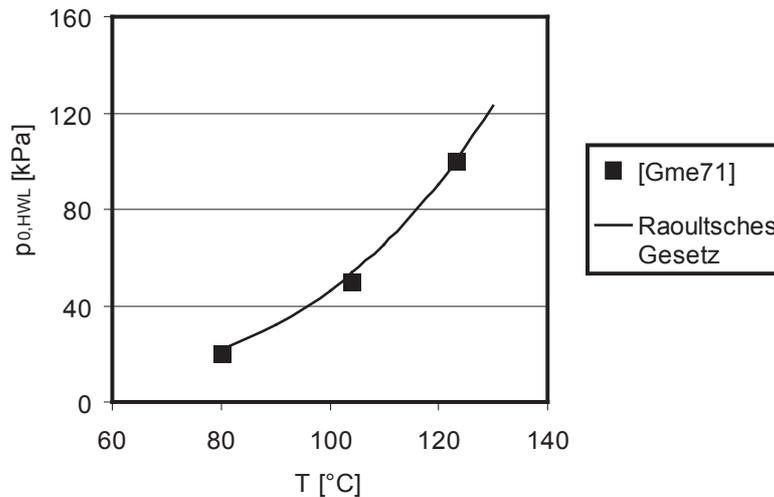


Abbildung 2.5: Vergleich des Raoult'schen Gesetzes mit Literaturdaten für 80 Gew.-% Harnstoff.

2.4.5 Weitere Stoffdaten

Die Wärmekapazität der Lösung ist sowohl von der Konzentration an Harnstoff als auch von der Temperatur abhängig. Vereinfacht kann in guter Näherung eine Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit erfolgen und ein linearer Zusammenhang mit der Konzentration angenommen werden (Abbildung 2.7).

Die Dichte der Harnstoff-Wasser-Lösung ist ebenfalls konzentrations- und temperaturabhängig. In [JNHG65] sind Dichten bis zu einer Konzentration von 80 % und bis 90 °C tabellarisch aufgeführt. Daraus konnte die folgende Gleichung abgeleitet werden, mit deren Hilfe sich die Dichte der Lösung ρ_{HWL} mit einem Fehler von weniger als 2% im relevanten Bereich berechnen lässt:

$$\frac{\rho_{HWL}}{\text{kg/m}^3} = 998 + 280 \cdot x_{g,H} - 0,5 \cdot \frac{T}{K} + 146,5 \quad (2.65)$$

Die Verdampfungsenthalpie von Wasser ist in [Kur94] für Werte auf der Siedelinie tabelliert. Diese Werte können in der Berechnung verwendet werden, obwohl der Prozess nicht auf der Siedelinie stattfindet, sondern bei Umgebungsdruck. Einflüsse durch den höheren Umgebungsdruck beeinflussen die Werte nicht. Dies ist nachweisbar über die folgende Überlegung: Eine gegebene Menge Wasser bei Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck werde über zwei verschiedene Pro-

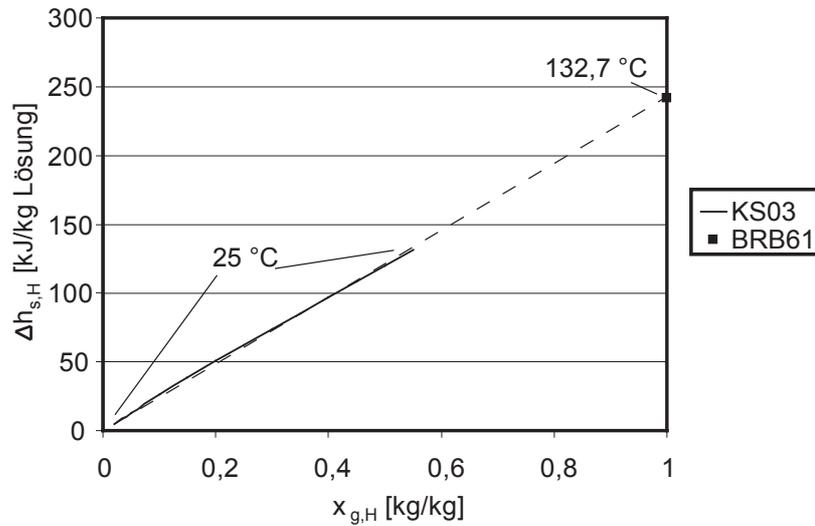


Abbildung 2.6: Lösungswärme von Harnstoff in Wasser.

zesse in die Gasphase der Umgebung in Form von Luftfeuchtigkeit überführt. Der eine Weg führe über die Verdunstung, welche sich automatisch einstellt, um den Gleichgewichtszustand zu erzielen. Der zweite Weg führe über die Teilschritte Erhitzung auf den flüssig gesättigten Zustand, Verdampfung und Rückkühlung in der Gasphase auf Umgebungstemperatur. Bei Nachrechnung einiger Beispiele im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 100 °C zeigt sich, dass die bei der Verdunstung aufzuwendende Verdampfungsenthalpie gegenüber der Verdampfungsenthalpie bei Umgebungsdruck um jenen Betrag erhöht ist, der auf dem alternativen Prozessweg durch unterschiedliche Wärmekapazitäten der Phasen bei Erwärmen und Rückkühlung entsteht.

Für eine numerische Modellierung der Vorgänge gemäß den im vorliegenden Kapitel dargelegten Grundlagen sind noch weitere Stoffdaten erforderlich. Stoffdaten einzelner Komponenten des Abgases (Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität) werden aus [Kur94] entnommen und als Funktion der Temperatur gefittet. Die Stoffwerte des Gemisches werden entsprechend der molaren Anteile am Gemisch gewichtet, es wird also von einer idealen Mischung ausgegangen. Die Verbrennungsabgase von Dieselmotoren enthalten Wasserdampf und Kohlendioxid als Produkte der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe. Der Wasserdampfgehalt ist ebenso wie andere Bestandteile des Abgases stark vom Motor und vom

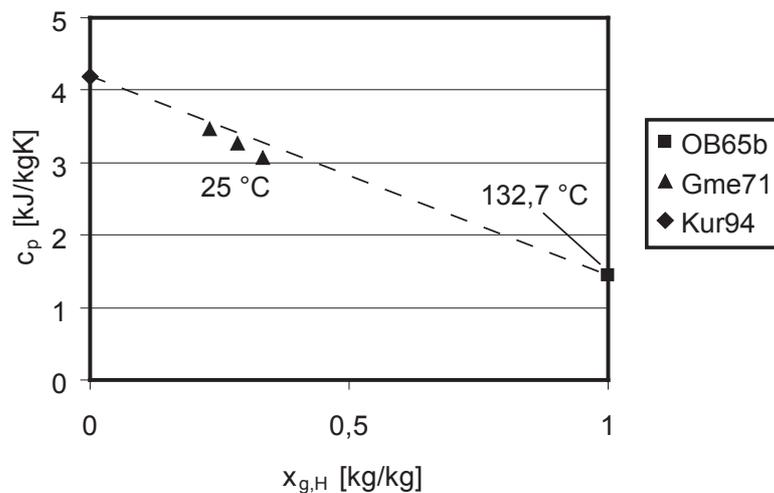


Abbildung 2.7: Wärmekapazität der Harnstoff-Wasser-Lösung.

Lastfall abhängig. Angegebene Werte schwanken stark, z.B. von 4,2% [Kin98] bis 9% [MSSO04]. In dieser Arbeit wird pauschal von 5% Wasserdampf ausgegangen, entscheidend ist aufgrund der Unsicherheiten der geringe Einfluss des tatsächlichen Wasserdampfgehaltes auf die physikalischen Vorgänge, wie in 6.2.2 nachgewiesen werden wird. Weiterhin wird angenommen, dass ein äquimolares Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlendioxid besteht. Dies trifft aufgrund der Struktur längerer Kohlenwasserstoffketten näherungsweise zu, kleine Abweichungen haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Stoffwerte. Weiterhin enthält das in den Simulationen zu betrachtende Modellabgas Stickstoff und den verbliebenen Rest an Sauerstoff.

2.4.6 Strahlungseinfluss

Um abzuschätzen, welchen Einfluss Wärmestrahlung von Oberflächen der den Tropfen umgebenden Bauteile (Rohr, Mischelemente) im Vergleich zur Konvektion maximal ausüben kann, sollen im Folgenden die jeweils Strahlung am meisten begünstigenden Bedingungen angenommen werden: Der größte Strahlungseinfluss ist zu verzeichnen, wenn das Abgasrohr die Temperatur des Abgases besitzt. Dies wäre etwa der Fall, wenn zur Reduzierung der Wärmeverluste, um die Kataly-

satortemperatur zu erhöhen, eine Isolierung der Rohrwand vorhanden wäre. Obwohl metallische Oberflächen eher kleine Emissionsgrade aufweisen (tabelliert in [BS04]), kann im Laufe des Betriebes von einer Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit ausgegangen werden, insbesondere entsteht bei nicht völlig rußfreien Abgasen ein Rußbelag. Dieser kann, um den maximalen Strahlungseinfluss zu ermitteln, näherungsweise als „schwarzer Strahler“ (Emissionskoeffizient $\varepsilon = 1$) angenommen werden. Deshalb und aufgrund der geschlossenen Bauweise der Einmischzone kann von einem „adiabaten und isothermen Hohlraum“ gesprochen werden [BS04]. Die oben genannten Eigenschaften bewirken, dass Betrag und Richtung der Strahlung über den Rohrquerschnitt näherungsweise gleich verteilt sind, entsprechend der quantenmechanischen Vorstellung eines sich im Gleichgewicht befindlichen Photonengases [BS04].

Im Falle eines relevanten Strahlungseinflusses wäre ein zusätzlicher Quellterm für den Wärmeübergang an die Tropfen zu berücksichtigen. Gl. 2.45 würde wie folgt ergänzt:

$$\frac{dT_{sf}}{dt} = \frac{\dot{m}_a \cdot \Delta h_v}{c_{p,Tr} \cdot m_{Tr}} \left(\frac{B_T}{B_M} - 1 \right) + \frac{\dot{Q}_{Strahlung}}{c_{p,Tr} \cdot m_{Tr}} \quad (2.66)$$

Abgestrahlte Wärmeleistung

Die Abstrahlleistung M eines schwarzen Strahlers entspricht der Stefan-Boltzmann-Konstante σ multipliziert mit der 4. Potenz der Absoluttemperatur:

$$M = \sigma \cdot T^4 \quad (2.67)$$

Für drei ausgewählte Betriebspunkte ist in Tabelle 2.3 die flächenbezogene Abstrahlleistung tabelliert.

Tabelle 2.3: Maximale Abstrahlleistung der Rohrwand bei gegebenen Temperaturen.

Wandtemperatur [°C]	Abgestrahlte Wärme [$kW/m^2 \cdot K$]
250	4,24
325	7,25
450	15,49

Wie viel Wärmeleistung nun vom Tropfen tatsächlich aufgenommen wird, hängt von dessen Absorptionsgrad ab. Gemäß des Lambert Beerschen Gesetzes ist die Abschwächung der Ausgangsintensität der Strahlung I_0 auf die Intensität I durch Absorption eine Funktion des Absorptionskoeffizienten α , der auf das Volumen bezogenen Konzentration x_v und der Schichtdicke δ [Sch94]:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x_v \cdot \delta} \quad (2.68)$$

Da der Absorptionskoeffizient stark wellenlängenabhängig ist, wird auch die abgestrahlte Wärmeleistung in Abhängigkeit der Wellenlänge benötigt. Eine einfache Lösung bietet die sog. Bruchteilfunktion [SH72] [ETH06], wobei jeweils die integrale Abstrahlleistung bis zu einer beliebig wählbaren maximalen Wellenlänge berechnet wird. Bei Bildung von differentiellen Wellenlängenintervallen ergibt sich für jede Temperatur eine Glockenkurve als Funktion der Abstrahlleistung über der Wellenlänge. Durch Multiplikation differentieller Abstrahlleistungen eines Wellenlängenintervalls mit dem gemittelten Absorptionsgrad des Wellenlängenintervalls erhält man die tatsächlich absorbierte Leistung. Beim kugelförmigen Tropfen ist der Absorptionsgrad durch Integration über Hohlzylinder differentieller Wandstärke zu ermitteln, so geschehen in Gl. 2.69.

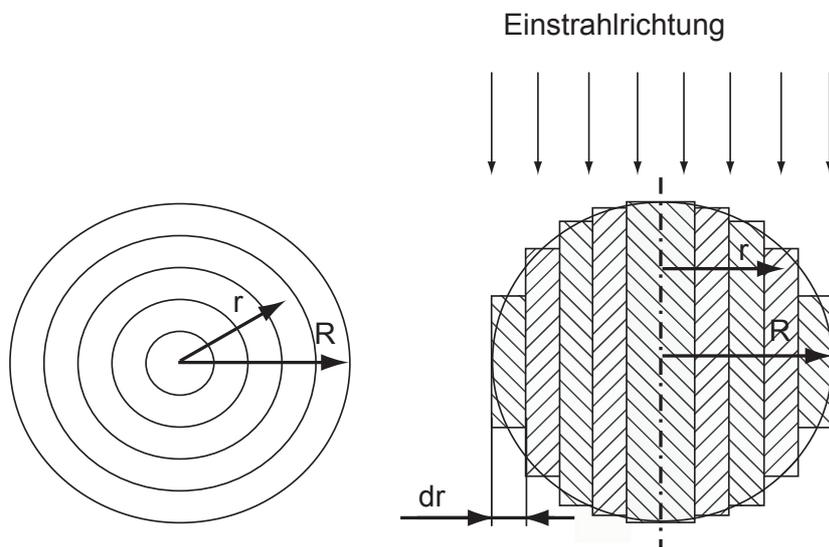


Abbildung 2.8: Integration über differentielle Hohlzylinder bei Kugelform.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{\pi \cdot R^2} \int_0^R e^{-\alpha \cdot x_v \cdot 2 \cdot \sqrt{R^2 - r^2}} \cdot 2\pi r dr \quad (2.69)$$

Dabei sind R der Tropfenradius und r der Radius als Laufvariable. Weiterhin besagt das Kirchhoffsche Gesetz, dass der absorbierende Körper (der Tropfen) selbst ebenfalls Wärmestrahlung emittiert [BS04]. Der Emissionsgrad entspricht dabei dem Absorptionsgrad, die abgestrahlte Leistung ist nach Gl. 2.67 bzw. wellenlängenabhängig mit Hilfe der Bruchteilfunktion zu ermitteln. Dieser Betrag ist somit bei der Berechnung der Netto-Strahlungs-Wärmequelle in Gl. 2.66 in Abzug zu bringen.

Gegebene Daten

Es werden wellenlängenabhängige Absorptionsgrade für verschiedene Konzentrationen an Harnstoff in der Lösung benötigt. In [LaT64] sind die Absorptionsgrade von Wasser für zwei Schichtdicken, 50 μm und 10 μm , gegeben. Bei der Fa. Perkin Elmer LAS (Germany) GmbH wurde zudem die wellenlängenabhängige Transmission einer 5 μm dicken Schicht einer Harnstoff-Wasser-Lösung mit 50 Gew% Harnstoff vermessen. Alle weiteren Daten müssen rechnerisch aus diesen Quellen ermittelt werden.

Berechnung der Absorption aus der Transmission

Die Summe der Intensitäten aus absorbierter, transmittierter und reflektierter Strahlung entspricht der von äußeren Quellen auf den Tropfen eingestrahlten Leistung. Bevor die Transmission in Absorption umgerechnet werden kann, stellt sich noch die Frage, inwiefern die schwer zugängliche Reflexion als weitere Unbekannte eine Rolle spielt. Bei Wasser ist die Reflexion nahezu vernachlässigbar, da, wie aus [LaT64] hervorgeht, bei hohen Schichtdicken von mindestens 50 μm fast die gesamte Strahlung im Bereich des Infrarot absorbiert wird. Zu kleineren Wellenlängen hin dominiert zunehmend die Transmission (Wasser ist durchsichtig). Reflexion spielt für Wasser somit nahezu keine Rolle. Für die Harnstoff-Wasser-Lösung gilt, dass eine Aussage über die Intensität der Reflexion mit zunehmendem Harnstoffanteil erschwert wird, daher ist die nach Gl. 2.71 berechnete Absorption als eine Obergrenze (maximale Absorption) zu betrachten. Indizien für die geringe Bedeutung der Reflexion auch bei HWL liefert Abbildung 2.10 als Ergebnis

eben dieser Annahmen: Zu erkennen sind einerseits eine hohe Vergleichbarkeit der Lösung mit reinem Wasser, andererseits die Identifizierung charakteristischer Infrarotspektren von Harnstoff (nähere Ausführungen s.u.). Unter Berücksichtigung des genannten Kenntnisstandes kann der maximal mögliche Absorptionsgrad mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$A = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (2.70)$$

Somit ergibt sich für die Absorption:

$$A = 1 - e^{-\alpha \cdot x_v \cdot \delta} \quad (2.71)$$

Umrechnung auf beliebige Schichtdicken

Da Gl. 2.71 nur α als unbekannte Größe enthält, können aus den genannten Quellen für jede aufgeführte Wellenlänge die Absorptionskoeffizienten für Wasser bzw. einer Harnstoff-Wasser-Lösung mit 50 Gew% Harnstoffgehalt ermittelt werden. Folglich kann die Absorption für beliebige Schichtdicken berechnet werden. In (Abbildung 2.9) ist ein Vergleich der Absorptionsgrade von 5 μm Filmen an Wasser, bzw. Harnstoff-Wasser-Lösung (50 Gew%) dargestellt.

Umrechnung auf verschiedene Konzentrationen an Harnstoff

Da die Quelle der Infrarot-Absorption von Wasser [LaT64] nur bis ca. 11 μm Daten zur Verfügung stellt, ist erwähnenswert, dass der imaginäre Brechungsindex von Wasser oberhalb von 10 μm stark ansteigt [Hau96] und auch im gesamten Bereich des fernen Infrarot (bis 100 μm) große Werte beibehält. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund der engen physikalischen Korrelation imaginärer Brechungsindizes mit Absorptionsgraden [BS04] bei größeren Wellenlängen selbst bei kleinen Wassertropfen (z.B. wie hier 5 μm) die Absorption gegen eins strebt. Der Absorptionsgrad der Harnstoff-Wasser-Lösung steigt oberhalb von 10 μm ebenfalls an. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Wassereinfluss zurückzuführen, da sich die Banden von Harnstoff und Wasser zumindest qualitativ additiv überlagern: In [LRB00] ist ein FTIR-Spektrum von Harnstoff über einem Wellenzahlbereich von 1000 bis 3700 gegeben. Während in Abbildung 2.9 deutlich die Ähnlichkeit beider Kurven (Wasser und Lösung)

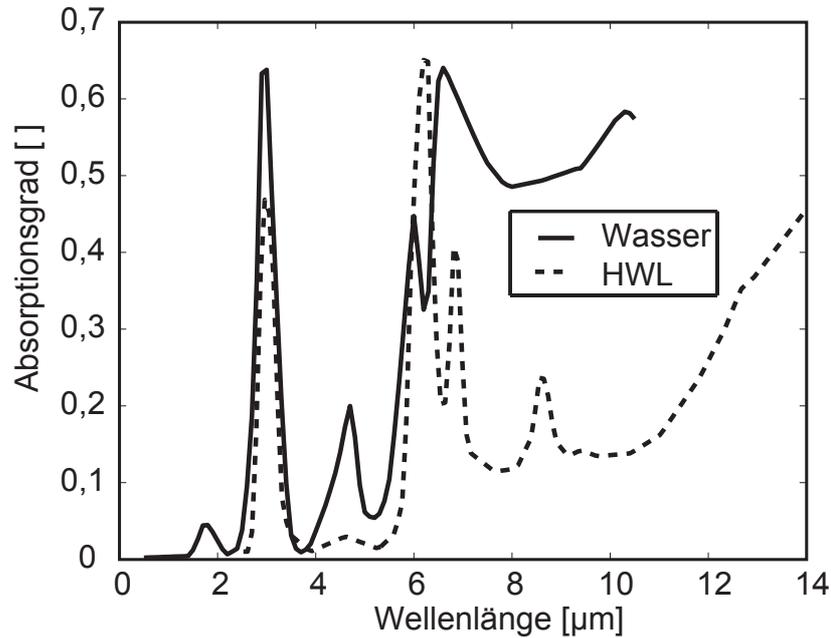


Abbildung 2.9: Wasser und Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL)(50:50) bei 5 μm Schichtdicke.

erkennbar ist, können umgekehrt im Vergleich mit [LRB00] (reiner Harnstoff) die Absorptionsbanden des Harnstoffs eindeutig zugeordnet werden (Abbildung 2.10). Dies bedeutet, dass zumindest im betrachteten Wellenlängenbereich keine zusätzlichen Effekte durch die molekulare Wechselwirkung beider Substanzen auszumachen sind. Daher wird abschließend angenommen, dass der Wassereinfluss auch in der Lösung zu einem Anstieg auf hohe Absorptionsgrade bei Wellenlängen $> 14 \mu\text{m}$ führt. Diese Überlegungen sind wichtig, da je nach Abgas-temperatur bis zu 18% der Abstrahlleistung Wellenlängen $> 14 \mu\text{m}$ zuzuordnen ist [SH72]. Da nur zwei Mischungen mit quantitativer Aussagekraft vorliegen (Wasser und Lösung mit 50 Gew% Harnstoff), muss eine einfache Beziehung zur Berechnung von Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit der Harnstoffkonzentration gefunden werden. Durchdringt ein Strahl mehrere Schichten verschiedener Materialien, so kann die Gesamtabsorption über die Summe der Produkte aus Absorptionskoeffizient und Schichtdicke der einzelnen Lagen berechnet werden [Str04]. Dem entspricht als Ansatz für ein Gemisch die Summe der Produkte aus Absorptionskoeffizient und Volumenanteil der einzelnen Lagen, multipliziert

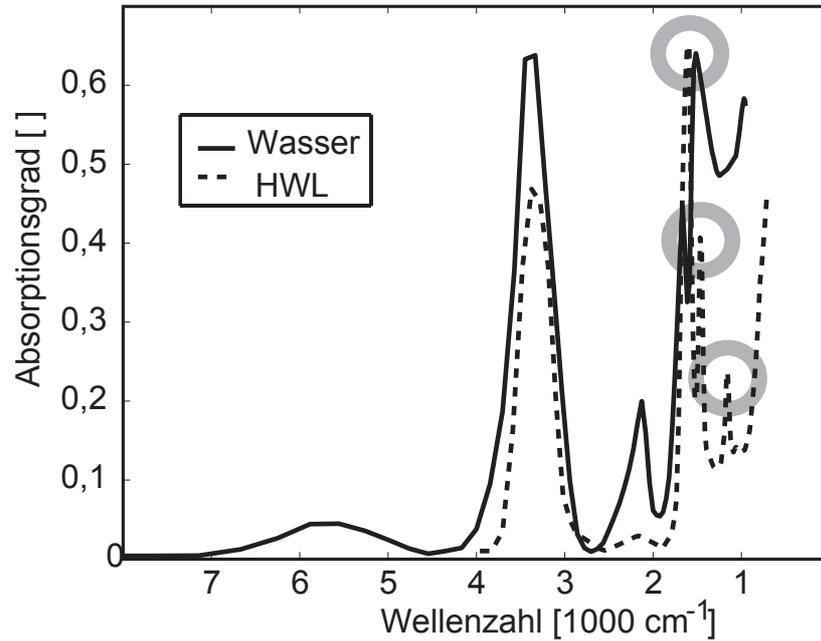


Abbildung 2.10: Dargestellt: Wasser und Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL)(50 Gew%) bei 5 μm Schichtdicke, die drei markierten Peaks sind charakteristisch für reinen Harnstoff [LRB00].

mit der gemeinsamen Schichtdicke. Letzterer Ansatz ist aber nur gültig, wenn die einzelnen Komponenten sich nicht optisch gegenseitig beeinflussen. Die oben bereits festgestellte additive Überlagerung der Absorptionsbanden erleichtert die Begründung einer solchen linearen Gesetzmäßigkeit.

$$A = 1 - e^{-(\alpha_W \cdot x_{v,W} + \alpha_{HWL} \cdot x_{v,HWL}) \cdot \delta} \quad (2.72)$$

Die Volumenanteile der Harnstoff-Wasser-Lösung mit 50 Gew% Harnstoff in einer beliebig verdünnten Lösung errechnen sich gemäß der folgenden Gleichungen.

$$x_{g,HWL} = 2 \cdot x_{g,H} \quad (2.73)$$

$$x_{v,HWL} = \frac{x_{g,HWL} / \rho_{HWL}}{\frac{x_{g,HWL}}{\rho_{HWL}} + \frac{1 - x_{g,HWL}}{\rho_W}} \quad (2.74)$$

Die Dichte der 50 Gew%-Lösung beträgt etwa $\rho_{HWL} = 1140 \text{ kg/m}^3$.

$$x_{v,W} = 1 - x_{v,HWL} \quad (2.75)$$

Für massenbezogene Harnstoffkonzentrationen größer als 0,5 wird der Volumenanteil der Lösung mathematisch größer als 1 und der Volumenanteil des Wassers wird negativ. Das ist physikalisch nicht möglich, aber dennoch mathematisch sinnvoll. Es bedeutet, dass die Konzentration an Harnstoff jene der Referenzlösung übersteigt und nicht mehr zwischen Wasser und Lösung interpoliert, sondern in Richtung noch höherer Harnstoffkonzentrationen extrapoliert wird. Es muss deutlich darauf hingewiesen werden, dass es sich lediglich um eine Näherungslösung handeln kann, da für höhere Harnstoffkonzentrationen keine quantitativen Daten vorliegen und keine quantitative Additivität der Absorption beider Referenzgemische nachgewiesen ist.

Übertragung auf das SCR-Verfahren

Unter Berücksichtigung der Bruchteilfunktion des schwarzen Strahlers, der Integration über das Kugelvolumen, des Kirchhoffschen Gesetzes und der soeben abgeleiteten Näherungslösung für verschiedene Lösungszusammensetzungen kann die Netto-Energieaufnahme der Tropfen durch Wärmestrahlung näherungsweise berechnet werden. Im Folgenden dargestellt ist das Verhältnis von Wärmeübergang durch Strahlung bezogen auf konvektiven Wärmeübergang (entsprechend Gl. 2.25) in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser und drei Betriebstemperaturen. Für den konvektiven Wärmeübergang wird $Nu = 2$ angenommen. Weitere Annahmen sind eine Harnstoffkonzentration von 33 Gew% (AdBlue) sowie eine betriebspunktunabhängige Tropfentemperatur von 70 °C.

Aus Abbildung 2.11 wird ersichtlich, dass sich das Verhältnis von strahlungsbedingtem zu konvektivem Wärmeeintrag nahezu linear über dem Tropfendurchmesser verhält. Dies lässt sich wie folgt begründen: Bei der Konvektion entsteht durch den quadratischen Einfluss des Durchmessers bei der Tropfenoberfläche und dem reziprog linearen Einfluss des Durchmessers im Wärmeübergangskoeffizienten insgesamt eine lineare Zunahme des Wärmeüberganges mit dem Durchmesser. Der Energieeintrag durch Wärmestrahlung verhält sich direkt proportional zur bestrahlten Tropfenoberfläche. Obwohl es sich bei der Absorption um eine Volumenquelle handelt, spielt für den Fall vollständiger Absorption (ausreichend großer Tropfen) eine Verlängerung der Tiefenkoordinate eines bestrahlten Körpers keine Rolle. Es bleibt also bei einer quadratischen Abhängigkeit

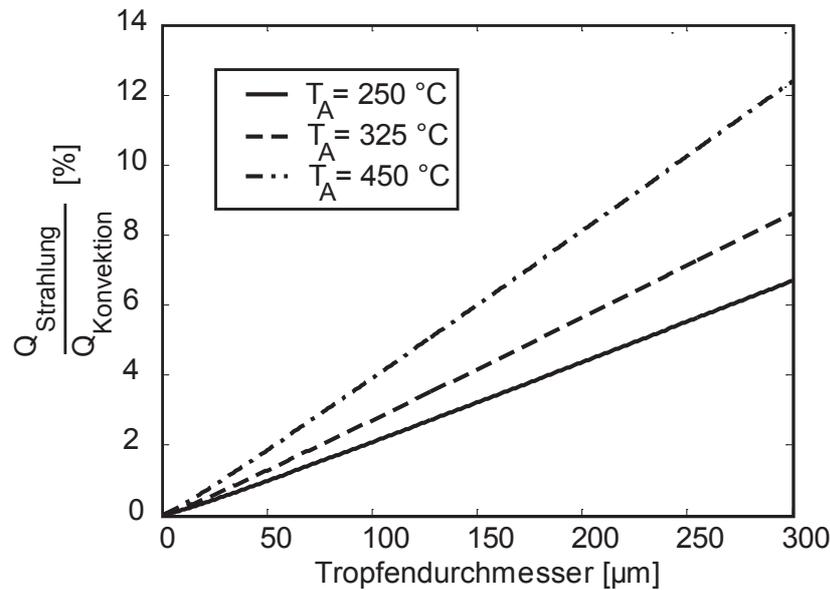


Abbildung 2.11: Verhältnis von Strahlung zu Konvektion bei einer Tropfentemperatur von 70 °C und drei verschiedenen Abgastemperaturen.

vom Tropfendurchmesser, da die Strahlung in einem weiten Durchmesserbereich vollständig absorbiert wird. Vorangegangene Ausführungen in diesem Abschnitt legen nahe, dass auch bei höheren Konzentrationen an Harnstoff in der Lösung bei größeren Tropfen von vollständiger Absorption ausgegangen werden kann. Bei nicht vollständiger Absorption verringert sich der Einfluss der Strahlung als Wärmequelle im Tropfen zusätzlich. Von „größeren Tropfen“ soll hier die Rede sein, wenn der Strahlungseinfluss relevant ist und in die Simulationen der Harnstoffverdunstung einbezogen werden muss. Gemäß Abbildung 2.11 kann festgehalten werden, dass bei Zerstäubern mit groben Tropfengrößenverteilungen der Wärmeeintrag etwa in der Größenordnung von 10% des konvektiven Wärmeeintrages liegen kann (bei kleinen Nu-Zahlen, d.h. geringer Dynamik der Strömung). Bei feinen Zerstäubern sinkt der maximale Einfluss auf die Größenordnung von 1%. Bei Implementierung in einer Simulation, sofern der Zerstäuber eine grobe Verteilung produziert, kann näherungsweise mit vollständiger Absorption gerechnet werden, was den Algorithmus erheblich vereinfacht.

2.4.7 Verdunstung von flüssigem Harnstoff

Reiner Harnstoff verdunstet in technisch relevanten Zeitskalen ab ca. 133 °C (Abschnitt 2.4.1), was eine sequentielle Betrachtung von Wasser- und Harnstoffverdunstung ermöglicht. Die in [FBDGP87] dargestellte Dampfdruckkurve von Harnstoff wurde mit der Torsions-Effusionsmethode experimentell ermittelt. Dabei wird ein an der Ausströmöffnung des Harnstoff enthaltenen Gefäßes befestigter Wolframdraht durch die Impulskraft der Strömung tordiert. Aus dieser Auslenkung wird der austretende Massenstrom ermittelt. Im Gegensatz dazu wird in [GL67] der Masseverlust des flüssigen Harnstoffs gemessen. Diese beiden völlig verschiedenen Ansätze führen, in Anbetracht der schwierigen Messaufgabe verständlich, zu einer mäßigen Übereinstimmung, wie in Abbildung 2.12 dargestellt. In [GL67] wurde die zeitgleiche Bildung von Ammoniak beobachtet. Da Verdunstung und Thermolyse von Harnstoff teilweise im selben Temperaturintervall stattfinden [SCH⁺05], stellt sich die Frage, welcher der beiden Vorgänge die Bildung der Thermolyseprodukte Ammoniak und Isocyansäure limitiert. Eine dritte Möglichkeit zur Bestimmung des Dampfdruckes von Harnstoff findet sich in [BMWD06]. Dabei wurden Versuche aus [KRH04] dreidimensional simuliert und durch Angleichung der simulierten Thermolyseumsätze an die Messergebnisse eine Dampfdruckkurve entwickelt¹⁴.

Die Verdampfungsenthalpie des flüssigen Harnstofftropfens kann aus der Differenz der Sublimationsenthalpie (90,9 kJ/mol bei 108 °C) [FBDGP87] und der Schmelzenthalpie (14,5 kJ/mol) [KS03] berechnet werden. Die Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpie von der Temperatur muss vernachlässigt werden, da für den instabilen, flüssigen Harnstoff keine Werte für Wärmekapazitäten oder Verdampfungsenthalpien aus der Literatur bekannt sind. Zudem liegt die größte Unsicherheit bei der Enthalpie der Thermolysereaktion, da die Geschwindigkeit dieser endothermen Reaktion (Abschnitte 2.5.1 und 2.5.4) nicht bekannt ist und eine sehr schnelle Reaktion bereits zu einer Abkühlung der Grenzschicht um den Tropfen führen könnte mit Rückwirkung auf die Verdunstungsberechnung. In Abbildung 2.12 sind die Dampfdruckkurven aus der Literatur dargestellt.

¹⁴Die Versuchsbedingungen in [KRH04] werden in Abschnitt 2.5.5 zur Kinetik der Thermolyse näher beschrieben.

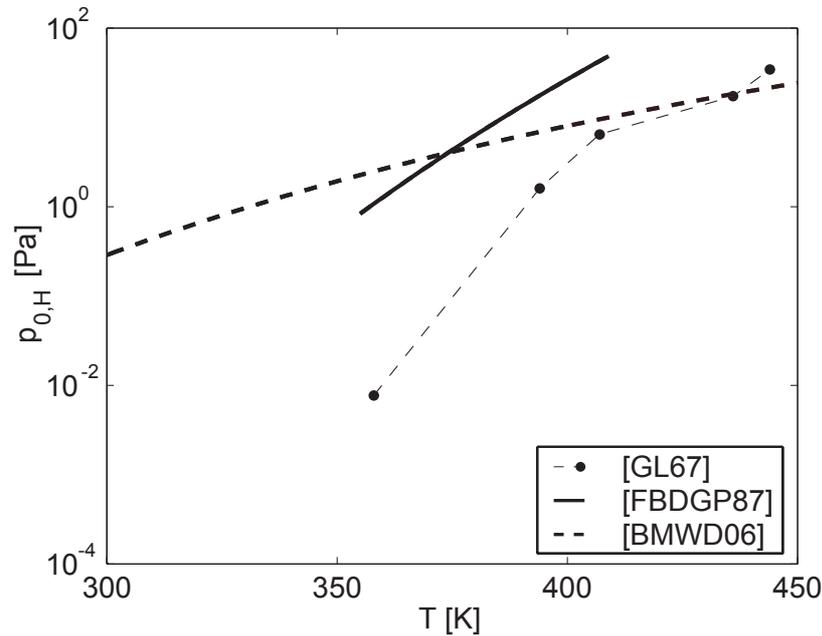


Abbildung 2.12: Dampfdruck von Harnstoff nach unterschiedlichen Messmethoden.

2.5 Grundlagen der Chemie im Harnstoff-SCR-System

Es wurde bereits in der Einleitung erwähnt, dass Ammoniak das eigentliche Reduktionsmittel darstellt, welches chemisch mit den Stickoxiden in Verbindung tritt. Somit muss unterschieden werden zwischen der Erzeugung von Ammoniak einerseits und der SCR-Reaktion andererseits.

2.5.1 Erzeugung von Ammoniak

Während die Thermolysereaktion lediglich einen Zerfallsmechanismus darstellt, wird für die Hydrolyse Wasser benötigt, welches sich in ausreichender Konzentration in den Verbrennungsabgasen findet. Aus chemischer Sicht ist das Wasser der Wasser-Harnstoff-Lösung also nicht mehr erforderlich [Hau07]. Bei der Thermolyse zerfällt Harnstoff in Ammoniak und Isocyanäure [KS03]:



Bei schneller Erwärmung von Harnstoff [KS03] und der Anwesenheit von Wasser schlägt die Isocyanensäure den folgenden Reaktionspfad ein (Hydrolyse):



Bei hohen Verweilzeiten und Temperaturen¹⁵ erreicht die Hydrolyserate (d.h. der Umsatz an Thermolyseprodukten nach Gl. 2.77) bereits vor Eintritt in einen Katalysator relevante Werte bis in den zweistelligen Prozentbereich [YKB⁺04]. Im vorliegenden System dieser Arbeit werden diese Bedingungen nicht erreicht. Der Vorgang der Thermo- Hydrolyse lässt sich insgesamt wie folgt darstellen:



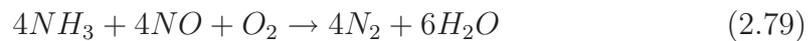
Der Schmelzpunkt von festem Harnstoff (133 °C), der Einsatz relevanter Verdunstung (ab ca. 133–140 °C) sowie der Beginn der thermischen Zersetzung liegen bei atmosphärischem Druck in einem engen Temperaturfenster [SCH⁺99] [KS03]. Aufgrund der thermischen Zersetzung ist gasförmiger Harnstoff [FBDGP87] unter atmosphärischen Bedingungen in den Stoff- und Energiebilanzen der Thermolyse [KS03] nicht vorhanden. Bei langsamer Erwärmung von Harnstoff beginnt die Zersetzung bereits ab 80 °C [KS03]. Zudem laufen andere Reaktionen ab, die im System unerwünschte Feststoffe bilden (z.B. Biuret). Diese Vorgänge sind sehr komplex und bilden je nach dem zeitlichen Temperaturverlauf unterschiedliche Produktzusammensetzungen mit Feststoff-Komponenten [KS03] [GK01] [FGKK02]. Bei höheren Temperaturen bilden sich Polymerisate (z.B. Melamin) [SCH⁺99] [Zha95]. Die Gefahr von unerwünschten Reaktionen kann unterbunden werden, indem eine katalytische Oberfläche, idealerweise auf TiO_2 -Basis, die Hydrolyse der in Gasphase relativ stabilen Isocyanensäure katalysiert [KEKW00] [KS03].

2.5.2 SCR-Reaktion

Aufgrund der Komplexität des Chemismus der SCR-Reaktionen findet hier eine Beschränkung auf wesentliche Aussagen statt. Die Reduktion der Stickoxide mittels Ammoniak kann abhängig von den vorliegenden thermodynamischen Bedingungen auf verschiedenen Reaktionspfaden ablaufen. Eine ausführlichere

¹⁵oberhalb von ca. 50 ms bei 450 °C bzw. 100 ms bei 350 °C

Darstellung bekannter Reaktionswege sind in [KEM01a] und [PGD98] dargelegt. Aus der Vielfalt der Reaktionspfade sollen hier zwei wesentliche Reaktionen herausgegriffen werden: Die häufig als Standard-SCR bezeichnete Reaktion und die Fast-SCR-Reaktion. Die Standard-SCR-Reaktion dominiert, wenn die Rohemissionen an NO_x des Motors direkt in das SCR-System gelangen, welche zu 90 bis 95% aus NO bestehen [KEM01a] [BLRB98] [JD00]. Die Reaktionsgleichung der Standard-SCR Reaktion:



Die Fast-SCR-Reaktion ist deutlich schneller [59, 73][KEM01a] [Fri91], erfordert aber eine Aufoxidation der Rohemissionen auf maximal 50% vor dem Eintritt in das SCR-System. Dies ist der entscheidende Grund, warum beim SCR-Verfahren eine zusätzliche Oxidationsstufe üblich ist (Abschnitt 1.4.2). Bei einem höheren NO_2/NO_x -Verhältnis als 50% verschlechtert sich die SCR-Reaktion wieder deutlich [KEM01a] [KME02], da Reaktionspfade mit ausschließlicher Reduzierung von NO_2 langsam sind. Die Reaktionsgleichung der Fast-SCR Reaktion lautet:



Bei geringer Nutzlast und ebener Topografie bewegen sich die Temperaturen im SCR-System eines LKW typischerweise zwischen 200 und 280 °C [JD03]. Bei niedrigen Temperaturen, d.h. unter 200 °C wird ein anderer Reaktionsweg relevant, der nur NO_2 reduziert (Ammoniumnitratbildung) [KME02].

Die Qualität der Eindüsung und der Homogenisierung der Wasser-Harnstoff-Lösung vor dem Hydrolysekatalysator bestimmt maßgeblich den Wirkungsgrad der nachfolgenden Hydrolysestufe.

2.5.3 Katalysatorträger und katalytische Oberflächen

Als aktive Komponente der SCR-Katalysatoren werden Übergangsmetalloxide eingesetzt, bevorzugt Vanadiumpentoxid [LRB00] [JD03]. Neuerdings wird auch der Einsatz von zeolithbasierten Katalysatoren erwogen [Krö07a]. Diese zeigen eine bessere Niedertemperaturaktivität als auch höhere thermische Beständigkeit bei Temperaturen oberhalb von 650 °C. Allerdings weisen sie den Nachteil auf,

unter Umständen hohe N_2O -Emissionen zu verursachen. N_2O zählt zu den im Kyoto-Protokoll aufgeführten Treibhausgasen [UNF07]. Standardmäßig¹⁶ werden monolithische Träger, z.B. extrudierte Wabenkatalysatoren, eingesetzt. Der SCR-Katalysator ist auch in der Lage, die Thermolyse- und Hydrolysereaktionen zu katalysieren. Es bieten sich jedoch auch Konzepte an (Abschnitt 1.4.2), bei denen Thermo- und Hydrolyse in einer eigenen Katalysatoreinheit zusammengefasst werden (sog. H-Kat). Die wichtigste aktive Komponente dieser Katalysatoren ist Titandioxid (Anataskonfiguration), weil besser geeignet als Vanadiumpentoxid der SCR-Katalysatoren [JD03]. Als Träger können sowohl extrudierte Wabenkatalysatoren, als auch metallische Mischerstrukturen zum Einsatz kommen. Beim SCR-Verfahren mit Harnstoff-Wasser-Lösung soll diese Baueinheit auch die Aufgabe der Verdampfung des Wassers in der eingespritzten Lösung übernehmen [JD03].

2.5.4 Energetische Betrachtungen

[KS03] enthält eine ausführliche, theoretische Studie zur Bilanzierung der Enthalpien bei der Harnstoffzersetzung. Während die Thermolyse endotherm und die Hydrolyse exotherm verläuft, ist die Thermo-Hydrolyse in ihrer Summe endotherm. Die gemeinsame Erfassung von Thermolyse und Hydrolyse ist insofern zulässig, da beide Schritte im dieser Arbeit zugrundeliegenden System im Wesentlichen im Hydrolysekatalysator stattfinden müssen. Wie im Ergebniskapitel gezeigt wird, kann ein hoher Anteil des Wassers vor dem Eintritt in den Hydrolysekatalysator verdunstet werden, aber die kurze Verweilzeit und die Verzögerung durch den Verdunstungsvorgang erlauben keine nennenswerte Thermolysereaktion. Ein Beispiel soll die Verhältnisse verdeutlichen: Es werde 1 kg AdBlue zu Ammoniak und Wasserdampf aufbereitet. Für die Erwärmung, Verdunstung und Überhitzung des Wasseranteils (675 g) entsteht ein Energiebedarf von knapp 2000 kJ. Die Erhitzung, Thermolyse und Hydrolyse des enthaltenen Harnstoffes (325 g) erfordert lediglich einen Netto-Energieaufwand von knapp 400 kJ/kg. Würde man die selbe Menge Harnstoff in Reinform zugeben, ergäbe sich zusätzlich ein Energiebedarf für das Aufschmelzen. Dieser beträgt aber nur etwa 1/5

¹⁶Nach Stand der Technik im Jahr 2004.

der benötigten Enthalpie der anschließenden Thermo-Hydrolyse-Reaktionen. Somit bleibt festzuhalten, dass der Enthalpiebedarf der Thermo-Hydrolyse-Stufe beim System mit Harnstoff-Wasser-Lösung etwa fünf mal so hoch ist wie bei einem potenziellen Feststoff-Harnstoff-System.

Die Abkühlung des Abgases durch den Enthalpiebedarf hängt vom Abgasmassenstrom des Nebenstroms der Hydrolysestufe ab sowie von der zu reduzierenden Stickoxidkonzentration. Dazu ein weiteres Rechenbeispiel: Für einen angenommenen Bypassstrom von 20% des Abgases und einem Reduktionspotenzial von 1000 ppm NO_x bezogen auf das Gesamtabgas (High-SCR) ergäbe sich unter Berücksichtigung der SCR-Reaktion eine Harnstoffbeladung von 20,7 g Ad-Blue pro Kubikmeter Abgas im Normzustand. Allein das komplett verdunstende Wasser führt zu einer Abkühlung des Abgases um 30 °C. Die hier betrachtete Beladung ist bereits verhältnismäßig hoch (Abschnitt 1.4.2). Bei niedrigeren Stickoxidkonzentrationen fällt die mittlere Abkühlung aufgrund von Wasserverdunstung proportional zur Beladung mit Reduktionsmittel entsprechend ab.

2.5.5 Thermolysekinetik

Im Gegensatz zur Kinetik der Hydrolyse, welche bereits weitgehend erforscht ist [KEKW00] [HJL06], erscheinen die Aussagen in der Literatur zur Kinetik der Thermolyse teilweise widersprüchlich. Die Thermolyse ist ein potenzieller Bestandteil der Vorgänge vor dem Eintritt in den Hydrolysekatalysator, wenn auch, wie später gezeigt werden wird, der Thermolysegrad des untersuchten Systems sehr gering ist.

Bereits in den sechziger Jahren wurden Grundlagenversuche zur Thermolysekinetik unternommen [OB65a] [OB65b]. In [OB65a] wird erläutert, dass dies auf dem Wege der Bestimmung von festen Nebenprodukten (Abschnitt 2.5.6) geschieht, welche sich bei der Thermolyse bilden, wenn die entsprechenden Reaktionspartner zur Verfügung stehen. Dies ist in einem geschlossenen Volumen einer Harnstoffschmelze der Fall, da sich innerhalb der Schmelze bildende gasförmige Produkte nicht unmittelbar in den umgebenden Raum verdünnen können. Die Autoren erkennen in der Thermolyse (Desammonierung) eine Reaktion nullter Ordnung [OB65b], es sind also keine weiteren Reaktionspartner erforderlich. Die

Bildung der gasförmigen Thermolyseprodukte wird gegenüber der Bildung der festen Folgeprodukte (Guanidin, Ammelid, Ammelin, Melamin) als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen, wodurch diese indirekte Bestimmung der Thermolysekinetik überhaupt erst ermöglicht wird. Aus der zeitabhängigen Zunahme der festen Produkte (bis zu 240 min) bei Temperaturen zwischen 433 K und 475 K werden in [OB65b] die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor ermittelt. Umgerechnet auf SI-Einheiten lautet die Gleichung für die Reaktionsrate \dot{r} :

$$\dot{r} = 3,767 \cdot 10^{14} \text{ 1/s} \cdot \exp \left[-\frac{161610,5 \text{ J/mol}}{\mathcal{R}T} \right] \quad (2.81)$$

Der Ausdruck \mathcal{R} steht für die Allgemeine Gaskonstante.

Eine grundsätzlich andere Möglichkeit, die Thermolysekinetik zu bestimmen, stellt ein stationärer, großtechnischer Versuch dar. In [KRH04] stellte der Abgastrakt eines Schiffsdieselmotors die Versuchsgrundlage dar. Über eine Zweistoffdüse mit sechs Löchern zur Spraywinkelauflöcherung wurde ein Harnstoff-Wasser-Gemisch (40 Gew% Harnstoff) eingedüst. Die Länge des Kanals betrug mehrere Meter, entsprechend den Dimensionen im Schiffsbau. Nach der Verdunstungs- und Reaktionsstrecke wird die Konzentration der Thermo- und Hydrolyseprodukte mittels FT-IR gemessen. Es wurden mehrere Betriebspunkte angefahren, mit unterschiedlichen Massenströmen und Temperaturen von 300, 350 und 400 °C. Diese Temperaturen wurden stromauf der Eindüsung durch Mischung von Verbrennungsabgasen und kalter Luft eingestellt. Die mittlere Abkühlung des Abgases aufgrund der Wasserverdunstung wurde in einer Simulation zu 15 °C ermittelt. Die Autoren geben an, dass dieser Temperaturabfall keinen signifikanten Einfluss auf die Umsätze darstelle. Thermische Verluste über die Rohrwand wurden nicht behandelt. Anfangsbedingungen des Sprays wurden für CFD-Simulationen messtechnisch erfasst. Aufgrund der Länge des Kanals wurde die Verdunstungszeit des Wassers als vernachlässigbar angesehen. Über die Anpassung der Simulationsergebnisse an die Messergebnisse konnte eine Thermolysekinetik angepasst werden. Diese lautet:

$$\dot{r} = 382 \text{ 1/s} \cdot \exp \left[-\frac{2,94 \cdot 10^7 \text{ J/mol}}{\mathcal{R}T} \right] \quad (2.82)$$

Den Autoren könnte ein Fehler in der Nomenklatur unterlaufen sein, da bei Nachrechnung der Konfiguration in einer eindimensionalen Simulation durch den Autor der vorliegenden Arbeit die prognostizierten Thermolyseraten um Größenordnungen unterschritten wurden.

Eine weitere Möglichkeit zur Kinetikbestimmung ist die Wägung einer thermostatisierten Harnstoffprobe unter Bestimmung des Massenverlustes über der Zeit [FD03]. Die kinetischen Parameter sind nicht direkt angegeben. Um die Kinetik zu ermitteln, bedarf es einer grafischen Analyse der Arrhenius-Plots, deren Steigung der Aktivierungsenergie entspricht sowie zweier Plots bei unterschiedlichen Temperaturen, um mit zwei Gleichungen den präexponentiellen Faktor zu ermitteln. Man erhält somit in etwa folgende Kinetik:

$$\dot{r} = 1,4479 \cdot 10^9 \text{ 1/s} \cdot \exp \left[-\frac{147607 \text{ J/mol}}{\mathcal{R}T} \right] \quad (2.83)$$

Obwohl die Aktivierungsenergie gut mit den anderen beiden Literaturstellen vergleichbar ist, insbesondere mit [OB65b], führt der relativ niedrige präexponentielle Faktor zu Reaktionsraten, die um Größenordnungen die Vorhersagen der anderen Literaturstellen unterschreiten. Eine mögliche Ursache hierfür könnte in der Versuchsanordnung begründet sein: Aus den gasförmigen Thermolyseprodukten könnten zum Großteil feste Folgeprodukte entstanden sein, die aufgrund ihres Verbleibs in der festen Phase nicht zu einem Gewichtsverlust der Probe führen würden. Ein Indiz hierfür ist die oben genannte Methode nach [OB65a] bzw. [OB65b], wo eben gerade die Nebenprodukte quantifiziert werden.

In [YKB⁺04] wird ebenfalls ein kinetischer Ansatz zur Thermolyse von Harnstoff vorgestellt. Die Harnstoff-Wasser-Lösung wurde in eine Gasströmung eingedüst und durchströmte einen Festbettreaktor. Obwohl angegeben wurde, dass das Material im Reaktor die Thermolyse nicht katalysieren konnte, ist die Aussagekraft fraglich, da die Verweilzeit nur schwer ermittelt werden kann. Die Leerrohrgeschwindigkeit kann schwerlich herangezogen werden, da das Verhalten des Sprays im Reaktor nicht bekannt ist, etwa mögliche Filmbildung auf der Oberfläche der Füllkörper.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Thermolyse von Harnstoff noch viele Fragen offenlässt, auch im Zusammenhang mit dem Dampfdruck von Harnstoff (Abschnitt 2.4.7). Dieser, wie bereits in Abschnitt 2.4.7 erwähnt, könnte

ebenfalls ein geeigneter Ansatz sein und die kinetischen Ansätze ersetzen. Die Reaktionen setzen im Allgemeinen bei etwas höheren Temperaturen ein als die Verdunstung [SCH⁺05], da aber gasförmige Produkte praktisch ohne relevanten Wärmeübergangswiderstand sofort Umgebungstemperatur annehmen, dürfte von einer sofortigen Reaktion des gasförmigen Harnstoffes ausgegangen werden. In [BMWD06] wird von einer solchen Limitierung der Thermolyse durch die Verdunstung von Harnstoff ausgegangen. Im Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit sollen die verfügbaren (realistischen) Ansätze eindimensional modelliert werden und mit Messdaten aus der Literatur sowie mit eigenen Messdaten verglichen werden.

2.5.6 Unerwünschte Nebenprodukte

Eine sehr gute Analyse der Nebenproduktbildung findet sich in [SCH⁺05]. Bereits in Abschnitt 2.5.1 wurde im Rahmen der Diskussion der Thermolysereaktion auf die Nebenproduktbildung hingewiesen. Bevor die Thermolyse als auch die Hydrolyse nicht komplett abgeschlossen sind, besteht die Gefahr, dass sich unerwünschte Produkte bilden, die sich bei Wandkontakt als feste Ablagerungen zeigen und die Standfestigkeit des Harnstoff-SCR-Systems gefährden. Diese Produkte sind erst über bestimmten Temperaturniveaus wieder in gasförmige Folgeprodukte überführbar, bei Polymeren (z.B. Amelin und Amelid) erst oberhalb von 360 °C mit sehr geringen Umsätzen. Daher ist Kontakt des Sprays mit nicht katalytisch beschichteten Wänden zu vermeiden. Diese Forderung hat einen großen Einfluss auf die Auslegung der Homogenisierungs- und Verdunstungsstrecke.

3 Komponentenentwicklung

3.1 Entwicklung des Injektors

3.1.1 Förderung und Dosierung von AdBlue

Für das Verfahren mit AdBlue stand zur Dosierung das Förder- und Dosiersystem Denoxtronic der Robert Bosch GmbH in der luftunterstützten Variante¹ zur Verfügung. Über das zugehörige Fördermodul wurde die Harnstoff-Wasser-Lösung aus dem Tank gefördert und dem Dosiermodul zugeführt. Das Dosiermodul enthielt eine Mischkammer, in welcher dem AdBlue-Volumenstrom die Zerstäuberluft zugeführt wurde. Über ein elektrisch angesteuertes Ventil wurde die Flüssigkeit betriebspunktunabhängig mit einer Frequenz von 4 Hz dosiert. Die Zerstäuberluft wurde zunächst vom Fördermodul über eine kritische Drossel bei einem Überdruck von maximal 120 kPa bereitgestellt. Aufgrund ungenügender Konvertierungsraten wegen einer zu groben Tropfengrößenverteilung in der Versuchsanlage² mit geringem Abstand zwischen Zerstäuber und Katalysator wurde der maximale Vordruck der Zerstäuberluft auf 500 kPa erhöht und direkt vom Luftdrucknetz des Instituts in das Dosiermodul gefördert. Da die kritische Drossel nun nicht mehr zur Verfügung stand, wurde der unveränderte Luftvolumenstrom von konstant 20 L/min (Normbed.) über einen Durchflussregler eingestellt. Hierbei sei bemerkt, dass im Nutzfahrzeug bis zu 800 kPa über das Bordnetz zur Verfügung stehen, die Modifikation also keine Änderung der Schnittstellen in Relation zur praktischen Anwendung erfordert.

¹in einer für das Vorhaben modifizierten Konfiguration

²Die Versuchsanlage ist in Abschnitt 4.1 beschrieben.

3.1.2 Auswahl und Auslegung des Zerstäubers

Das Dosiermodul fördert das Gemisch aus AdBlue und Zerstäuberluft über ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 2 mm zum Düsenkopf. Folgende Anforderungen wurden an die Düse gestellt:

1. Unter maximaler Ausnutzung des Zerstäuberluftdruckes müssen der geforderte Luftdurchsatz sowie der maximale AdBlue-Durchsatz gewährleistet bleiben.
2. Die Düse zeigt keine Verstopfungsneigung bezüglich fester Ablagerungen.
3. Der Spraykegelwinkel sollte nicht zu groß sein, um die Wand des Abgasrohres nicht zu benetzen.

Die überschlägige Auslegung der Austrittsquerschnittsfläche erfolgte mit Hilfe von Gl. 3.1 für das Druckverhältnis kritisch durchströmter Düsen [SF02] unter Beachtung einer Druckverlustreserve für die Zuleitungen und die Versperrung durch den noch nicht berücksichtigten Flüssigkeitsvolumenstrom \dot{m}_L .

$$\dot{m}_A = A_e \cdot p_0 \cdot \sqrt{\frac{2}{R \cdot T_0}} \cdot \psi_{max} \quad (3.1)$$

Dabei ist A_e die Austrittsquerschnittsfläche und p_0 bzw. T_0 sind Druck bzw. Temperatur der Luft vor der Austrittsöffnung. Die Größe ψ_{max} ist das Maximum der Ausflussfunktion. In der Versuchsanlage zeigte sich, dass eine Mehrlochdüse stark zur Verstopfung einzelner Öffnungen neigte, da ein Ausweichen der Strömung auf andere Öffnungen möglich war. Folglich entstanden ein asymmetrisches Spraybild mit entsprechend ungenügender Beaufschlagung der Stirnfläche des Katalysators. Bei einer Einlochdüse hingegen wirken strömungsbedingte Scher- und Druckkräfte auf eventuell vorhandene feste Ablagerungen an den Rändern und machen den Querschnitt somit wieder frei. Somit wurde eine Einlochdüse mit 0,9 mm Austrittsquerschnitt gewählt. Der Kopf der Düse ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Bohrungstiefe wurde, ebenfalls um stabile Verstopfungen zu vermeiden, so gering wie möglich gewählt.

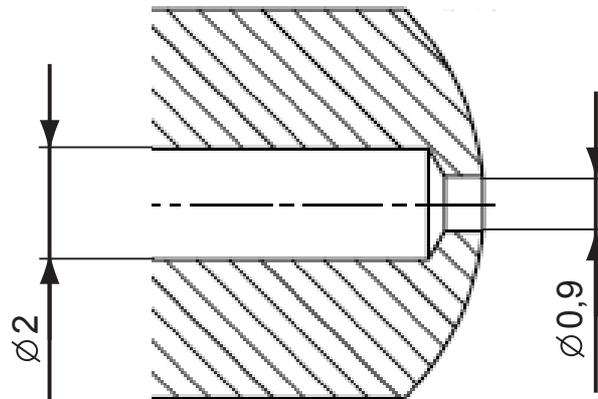


Abbildung 3.1: Kopf des Injektors mit Bohrung 0,9 mm.

3.1.3 Experimentelle Charakterisierung des Zerstäubers

Zur Spraycharakterisierung wurden globale Tropfengrößenverteilungen für die verschiedenen Betriebspunkte mittels eines Laserbeugungsverfahrens sowie lokale, tropfengrößennabhängige Geschwindigkeitsverteilungen mittels Phasen-Doppler-Anemometrie (PDA) ermittelt. Diese Messtechniken werden im Kapitel 4 beschrieben. Die hohe Empfindlichkeit des PDA gegenüber dem Brechungsindex des Mediums bedingt, dass dieser nicht aufgrund sich ändernder Zusammensetzung des Tropfens variieren darf. Es wurde daher Wasser anstelle von AdBlue als Ersatzmedium eingesetzt. Ein weiterer Vorteil von Wasser bei Versuchen ohne Katalysator war die rückstandsfreie Entsorgung über den Abzug der Anlage. In den Abbildungen 3.2 bis 3.5 sind aus Messungen gewonnene Charakteristika des entwickelten Zerstäubers aufgeführt.

Wasser als Ersatzmedium

Ob sich das in den Versuchen verwendete Wasser anstelle von AdBlue als Ersatzmedium eignet, kann mit Hilfe von Korrelationen zur rechnerischen Abschätzung eines charakteristischen Tropfendurchmessers (Abschnitt 2.1.3) geprüft werden. Die in die Korrelationen Eingang findenden Stoffgrößen von AdBlue und Wasser werden in Tabelle 3.1 miteinander verglichen. Es ist erkennbar, dass sich die

Stoffwerte von Wasser und AdBlue nur wenig voneinander unterscheiden. Zudem gehen die Stoffwerte in den Gleichungen des Abschnittes 2.1.3 wie auch in anderen Korrelationen mit Beträgen von Potenzen kleiner als eins in die Tropfengrößenberechnung ein, was den Einfluss unterschiedlicher Stoffgrößen zusätzlich verringert. Wasser kann somit gut als Ersatzmedium anstelle von AdBlue verwendet werden.

Tabelle 3.1: Zerstäubungsrelevante Stoffdaten von AdBlue und Wasser [Kur94] [BMWD06] [JNHG65], Werte teilweise interpoliert.

Lösung	$\rho[kg/m^3](20^\circ C)$	$\nu[10^{-6}m^2/s](20^\circ C)$	$\sigma[mN/m](30^\circ C)$
AdBlue	1090	1,27	75
Wasser	1000	1,07	72

Diskussion der Messergebnisse

Der Netto-Zerstäuberdruck wurde mittels Manometer bestimmt, wobei Druckverluste vor der Düse in Abzug gebracht werden konnten, indem der Druckverlustbeiwert im System mit abgeschraubtem Düsenkopf ebenfalls ermittelt wurde. Bei steigendem Flüssigkeitsdurchsatz nehmen die charakteristischen Tropfengrößen zu (Abbildung 3.3), da das Verhältnis von verfügbarer Zerstäubungsenergie (Luftdruck mal Volumenstrom) bezogen auf den zu zerstäubenden Flüssigkeitsmassenstrom abnimmt. Bei höheren Massenströmen kehrt sich dieser Trend ins Gegenteil um, da der Druckanstieg (Abbildung 3.2) aus zunehmender Querschnittsversperrung die Zerstäubungsenergie erhöht und den zuerst angeführten Effekt überkompensiert. Da nur geringfügige Abhängigkeiten vom Wasserdurchsatz erkennbar waren, konnten für die Abbildungen 3.4 und 3.5 Ergebnisse für verschiedene Wasserdurchsätze nachträglich zusammengefasst werden (1900 ml/h – 3800 ml/h). Bei großen, in geringerer Zahl vorhandenen Tropfen, konnte somit die statistische Aussagekraft erhöht werden. Dargestellt sind die Beträge der axialen Tropfengeschwindigkeiten u_{Tr} für verschiedene Tropfendurchmesser und axialen Abständen von der Düsenöffnung. Die Geschwindigkeiten zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Tropfengröße: Während kleine Tropfen bis

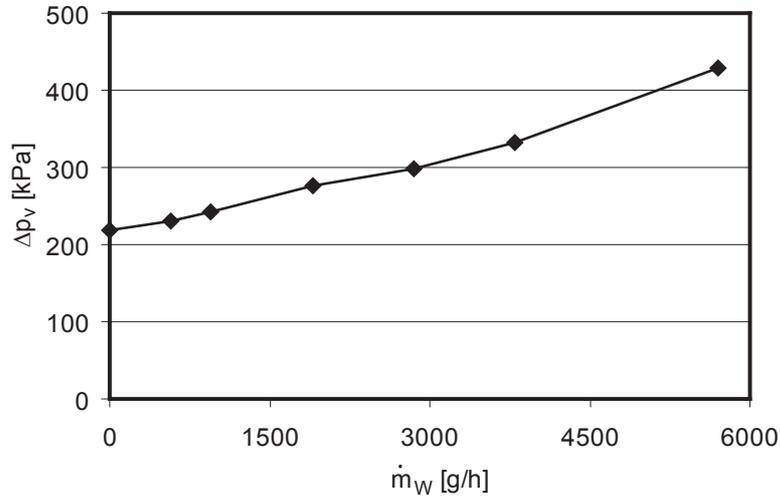


Abbildung 3.2: Gemessener Druckverlust Δp_v an der Düse in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsdurchsatz.

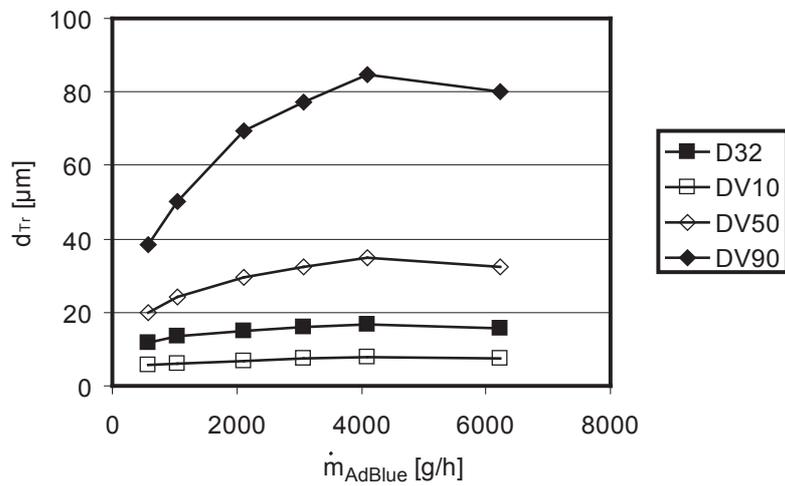


Abbildung 3.3: Charakteristische Tropfengrößen in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsdurchsatz (Laserbeugungsverfahren).

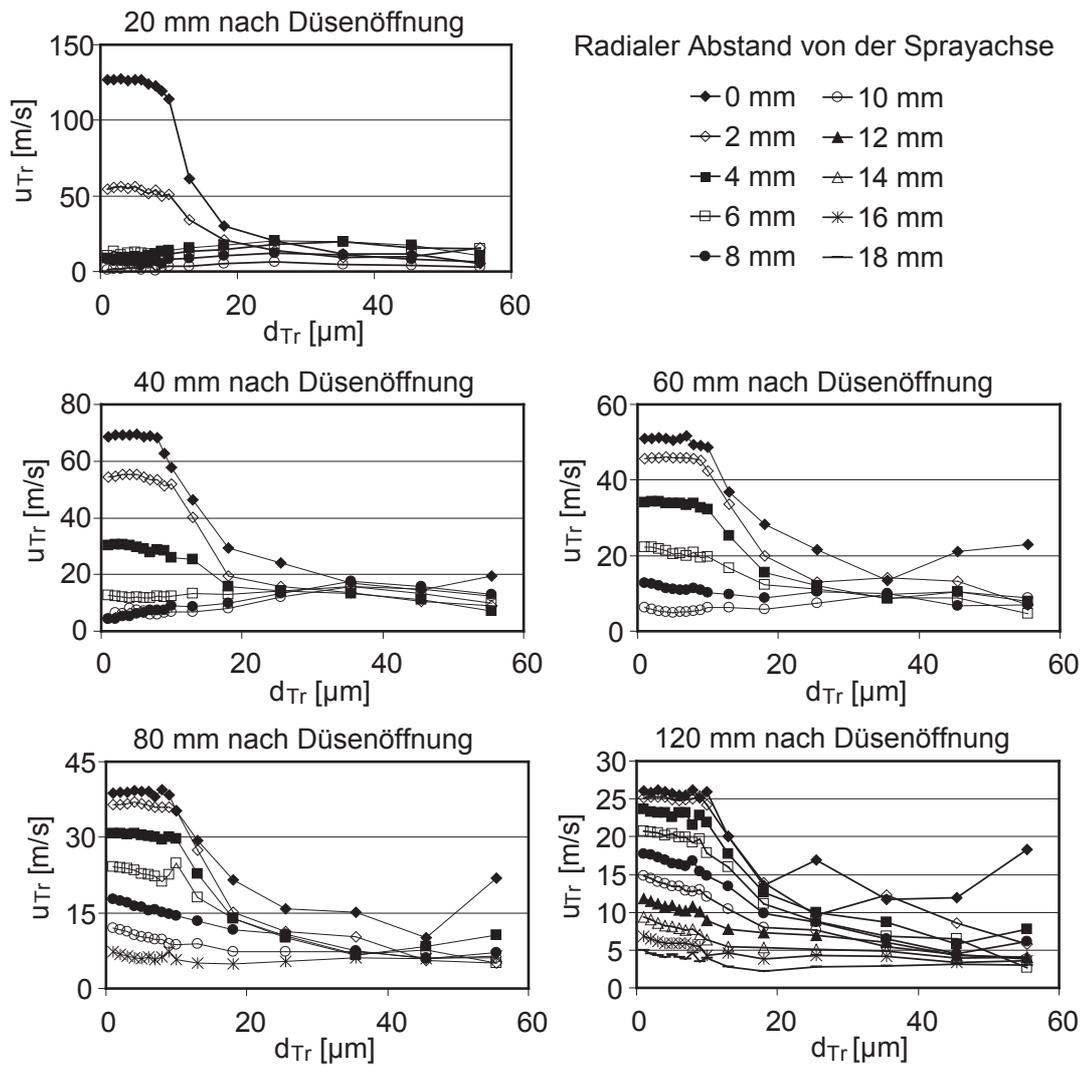


Abbildung 3.4: Axiale Geschwindigkeit in Abhängigkeit der Tropfengröße (PDA).

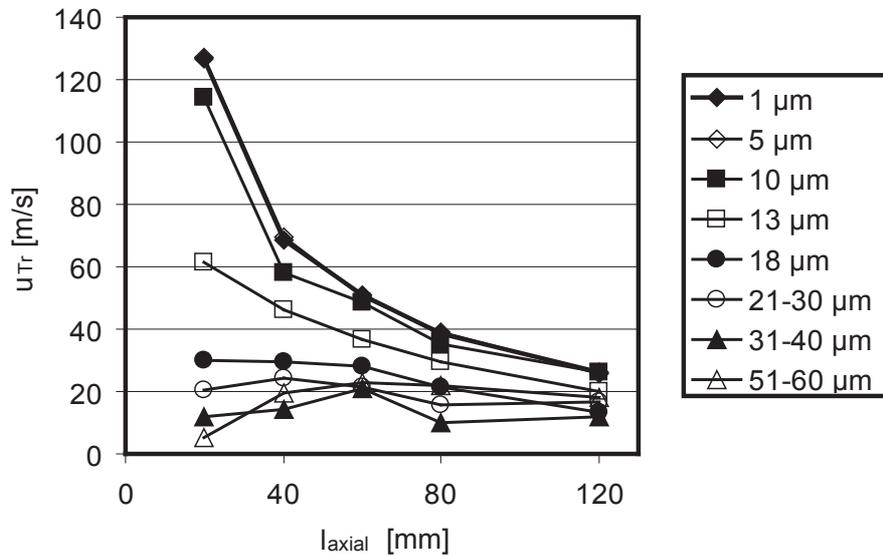


Abbildung 3.5: Axiale Geschwindigkeit auf der Sprayachse abhängig vom axialen Abstand l_{axial} und der Tropfengröße (PDA).

ca. $10\ \mu\text{m}$ ziemlich genau der Theorie des selbstähnlichen turbulenten Freistrahls folgen (Gl. 5.1 in Abschnitt 5.2.2), zeigen Tropfen größer als $20\ \mu\text{m}$ praktisch keine nennenswerte Abhängigkeit vom Strömungsprofil der Luft. Dieser Umstand, dass nur ein kleiner Anteil der Energie der Zerstäuberluft in die disperse Phase übertragen wird, ist bekannt [Rei01]. Die Abbildungen zeigen weiterhin, dass radiale und axiale Strömungsprofile verschiedener Tropfengrößen in weiten Bereichen gegenseitig selbstähnlich sind, sich also nur durch einen Skalierungsfaktor voneinander unterscheiden.

In Abbildung 3.6 wurden ausgehend vom gemessenen Freistahlprofil Geschwindigkeiten verschiedener Tropfen simuliert, unter der Annahme, dass die Tropfengeschwindigkeit am Austritt null sei. Dies dürfte näherungsweise zutreffen, da die Wandfilmgeschwindigkeit³ im Rohr zum Injektorkopf als klein gegenüber der Austrittsgeschwindigkeit der Zerstäuberluft angenommen werden kann und die Bohrung selbst eine sehr geringe Tiefe besitzt (Abbildung 3.1). In der Simulation wurde die gemessene Geschwindigkeit 20 mm nach Düsenaustritt als Ma-

³Es ist von einem Flüssigkeitsfilm und nicht von einer Dispersion des Wassers in der Zerstäuberluft direkt am Austritt auszugehen (Abschnitt 3.1.4).

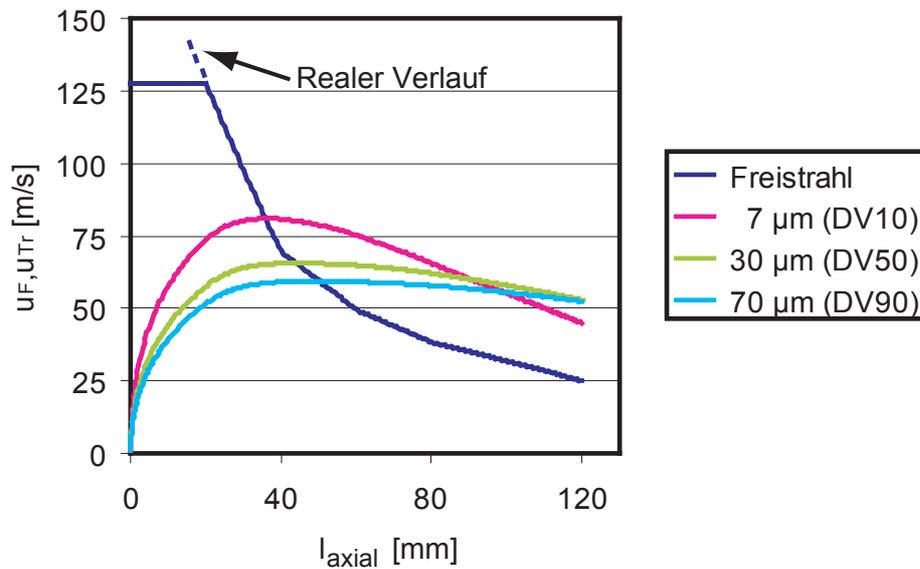


Abbildung 3.6: Simulation des Geschwindigkeitsverlaufes einzelner Tropfen auf der Sprayachse.

ximalgeschwindigkeit angenommen, da keine Messungen noch näher am Austritt verfügbar waren. In der Realität dürfte die Geschwindigkeit bei geringerer Entfernung zum Injektor noch weiter steigen, da der Kernbereich des austretenden Freistrahls kleiner ausfallen dürfte [TL72]. Bei der eindimensionalen Simulation wurden lediglich die Widerstandskraft und die Trägheitskraft berücksichtigt. Sieht man davon ab, dass sich reale Tropfen nicht durchgehend auf der Sprayachse aufhalten und somit partiell Bereiche niedrigerer Freistrahlgeschwindigkeit durchqueren, so ist festzustellen, dass in der Realität (Abbildung 3.5) deutlich weniger kinetische Energie an die Tropfen abgegeben wird als theoretisch möglich (Abbildung 3.6). Ein möglicher Grund ist, dass Film- und Tropfenzerfall⁴ die Beschleunigung der flüssigen Phase gegenüber der theoretischen Vorstellung beschleunigter Einzeltropfen, verzögern.

3.1.4 Einordnung der Zerstäubungsqualität

Im folgenden soll untersucht werden, ob der Injektor eine ähnliche Sprayfeinheit erzielt, wie Zerstäuber aus der Literatur unter vergleichbaren Randbedingun-

⁴Theorie des Filmzerfalls sowie der primären und sekundären Zerstäubung in Abschnitt 2.1.1.

gen. Dazu wird der Injektor mit den stellvertretend aufgeführten Korrelationen aus Abschnitt 2.1.3 nachgerechnet. Die Vergleichbarkeit der Randbedingungen bezieht sich auf fluiddynamische Stoffeigenschaften, die Relativgeschwindigkeit zwischen den Phasen und das Verhältnis von Luft- zu Flüssigkeitsmassenstrom. Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 2.1 sind dies die den Zerstäubungsmechanismus maßgeblich bestimmenden Größen. Aus diesem Grund sollten die Messergebnisse des Injektors und die Korrelationen vergleichbare Tropfengrößen liefern. Die größeren Dimensionen der in der Literatur gegebenen Zerstäuber und Details in der Geometrie unterscheiden sich teils wesentlich von der Eigenentwicklung. Eine Ausnahme bildet die Korrelation nach [RL84], wo die runde Austrittsöffnung einen Durchmesser von 0,55 bzw. 0,75 mm aufwies. Weiterhin enthalten die Korrelationen Längen, die aufgrund der einfachen Injektorgeometrie bei der Eigenentwicklung im übertragenen Sinne verwendet werden müssen. Es wird daher stets der für die Eigenentwicklung charakteristische Durchmesser der Austrittsöffnung als Längenmaß in den Korrelationen verwendet.

In Abbildung 3.7 wird das Verhältnis d_{th}/d_{mess} des jeweils charakteristischen Tropfendurchmessers aus der Berechnung der Korrelation und der Messung nach Abbildung 3.3 gebildet. Die Auftragung erfolgt über dem Wasserdurchsatz. Den Messungen entsprechend wurde mit den Stoffgrößen von Wasser gerechnet. Es er-

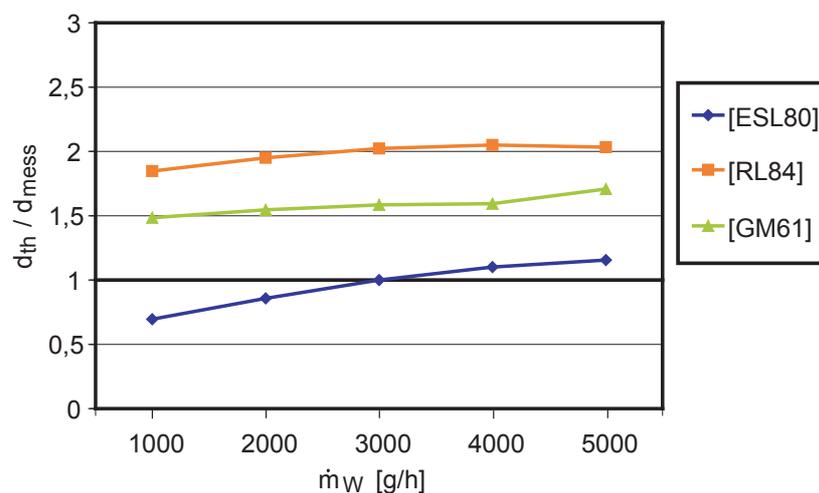


Abbildung 3.7: Bewertung des Zerstäubers anhand von Korrelationen aus der Literatur.

geben sich gute Übereinstimmungen (Werte von d_{th}/d_{mess} nahe bei eins). Folglich zeichnet sich trotz des einfachen Bauprinzips des Injektors eine gute Zerstäubungsqualität ab.

3.1.5 Analyse der Strömung

Interessant ist auch die Frage, welches der drei Zerstäubungsprinzipien den Vorgängen am Injektor am nächsten kommt. Die oben erwähnten Unsicherheiten bei der Anwendung der Korrelationen lassen keinen direkten Schluss zu. Im Folgenden werden zwei Indizien angeführt, die auf das Vorhandensein eines Flüssigkeitsfilmes am Injektoraustritt schließen lassen.

Ein Hinweis auf die weitgehende Trennung von Gasphase und flüssiger Phase an der Öffnung des Injektors ist die Tatsache, dass das Freistrahprofil weitgehend von der Flüssigkeit unbeeinflusst bleibt⁵. Ein Gemisch aus Gas und darin dispergierter Flüssigkeit hätte eine deutlich herabgesetzte kritische Geschwindigkeit [Wal69], mit der Folge, dass der eingestellte Gasdurchsatz bei gegebenem Vordruck nicht zu bewerkstelligen gewesen wäre.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch eine Analyse der Strömung im Zuführrohr zum Injektor. Die dargestellte Strömungskarte nach Triplett et al. (Abbildung 3.8) zeigt experimentell ermittelte Strömungsformen in einem von Wasser und Luft durchströmten Rohr mit 1,5 mm Durchmesser, was dem vorliegenden Rohrdurchmesser von 2 mm recht nahe kommt. Gemäß den gegebenen Leerrohrgeschwindigkeiten des Wassers und der Zerstäuberluft würde man sich in den beiden am weitesten rechts gelegenen Feldern bewegen. Daraus ergäben sich Filmströmung („annular“) für niedrigere Durchsätze an Wasser bzw. Strömung mit Wasserspritzer in der Gasphase („churn“). Allerdings wurden die Messungen nahe bei Umgebungsdruck durchgeführt. Der Einfluss der druckabhängigen Dichte der Luft kann nicht näher ermittelt werden, da die in [TGAKS99] vorgestellten theoretischen Gleichungen stark unterschiedliche Abhängigkeit von der Gasdichte zeigen. Die Autoren verweisen darauf, dass zum Zeitpunkt der Veröffentlichung keine gute theoretische Vorhersagemöglichkeit existierte und die Mechanismen

⁵Eine Analyse des Profils wurde bei der CFD-Simulation benötigt, daher folgt ein Vergleich zwischen Theorie und Messung in Abschnitt 5.2.2.

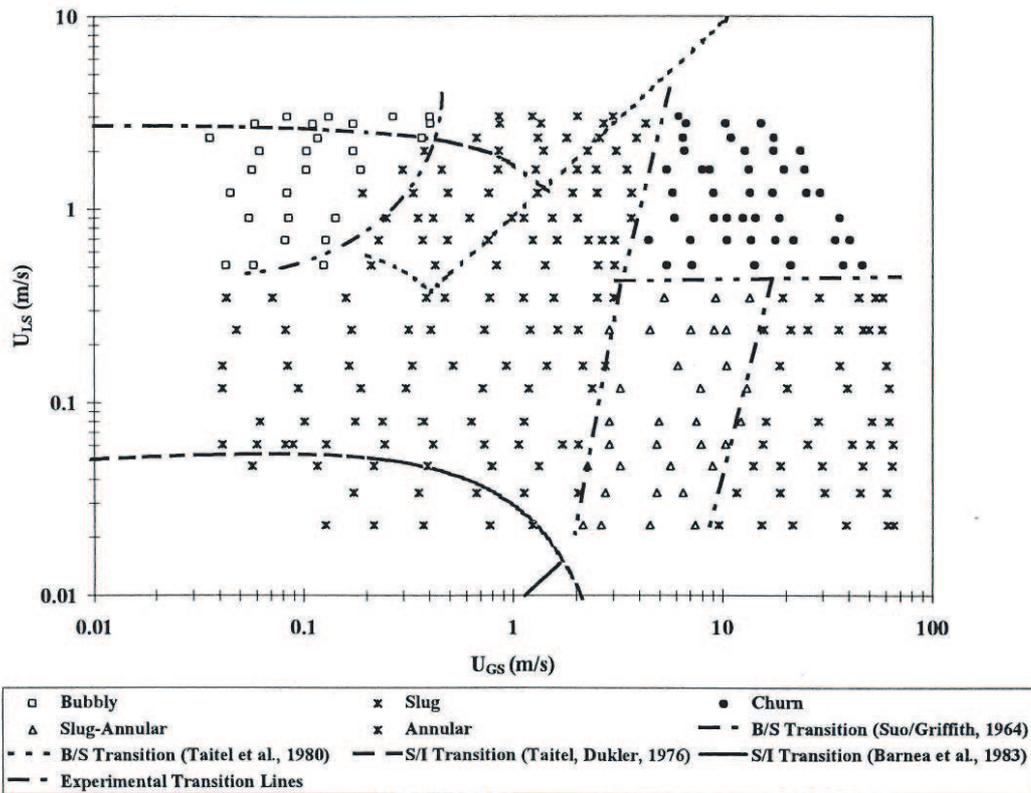


Abbildung 3.8: Strömungskarte für ein Kapillarrohr mit 1,5 mm Durchmesser [TGAKS99].

von Strömung in Kapillarrohen deutlich von häufiger untersuchten Strömungsformen in Rohren größeren Durchmessers abzugrenzen seien.

3.2 Entwicklung des Deltamischers

3.2.1 Anforderungen an den Mischer

Das Reduktionsmittel soll den Hydrolysekatalysator idealerweise vollkommen homogen beaufschlagen, um dessen katalytische Aktivität, welche über das gesamte Katalysatorvolumen gleichmäßig verteilt ist, optimal auszunutzen. Es wurde ein Mischer entwickelt, der in der Lage ist, folgende Anforderungen zu erfüllen:

- Gute Homogenisierung des Reduktionsmittels unabhängig vom Betriebspunkt.
- Vermeidung von festen Ablagerungen auf der Mischeroberfläche (Nebenprodukte: Abschnitt 2.5.6).
- Geringer Druckverlust zur Maximierung des Abgasteilstromes (Verfahrensvarianten: Abschnitt 1.4.2).
- Robustheit, Standfestigkeit
- Akzeptabler Fertigungsaufwand für ein Serienprodukt (Kosten).

3.2.2 Funktionsweise des Mischers

Die Geometrie des Mischers sowie dessen Anordnung im Abgassystem ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Der Mischer besteht aus einem dreieckförmigen Blech,

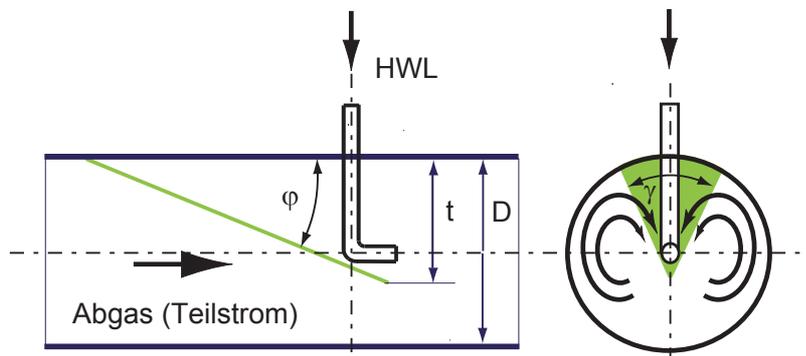


Abbildung 3.9: Funktionsprinzip des Deltamischers (grün) im Kontext der Sprayhomogenisierung [GSS07].

welches schräg in das Abgasrohr eingeführt wird. Die wesentlichen geometrischen Parameter der Anordnung (Abbildung 3.9) umfassen den Rohrdurchmesser D , die Eindringtiefe des Mischers t , den Anstellwinkel φ und den Öffnungswinkel des Mischers⁶ γ . Durch die Anströmung des Mischers mit Abgas wird ein gegenläufiges, stationäres Wirbelpaar erzeugt. Da die Wirbelintensität mit höherer

⁶Dieser Winkel bezieht sich nicht auf die dargestellte Projektion, sondern auf den Blechschnitt.

Anströmgeschwindigkeit durch das Abgas proportional zunimmt, ist die Homogenisierungsleistung weitgehend unabhängig vom Betriebspunkt. In [Ste07] werden Homogenisierungsmessungen vorgestellt, die mittels Traversierung einer Absaugsonde und FT-IR-Gasanalytik (Abschnitt 6.26) durchgeführt wurden (Abbildungen 3.10 und 3.11). Während sich das Sprayprofil ohne Mischer mit zunehmender Abgasgeschwindigkeit verjüngt, sind die Profile unter Einsatz des Mischers nahezu identisch.

Aufgrund der Positionierung des Mischers stromauf vom Injektor (Abbildung 3.9) kommt es nicht zum Kontakt mit dem Reduktionsmittel und die damit einhergehende Ablagerungsgefahr wird vermieden. Die Druckverlustbeiwerte liegen bei etwa einem Staudruck (Abbildung 3.13). Dies stellt verglichen mit den Druckverlustbeiwerten metallischer Katalysatorsubstrate einen sehr guten Wert dar. Die Druckverlustmessungen in [Ste07] an Substraten zeigen, dass Druckverlustbeiwerte von 20 eher die Regel darstellen. Die einfache Geometrie des Mischers lässt auf Robustheit und kostengünstige Herstellung schließen.

3.2.3 Entwicklung des Mischers

Die Idee, stationäre, definierte Wirbel an Rampen zu generieren, ist nicht neu. Ein Einsatzgebiet von Wirbelerzeugern ist beispielsweise die Erhöhung des Wärmeübergangs in Wärmeüberträgern [Fie95]. Ein in [Wer63] (auch zitiert in [Fie95] und [Van98]) aufgeführter, deltaförmiger Wirbelgenerator produziert ein gegenläufiges Wirbelpaar und weist einen Anstellwinkel φ von 20° auf. Aus der Darstellung kann auf einen Öffnungswinkel γ der Dreiecksspitze von etwa 30° geschlossen werden. Es entsteht ein koaxiales Wirbelpaar, welches mit bildgebenden Methoden (dispergierte Luftbläschen) fotografisch dargestellt wird. Untersuchungen am Lehrstuhl für Thermodynamik (Abbildung 3.12) zeigen, dass diese Winkel tatsächlich ein gutes Verhältnis von Wirbelzirkulation bezogen auf den aufzubringenden Druckverlust aufweisen und somit eine gute Lösung darstellen. Abbildung 3.12 beruht auf Simulationen einer Einmischstrecke im PKW-Maßstab mit einem Abgasrohrdurchmesser von $D=54$ mm und einer Mischerlänge von $t=D$. In [GSS05] wird ein Einsatz eines Deltamischers im Rahmen von Harnstoff-SCR in Kraftfahrzeugen erwogen, für ein Verfahren mit festem, zu Pulver vermahlenem

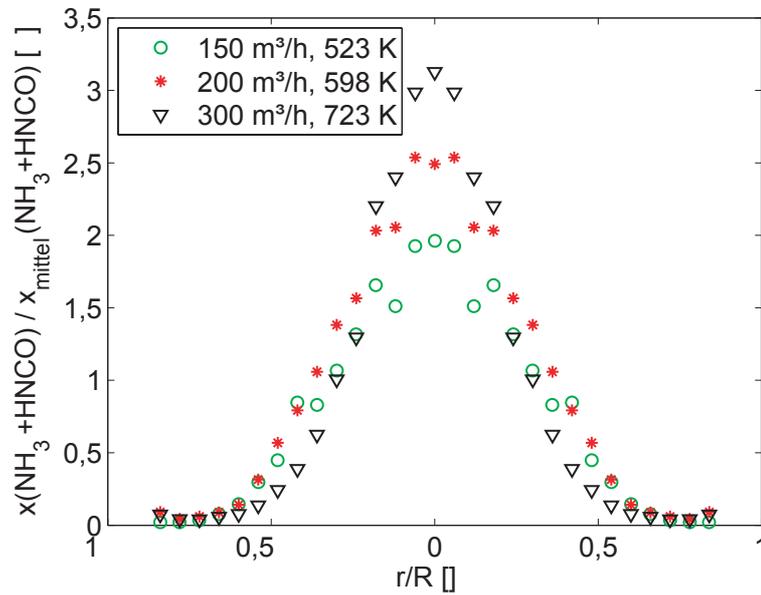


Abbildung 3.10: Radiale Reduktionsmittelverteilung nach drei Rohrdurchmesser ohne Deltamischer [Ste07].

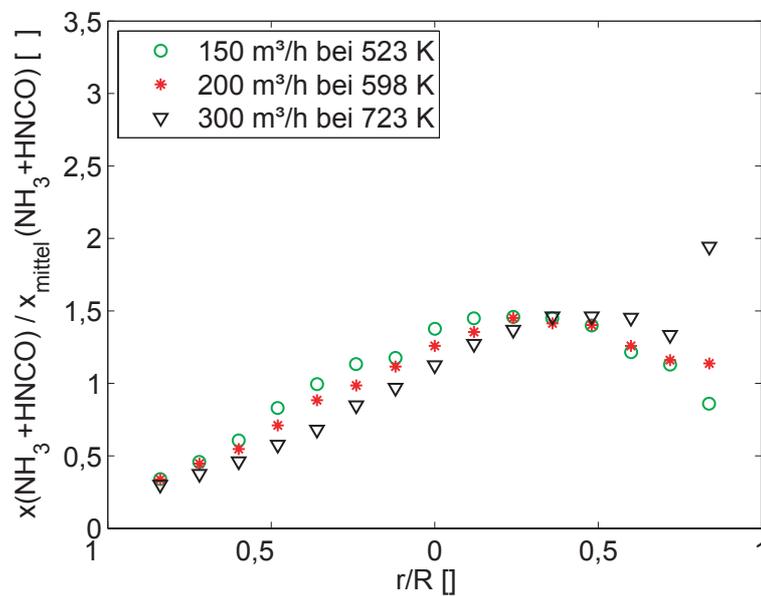


Abbildung 3.11: Radiale Reduktionsmittelverteilung nach drei Rohrdurchmesser mit Deltamischer [Ste07].

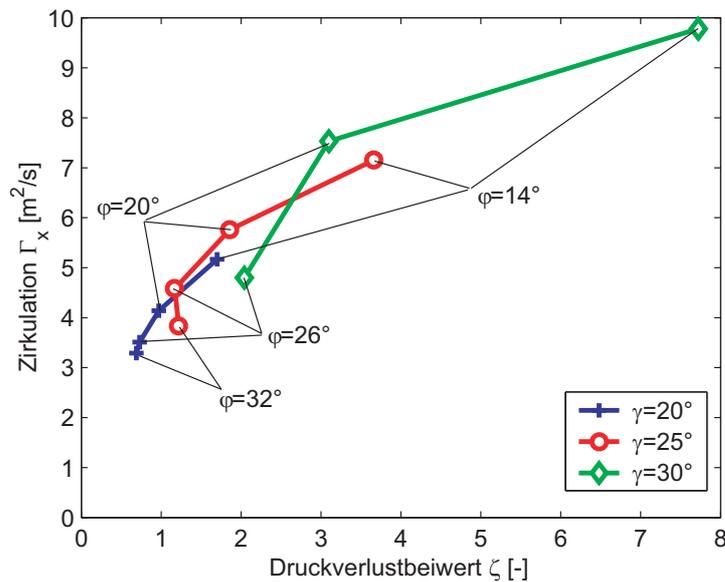


Abbildung 3.12: Zirkulation über dem Druckverlustbeiwert für verschiedene Mischergeometrien, $Re \approx 45000$ [Eck03].

Harnstoff. Die Eindüsung erfolgt radial über eine Öffnung an der Rohrwand im Bereich der Wirbelablösung⁷. Somit wird das luftgetragene Aerosol an der Wirbelablösestelle von den Wirbeln erfasst und die Rohrmitte transportiert. Bei geringen Eintrittsimpulsen, etwa Feststoff-Harnstoff oder druckluftlose Zerstäuber ist dies eine denkbare Lösung. Der Impuls des Freistrahls des luftunterstützten Zerstäubers in der vorliegenden Arbeit ist so groß, dass der Injektor koaxial zur Rohrachse angebracht wird (Abbildung 3.9), damit eine Beaufschlagung der Rohrwand vermieden werden kann.

Zur Analyse des Mischungsverhaltens und zur Bestimmung der Druckverlustbeiwerte wurden Messungen am Wasserkanal, Messungen am Motorenprüfstand des Lehrstuhls für Verbrennungskraftmaschinen in Kaiserslautern sowie CFD-Simulationen durchgeführt [GSS05]. Die Ergebnisse der Druckverlustanalyse sind in Abbildung 3.13 für die letztendlich gewählte Geometrie (s.u.) dargestellt. Damit eine ausreichende Abgasmenge den Teilstrom passieren kann (Abbildung 1.3), stellen niedrige Druckverluste innerhalb des Teilstromes eine entscheidende Auslegungsgröße dar. Daher kreuzt der Deltamischer in der ausgewählten Geometrie

⁷In Abbildung 3.9 ist das die Oberseite des Rohres.

den Rohrquerschnitt nur noch zu zwei Dritteln ($t = 2/3 \cdot D$). Daraus folgt eine etwas schwächere, aber weiterhin gegenüber einer Anordnung ohne Mischer deutlich verbesserte Homogenisierungsleistung, wie im Ergebniskapitel dieser Arbeit dargestellt. Maximale Homogenisierungsgrade von 50% (Abschnitt 6.38) bei der kurzen Homogenisierungslänge von drei Rohrdurchmessern weisen auf ein deutliches Verbesserungspotenzial hin. In weniger druckverlustkritischen Anwendungen, etwa einem Vollstromverfahren, wäre daher wieder ein längerer Mischer vorzuziehen.

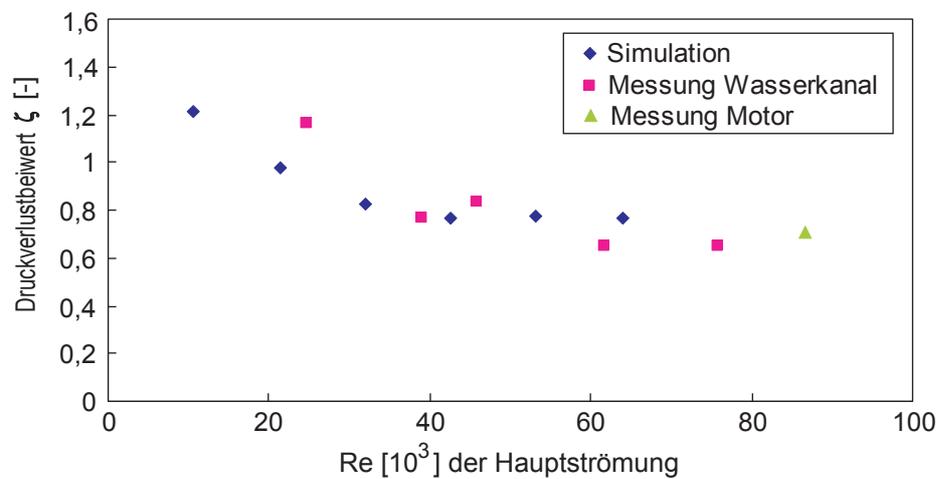


Abbildung 3.13: Druckverlustbeiwerte des Deltamischers [GSS05].

4 Versuchsanlage und Messtechnik

4.1 Versuchsanlage

4.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Die Versuchsanlage ermöglicht Untersuchungen zur Hydrolysestufe in Originalgröße¹. Anstelle von Motorenabgas wird heiße Luft eingesetzt. Durch diese idealisierten Bedingungen wird die Allgemeingültigkeit der Untersuchungen erhöht, Einflüsse der Abgaszusammensetzung auf die Thermo-Hydrolyse von Harnstoff [Hau07] entfallen. Abbildung 4.1 zeigt die Versuchsanlage stromauf der Messstrecke. Luft aus dem hauseigenen Druckluftnetz wird durch elektrische Lufterhitzer erwärmt. Nach einer Beruhigungsstrecke (monolithischer Katalysatorträger und Einlaufstrecke) folgen die in Kapitel 3 beschriebenen wesentlichen Anlagenkomponenten Injektor und Deltamischer. Über den Injektor wird das Reduktionsmittel eingebracht, der Deltamischer sorgt für verbesserte Homogenisierung. In die geschlossene Messstrecke (Abbildung 4.2) können Katalysatoren unterschiedlicher Länge eingepasst werden, da der Bereich stromauf flexibel verschoben werden kann. Weiterhin existieren mehrere Stutzen für die Einbringung von Absaugesonden sowie Fenster für die optische Zugänglichkeit (optional, nicht dargestellt). Mehrere Thermoelemente sind u.a. vor und nach dem Injektor sowie stromauf und stromab der Katalysatoren zur Messung der Gastemperatur in Abhängigkeit der axialen Rohrposition vorhanden.

¹bezogen auf die Hydrolyse im Teilstrom eines NFZ (Abbildung 1.3)

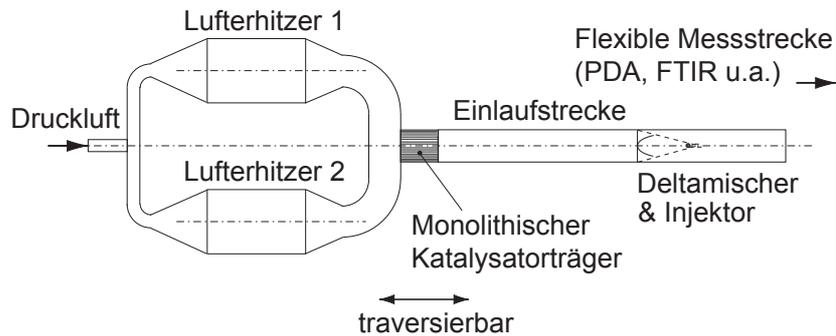


Abbildung 4.1: Bereich der Versuchsanlage stromauf der Messstrecke.

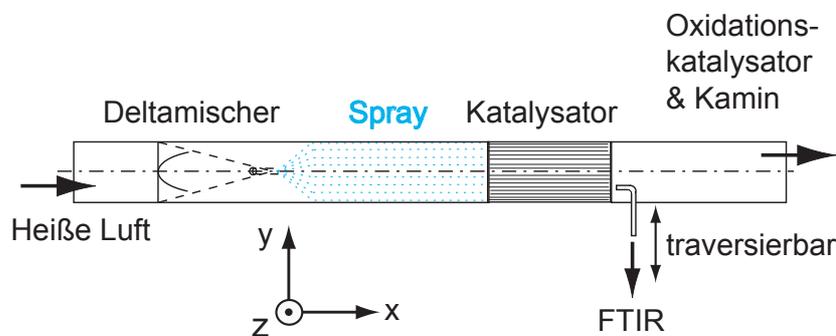


Abbildung 4.2: Messstrecke mit Katalysatoreinsatz variabler Länge.

4.1.2 Wahl der Betriebspunkte

Um die Vielzahl möglicher Betriebspunkte auf wenige Fälle zu begrenzen, wird ein Reduktionspotenzial von etwa 1000 ppm NO_x für den gesamten Abgasstrom angenommen. Über empirische Zusammenhänge, die allerdings je nach katalytischem Mechanismus variieren können, kann die einzubringende Reduktionsmittelmenge abgeschätzt werden. Es ergibt sich für den Teilstrom eine betriebspunktunabhängige Beladung von 20,7 g AdBlue bezogen auf 1 m³ (Normzustand) erhitzter Luft. Die ausgewählten Betriebspunkte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Sie werden durch die Volumenströme und Temperaturen der Luft (\dot{V}_A und T_A) sowie die Massenströme an AdBlue definiert.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Betriebspunkte.

Bezeichnung	Acronym	\dot{V}_A [m ³ /h Normzust.]	T_A [°C]	\dot{m}_{AdBlue} [g/h]
Niedriglast	NBP	150	250	3016
Mittellast	MBP	200	325	4141
Hochlast	HBP	300	450	6212

4.2 Messtechnik

4.2.1 Laserbeugungsverfahren

Zur globalen Tropfengrößenbestimmung wurde ein Laserbeugungsgerät eingesetzt. Im Wesentlichen besteht das Gerät aus einem Sender und einem Empfänger. Der Sender emittiert einen auf 10 mm aufgeweiteten Strahl eines Helium-Neon Lasers der Wellenlänge 632 nm. Der Empfänger besteht aus einem optischen Linsensystem und einem Fotodiodenfeld, welches in konzentrisch angeordnete, ringförmige Fotodioden aufgeteilt ist. Befinden sich keine Partikel oder Tropfen im Bereich zwischen Sender und Empfänger (Messvolumen), so trifft das Laserlicht auf das Zentrum des Diodenfeldes. Bei Anwesenheit von Partikeln im Laserstrahl entsteht Streulicht. Kleine Partikel streuen das einfallende Laserlicht über große Winkel, bei zunehmender Partikelgröße verengt sich das Streubild hin zu kleineren Winkeln in den Vorwärtsbereich. Mit zunehmender Partikelgröße steigt die Intensität des Streulichtes an. Aus der Verteilung der Intensitäten über den Detektorringen kann die Partikelgrößenverteilung entweder nach dem Modell der Fraunhofer-Beugung, oder, um die Vorhersagegenauigkeit zu verbessern und den Partikelgrößenbereich nach unten zu erweitern, nach der Mie-Theorie ermittelt werden [Kip07]. Moderne Geräte, wie das in dieser Arbeit eingesetzte, verwenden die Mie-Theorie. Da stets eine sehr große Anzahl an Partikeln vom aufgeweiteten Laserstrahl beaufschlagt wird und zusätzlich mit einer Messfrequenz von 4 Hz über einen längeren Zeitraum aufgezeichnet werden kann, gibt es keine Probleme, eine statistisch ausreichende Anzahl an Partikeln aller Größenklassen in die Volumenverteilung einzubeziehen. Aufgrund der Integration in Strahlrichtung arbeitet das Verfahren in dieser Raumkoordinate nicht räumlich aufgelöst, das Verfahren

eignet sich somit lediglich zur globalen Bestimmung der Tropfengrößenverteilung.

4.2.2 Phasen-Doppler-Anemometrie

Das Phasen-Doppler-Anemometer (PDA) dient zur gleichzeitigen Bestimmung von Größe und Geschwindigkeit von Tropfen. Gemessen wurde ausschließlich mit dem Medium Wasser (Abschnitt 3.1.3), da dieses Messverfahren eine extrem starke Abhängigkeit vom Brechungsindex des Tropfens aufweist. Schon bei Raumtemperatur kann bei einem feinen Spray aus Harnstoff-Wasser-Lösung ein hoher Wasseranteil innerhalb von Sekundenbruchteilen verdunsten, wodurch sich der Brechungsindex permanent verändert und für jeden Tropfen einen anderen Wert annehmen kann.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Konfiguration ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Bei dieser Anordnung wurde der Zerstäuber außerhalb der Versuchsanlage zur Ermittlung der Zerstäubercharakteristik (Abschnitt 3.1.3) vermessen. Die Minimalanforderung an die Konfiguration besteht aus zwei monochromatischen Laserstrahlen, die auf einen gemeinsamen Raumpunkt fokussiert sind, sowie zweier Detektoren, von welchen aus das Streulicht der Tropfen optisch an Photomultiplier weitergeleitet wird, wo die optischen Signale in elektrische Signale umgewandelt werden. In Abbildung 4.3 sind drei Detektoren eingezeichnet, diese Konfiguration wird als Fiber-PDA bezeichnet [Ofn01]. Das Prinzip der PDA sowie die Funktion des zusätzlichen Detektors wird weiter unten beschrieben. Die Detektoren sind ebenfalls auf den Fokuspunkt der Laserstrahlen ausgerichtet, welcher das Messvolumen bildet. Durchquert ein Tropfen dieses Messvolumen, so kann aus den Streulichtsignalen dessen Geschwindigkeit und Größe bestimmt werden. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Laserbeugungsverfahren werden bei der PDA einzelne Tropfen erfasst und statistische Aussagen wie etwa die Partikelgrößenverteilung erst durch nachträgliche Auswertung einer hohen Anzahl von Einzelmessungen erzielt. Dabei erhält man die auf Partikelanzahl bezogene Größenverteilung. Bei der Wahl der Messdauer zur Detektion der erforderlichen Zahl an Tropfen ist zu berücksichtigen, dass bei Umrechnung auf die volumenbezogene Tropfengrößenverteilung ein erheblicher Einfluss großer Tropfen zum Tragen kommt, die aber statistisch in verhältnismäßig geringer Anzahl auftreten.

Nachfolgend sind die physikalischen Grundprinzipien der PDA sowie Besonderheiten und erweiterte Funktionen des vorliegenden Gerätes kurz erläutert. Die Funktionsweise des Fiber-PDA wird in [Ofn01] sehr schön beschrieben.

Physikalisches Prinzip der Phasen-Doppler-Anemometrie

Abhängig von den Brechungsindizes der Medien der Umgebung (hier: Luft) und des Tropfens (hier: Wasser) existiert ein optimaler Winkel zwischen der Winkelhalbierenden der Detektoren zur Winkelhalbierenden der Sender. Für Wasser hat sich ein Wert von ca. 65° dieses Streuwinkels ϕ_s (Abbildung 4.4) als optimal erwiesen, da das Brechungssignal verhältnismäßig hoch ausfällt und das störende Reflexionssignal sehr schwach ausgeprägt ist.

Die Geschwindigkeitsmessung entspricht beim PDA dem Messprinzip der einfacheren Laser-Doppler-Anemometrie (LDA), wo aber keine Größenmessungen möglich sind. Das physikalische Prinzip beruht auf dem Dopplereffekt, der in dieser Anwendung bei einem sich bewegenden Objekt (Tropfen) eine Frequenzverschiebung des Streulichtes auslöst. Der Dopplereffekt ist allgemein in der Physik bekannt, nicht nur in der Optik, sondern beispielsweise auch im Bereich der Akustik. Gemessen wird die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Winkelhalbierenden der Laserstrahlen in der Ebene, welche durch die Laserstrahlen aufgespannt wird (Abbildung 4.3), wodurch sich für jeden der beiden Strahlen ein anderer Betrag der Geschwindigkeitskomponente des Tropfens in Strahlrichtung ergibt. Daraus resultiert für das Streulicht am Tropfen jeweils ein anderer Betrag der Frequenzänderung. Diese ist zu gering, um gemessen zu werden, aber die aus der Interferenz des gestreuten Lichtes aus den beiden Quellen gebildete Schwebungsfrequenz liegt um Größenordnungen niedriger und erlaubt Rückschlüsse auf die ursprünglichen Frequenzverschiebungen.

Während für die Geschwindigkeitsmessung ein Detektor ausreicht (LDA), stellen, wie bereits beschrieben, zwei Detektoren die Mindestvoraussetzung für das PDA dar. Jeder Detektor „sieht“ den Tropfen aus einem anderen Winkel. Das im Tropfen gebrochene Licht legt je nach Eintrittspunkt in den Tropfen unterschiedliche Wegstrecken zurück und tritt in Abhängigkeit der Eintrittsposition wiederum in verschiedene Richtungen aus. Dies führt zu Phasenverschiebungen des beobachteten Lichtes in Abhängigkeit von der Beobachtungsrichtung, wobei

die maximale Phasenverschiebung proportional zum Tropfendurchmesser ist. Aus der Phasenverschiebung kann die Tropfengröße berechnet werden.

Erhöhung der Messgenauigkeit

Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte PDA zeichnet sich durch drei Detektoren aus. Die in Abbildung 4.3 dargestellten Detektoren (1) und (3) definieren den bestimmbar maximalen Tropfendurchmesser. Dieser liegt vor, wenn die Phasenverschiebung nahezu 2π beträgt, da es keine Möglichkeit gibt, die absolute Anzahl an zurückgelegten Phasen zwischen Tropfen und Detektor zu zählen. Detektor (2) steht gegenüber den beiden anderen Detektoren in einem größeren Winkel zum Messvolumen. Dies führt einerseits zu einer höheren Genauigkeit der Messung, aber auch zu einem kleineren Dynamikbereich. Insgesamt folgt für das Messprinzip, dass der Dynamikbereich durch die Detektoren (1) und (3) vorgegeben wird, während die Genauigkeit durch die Messung zwischen (1) und (2) erhöht wird, aber aufgrund der möglichen Verschiebung um mehr als eine Phase zu seiner absoluten Einordnung der Information der erstgenannten Messung bedarf. Zusätzlich dürfen sich beiden Messungen nicht widersprechen, ansonsten ist die Messung als fehlerhaft zu betrachten. Die Software bietet diesbezüglich eine Möglichkeit zur Kontrolle der Plausibilität jeder Einzelmessung.

Bestimmung der Geschwindigkeitsrichtung

Die oben beschriebene Konfiguration kann nicht zwischen den beiden Richtungen der eindimensionalen Geschwindigkeitsbestimmung unterscheiden. Besonders bei turbulenten Strömungen ist dem Anwender die Flugrichtung eines Partikels oft nicht bekannt. Abhilfe verschafft eine Frequenzverschiebung des einen Laserstrahls gegenüber dem anderen Laserstrahl (40 kHz beim vorliegenden Gerät). Die Folge ist, dass sich die zu messenden Interferenzmuster (Fringes) zeitlich instationär verhalten, sie beginnen sich zu bewegen. Die Bewegungsrichtung des Tropfens bestimmt sich aus der Bewegungsrichtung der Fringes und der Richtung der Frequenzverschiebung im Verhältnis der beiden Strahlen untereinander.

Versuchsaufbau

Bei der Vermessung des Zerstäubers wurde das Messvolumen entsprechend dem in Abbildung 4.3 eingezeichneten Polarkoordinatensystem in radialer Richtung zur Sprayachse traversiert. Um Asymetrien durch Ungenauigkeiten im Zerstäuber zu kompensieren, wurde das idealerweise radialsymmetrische Profil sternförmig von mehreren Seiten abgefahren. Weiterhin wurde axial traversiert, um verschiedene Schnittebenen zu vermessen (Ergebnisse in Abschnitt 3.1.3).

Die Messungen in der Anlage wurden entsprechend der Anordnung nach Abbildung 4.4 durchgeführt. Die Traversierung erfolgte in horizontalen Linien verschiedener vertikaler Lagen unmittelbar am Rohraustritt (Ergebnisse in Abschnitt 6.3.2). Durch die Absaugung wurde vermieden, dass sich die fluiddynamischen Bedingungen der offenen Anordnung stark von einem geschlossenen Rohrquerschnitt unterscheiden. Eine offene Anordnung wurde gewählt, da zum Zeitpunkt der Entscheidung über die PDA-Messungen wesentliche Bereiche der Anlage bereits realisiert worden waren.

4.2.3 Fourier Transform Infrarot Spektroskopie

Die Fourier Transform Infrarot (FT-IR) Spektroskopie ist eine spezielle Ausprägung der Infrarotspektroskopie (IR). In [LLK04] sind Grundlagen und Funktionsweise beschrieben.

Messprinzip der Infrarotspektroskopie

Moleküle, die ein Dipolmoment aufweisen, können durch Infrarotstrahlung im Bereich zwischen 2–15 μm zum Schwingen angeregt werden, indem sich die Atome des Moleküls mit definierten Schwingungsmustern (z.B. asymmetrische Streck-schwingung) zueinander bewegen. Die Intensität der Schwingung hängt von der Übereinstimmung zwischen Anregungs- und Eigenfrequenz ab. Die im Molekül aufgenommene Schwingungsenergie äußert sich durch Absorption, d.h. der Abschwächung des Primärstrahls. Da die stoffabhängigen Absorptionsbanden bekannt sind, kann auf die stoffliche Zusammensetzung geschlossen werden. Es müssen aber stets Vergleichs- und Erfahrungswerte vorliegen, eine rein formelmäßige Beziehung ist nicht gegeben. Grundsätzlich können sowohl Gase, als auch

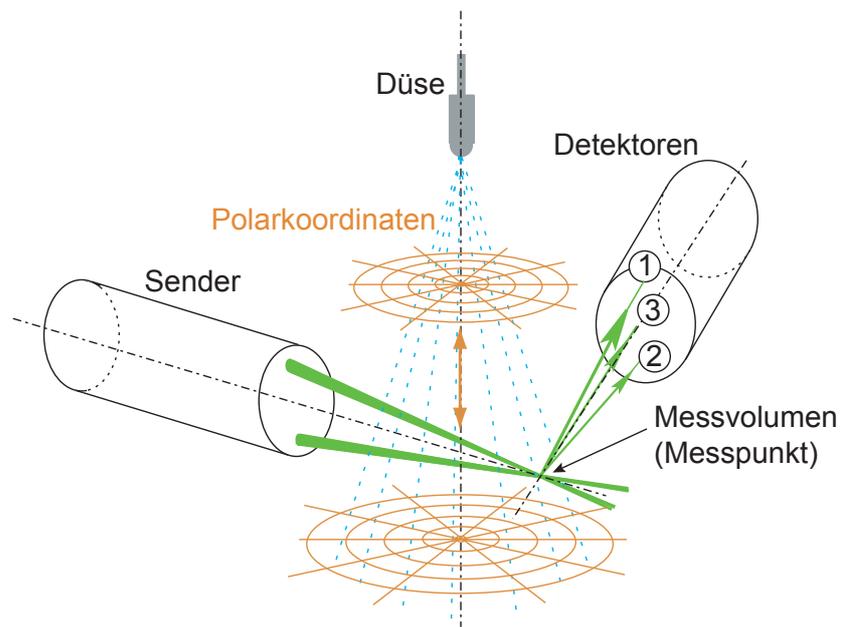


Abbildung 4.3: Anordnung des PDA beim Vermessen des Zerstäubers.

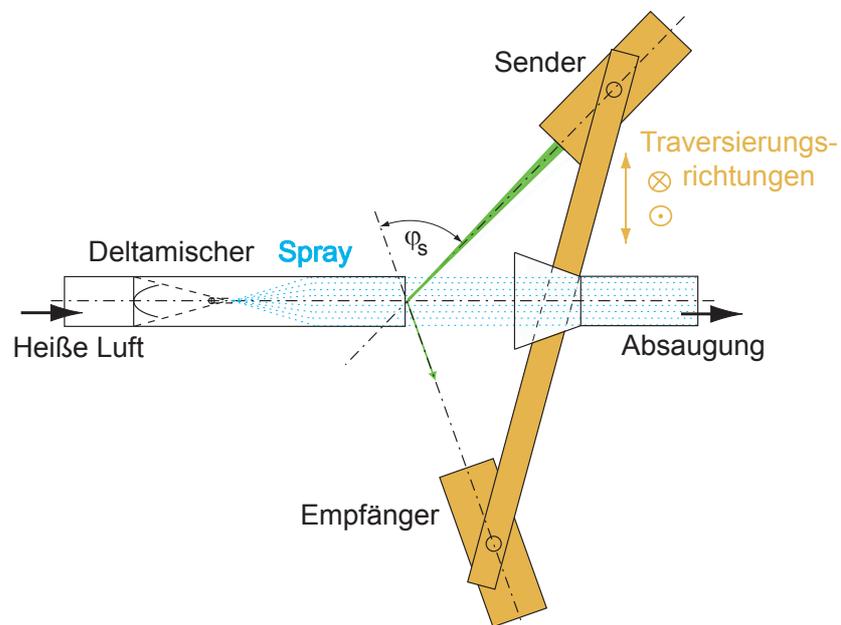


Abbildung 4.4: Anordnung des PDA beim Vermessen der Geschwindigkeitsprofile im Abgasrohr.

Flüssigkeiten und Feststoffe auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht werden.

Besonderheit der Fourier Transform Infrarot Spektroskopie

Während bei der gewöhnlichen Infrarotspektroskopie die verschiedenen Wellenlängen nacheinander abgefahren werden, kommt beim FT-IR eine Weißlichtquelle zum Einsatz. Über ein sog. Michelson-Interferometer werden zwei Primärstrahlen erzeugt, die in ihren Wellenlängen leicht verschoben sind und miteinander ein Interferogramm erzeugen. Über Fourier-Transformation wird die Information über die Strahlintensität nach Durchquerung der Probe in einzelnen Wellenzahlbereichen extrahiert.

Durchführung der Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein für Gasmessungen konfiguriertes Gerät eingesetzt. Die In-Situ-Probenahme erfolgte über eine radial traversierbare Absaugsonde im Abgasrohr (Abbildung 4.2). Zur Vermeidung von festen Nebenprodukten in der Absaugleitung wird diese auf ca. 185 °C thermostatisiert. Damit die Gaszusammensetzungen in der Messzelle und an der Absaugöffnung identisch waren, wurde nach jedem Traversierungsschritt ausreichend lange gespült, bevor die nächste Messung aufgezeichnet wurde.

5 Numerische Simulation

5.1 Generische Simulationen

5.1.1 Motivation für 1D-Simulationen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die Simulation von Verdunstung, Thermolyse und Einmischung von AdBlue von Interesse. Während die Einmischung nur im Rahmen einer dreidimensionalen CFD-Modellierung betrachtet werden kann, können Verdunstung und Thermolyse vereinfacht in Abhängigkeit von nur einer Ortskoordinate berechnet werden. Nicht erfasst werden hierbei die Einflüsse einer dreidimensionalen Umgebung, etwa die konvektive Erhöhung von Wärme- und Stoffübergang, die Schwankungen in der Verweilzeit, eine eventuelle gegenseitige Beeinflussung der Tropfen und Veränderungen der Gasphase hinsichtlich Temperatur und Zusammensetzung. Die eindimensionale Simulation bietet auch erhebliche praktische Vorteile. Modellierungsansätze und Algorithmen müssen erstellt werden, was einen hohen Bedarf an Test- und Validierungsläufen bedingt. Die eindimensionale Simulation wartet im Vergleich zur dreidimensionalen Simulation mit sehr kurzen Rechenzeiten auf und stellt geringere Anforderungen an die Hardware. Wärme- und Stofftransportvorgänge am Tropfen müssen als eigene, modellierte Berechnungsroutine¹ in eine dreidimensionale CFD-Simulation integriert werden, um dort für jeden Zeitschritt und jeden Tropfen differenzielle Änderungen bei Verdunstung oder Reaktion zu berechnen. Es ist naheliegend, diese Modelle zuvor in einer eigenen, autarken Entwicklungsumgebung zu validieren.

¹Ein derartiges Programm wird als User Defined Function (UDF) bezeichnet.

5.1.2 Auswahl der Modellbausteine

Anhand der Ausführungen in den Abschnitten 2.3 mit 2.5 werden im Folgenden die Festlegungen über zu implementierende Modellbausteine getroffen.

Aufgrund des erheblichen Einflusses des sich aufkonzentrierenden Harnstoffes muss dieser gemäß Abschnitt 2.4 bei der Verdunstung des in der Lösung vorhandenen Wassers berücksichtigt werden.

Der Einfluss der Wärmestrahlung von Rohrwänden wird in Abschnitt 2.4.6 ausführlich behandelt mit dem Ergebnis, dass das Verhältnis der Aufnahme von Strahlungsleistung zu konvektivem Wärmetransport bei Tropfen unter $100\ \mu\text{m}$ maximal 4 % beträgt und bei den gegebenen Partikelgrößenverteilungen des luftunterstützten Zerstäubers deutlich darunter liegt. Zudem gelten die Werte nur unter der Annahme, dass die Rohrwand Abgastemperatur erreicht, was in der Praxis nicht der Fall ist. Der Einfluss der Strahlung wird somit noch kleiner, weshalb er vernachlässigt wurde.

Die Kristallisation von Harnstofflösungen, in Abschnitt 2.4.2 behandelt, ist ebenfalls mit großen Unsicherheiten behaftet. Eine Berücksichtigung ist nur für den Fall eines deutlichen Einflusses auf den Verdunstungsverlauf vorgesehen, was im Ergebnisteil unter Abschnitt 6.2.3 geprüft werden wird. Die Verdunstung von Harnstoff nach der Wasserverdunstung wurde implementiert und konnte gemäß den Regeln der Verdunstung eines Einstoffsystems (Abschnitt 2.3) und den Dampfdrücken aus Abschnitt 2.4.7 modelliert werden. Die Alternative zur Harnstoffverdunstung, eine Modellierung von Reaktionskinetiken aus Abschnitt 2.5.5, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da der physikalische Vorgang der Harnstoffverdunstung als limitierend angesehen wurde (Abschnitt 2.5.5).

5.1.3 Umsetzung

Die Modellierung wurde in der Programmierumgebung MATLAB durchgeführt. Die Verdunstung von Wasser und von Harnstoff laufen sequentiell ab. Abbruchkriterium für die Wasserverdunstung und Einsatzkriterium der Harnstoffverdunstung ist das Erreichen der Schmelztemperatur reinen Harnstoffs (406 K), aufgrund der Beobachtung aus der Simulation, dass der Tropfen bei dieser Temperatur nur

noch maximal 2% Wasser enthält und der Dampfdruck von Harnstoff noch vernachlässigbar ist.

Im eindimensionalen Modell ist der Fortschritt der Verdunstung eine Funktion der Verweilzeit. Werden Ortskoordinaten angegeben, so korrelieren diese mit der Verweilzeit über die Leerrohrgeschwindigkeit beim jeweiligen Betriebspunkt.

Wird an Stelle eines Einzeltropfens ein Tropfenkollektiv berechnet, so wird die Verdunstungsmodellierung nacheinander für jede diskrete Tropfengrößenklasse einzeln durchgeführt. Die Ergebnisse der Tropfengrößenmessungen des Zerstäubers (Abschnitt 3.1) liegen als Volumen- und Anzahlverteilungen vor. Zu jedem Betriebspunkt wurde eine passende Rosin-Rammler-Verteilung (RRSB) ermittelt [Sch06]. In der Simulation werden anhand dieser Verteilung die diskreten Tropfengrößen, gemäß ihrem Anteil am Gesamtvolumen², gewichtet.

5.2 CFD-Simulation der Gasphase

5.2.1 Simulationsgegenstand

Die CFD-Simulationen wurden mit FLUENT durchgeführt. Simuliert wurde das Abgasrohr mit Injektor, Deltamischer und der Homogenisierungs- und Verdunstungsstrecke von mindestens drei Rohrdurchmessern. Neben dem heißen Abgas muss auch die Luft des Zerstäubers als Zufluss berücksichtigt werden (folgender Abschnitt). Die Strömung wurde stationär und kompressibel gerechnet.

5.2.2 Abstraktion des Injektors

Die Injektorgeometrie wurde für die Strömungsführung nicht detailliert betrachtet. Modelliert wurde nur der Düsenaustritt als *velocity inlet*³. Als Anfangsbedingung wurde eine Geschwindigkeit von 313 m/s, entsprechend den gasdynamischen Betrachtungen in Abschnitt 3.1, aufgegeben. Das Geschwindigkeitsprofil

²Die Gewichtung erfolgt über die Anzahlverteilung. Die Volumenverteilung darf nicht verwendet werden, da die Berücksichtigung des Volumenanteils bereits über das Volumen des simulierten Einzeltropfens einfließt.

³Dies ist die Geschwindigkeitsrandbedingung. Alternativ kann auch eine Druckrandbedingung aufgegeben werden.

eines turbulenten Freistrahls ist bekannt [TL72]. Für die Axialgeschwindigkeit auf der Freistrahllachse u_F gilt die einfache Beziehung:

$$u_F = \frac{6,4 \cdot u_e \cdot D_0}{x} \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnet u_e die Austrittsgeschwindigkeit direkt an der Zerstäuberöffnung. Da die Düse nahkritisch durchströmt wird, sind derartige Korrelationen nicht unmittelbar anwendbar. Der Strahl wird bei Austritt aus dem Injektor stärker aufgeweitet. In Abbildung 5.1 ist das mittels PDA vermessene Freistrahprofil auf der Sprayachse dargestellt, sowie das theoretische Freistrahprofil nach Gl. 5.1 für den realen Austrittsquerschnitt von 0,9 mm. Um den tatsächlichen Impuls des Freistrahls darzustellen und ohne Druckrandbedingung auszukommen, wurde ein Düsen-Ersatzquerschnitt so gewählt, dass das theoretische Profil möglichst deckungsgleich gegenüber dem gemessenen Profil erschien. Der neue Durchmesser ergab sich zu 1,26 mm. Das mit diesem Wert errechnete Profil ist ebenfalls in Abbildung 5.1 dargestellt. Dieser Ersatzdurchmesser lässt sich in guter Näherung mittels vorgegebenem Normvolumenstrom (20 L/min, Abschnitt 3.1) über die Massenerhaltung validieren⁴. Die zunehmende Abweichung der berechneten Geschwindigkeit von der gemessenen Geschwindigkeit bei wachsendem Abstand von der Düse kann auf zweierlei mögliche Einflüsse zurückgeführt werden: Zum einen auf den ansteigenden Impuls des Freistrahls mit zunehmendem Flüssigkeitsdurchsatz, wie aus der Druckerhöhung vor der Düse (Abbildung 3.2) ersichtlich wird, zum anderen auf die Trägheit der im realen Spray vorhandenen Tropfen. Der Impuls dieser Tropfen verzögert möglicherweise die Abbremsung des Freistrahls, wie beispielhaft aus den Abbildungen 5.2 und 5.3 hervorgeht. Die simulierten Kurven in den Abbildungen 5.2 und 5.3 basieren nicht mehr auf analytischen Lösungen, sondern wurden bereits CFD-Simulationen eines zweidimensionalen, radialsymmetrischen Modells entnommen (s.u.).

Entsprechend den obigen Ausführungen wurde der Ersatzquerschnitt der Düse auch in den CFD-Modellen zu 1,26 mm festgelegt, um eine Impulsquelle realistischer Ausprägung darzustellen.

⁴Über den Ersatzquerschnitt, die angenommene Austrittsgeschwindigkeit und den Umgebungsdruck ergibt sich ein Durchsatz von 23 L/min (Normbed.). Die kleine Abweichung ist wahrscheinlich auf den Impuls der Tropfen zurückzuführen.

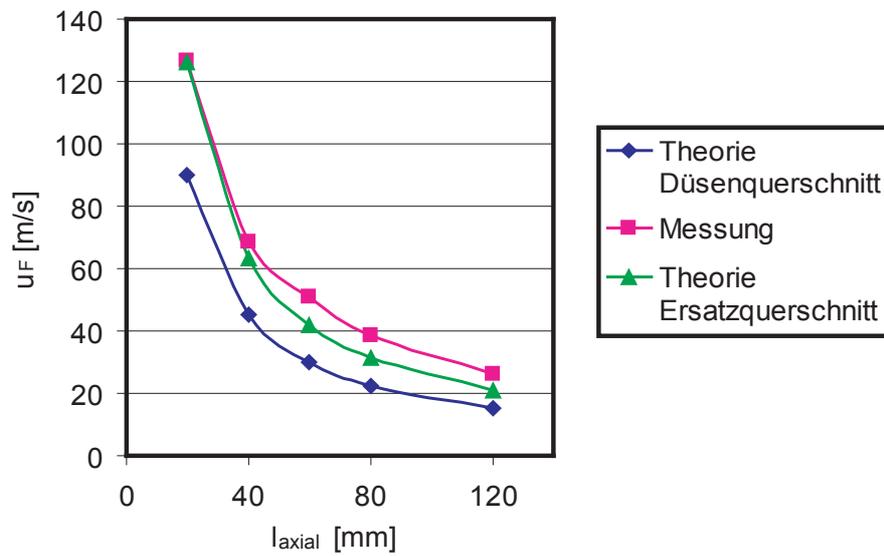


Abbildung 5.1: Ermittlung eines Ersatzquerschnittes durch Anpassung des Geschwindigkeitsprofils auf der Sprayachse.

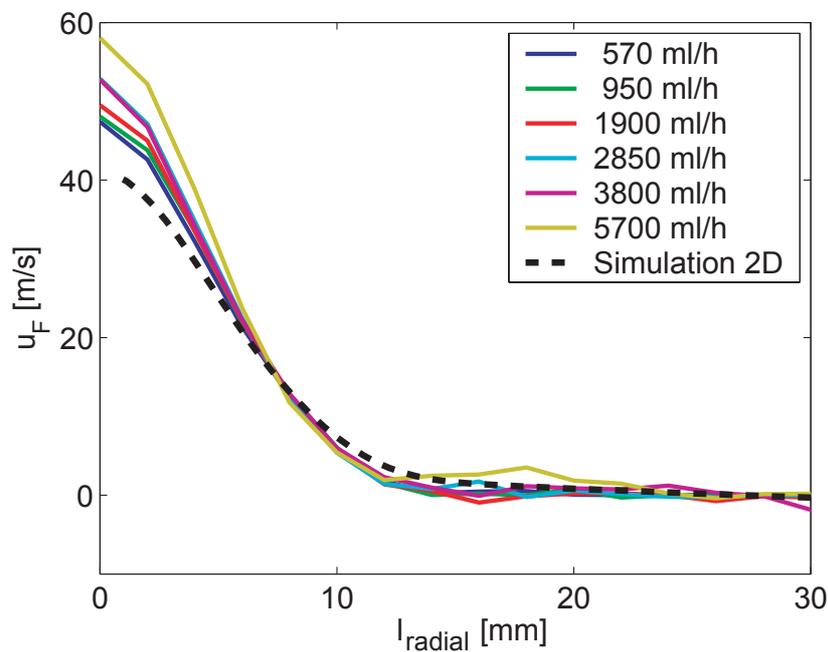


Abbildung 5.2: Übereinstimmung des radialen Geschwindigkeitsprofils des Freistrahls verschiedener Flüssigkeitsdurchsätze mit der 2D-Simulation, 60 mm nach Düsenaustritt.

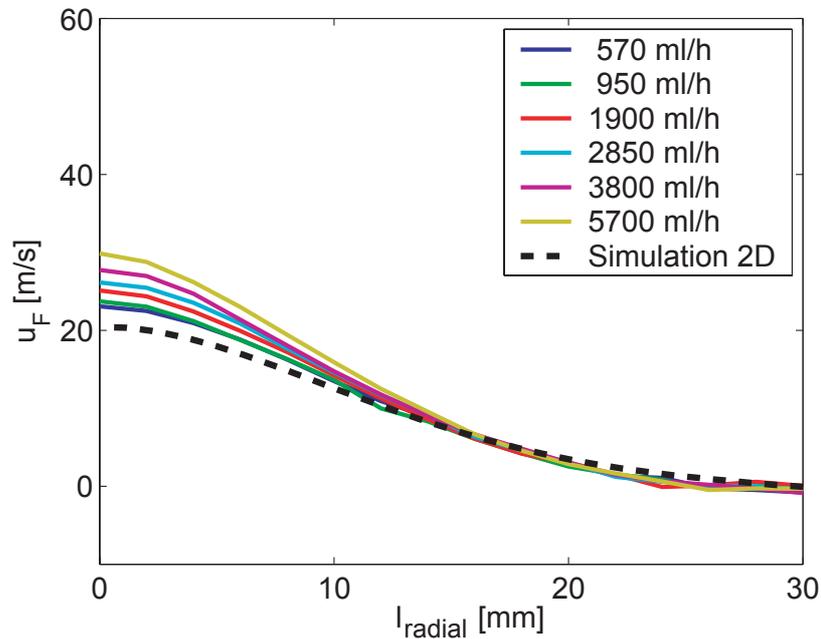


Abbildung 5.3: Übereinstimmung des radialen Geschwindigkeitsprofils des Freistrahls verschiedener Flüssigkeitsdurchsätze mit der 2D-Simulation, 120 mm nach Düsenaustritt.

5.2.3 Modellauswahl und Gittergenerierung

Grundsätzlich wurden nur RANS-Modelle benutzt. Simulationserfahrungen zeigten, dass das Reynoldsspannungsmodell (RSM) bessere Ergebnisse lieferte als das $k\epsilon$ -Modell, wenn der Freistrah in die Simulation eingebunden werden sollte. Daher wurde generell das Reynolds-Stress-Modell eingesetzt.

Nach Erprobung von strukturierten und unstrukturierten Gittern fiel die Entscheidung auf ein unstrukturiertes Gitter, bestehend aus Tetraederelementen. Dies hatte den Vorteil, dass stufenlos von einer extrem feinen Auflösung in Injektornähe auf die gröbere Auflösung in injektorfernen Bereichen übergegangen werden konnte, ohne sprunghafte Übergänge zu erzeugen. Das Verhältnis der Kantenlängen der feinsten Strukturen am Injektorausstritt zu den größten Strukturen betrug 1:30. Dieses hohe Verhältnis unterstreicht die Schwierigkeit, strukturierte Gitter zu applizieren. Die Abstände zwischen den Gitterpunkten wurden analog zur Ausbreitung des Freistrahls mit zunehmendem axialem und radialem Abstand vom Injektor allmählich vergrößert. Mit mehr als 2,1 Millionen Zellen

betrug die Simulation der Gasströmung auf vier Clusterrechnern mit Dual-Core Prozessoren, einige Tage.

Da sich der Injektor als die größere Herausforderung erwies, wurden die Modelle zunächst an einem zweidimensionalen Modell ohne Deltamischer mit knapp 41000 Zellen getestet, wobei für die Injektorachse Rotationssymmetrie als Randbedingung vorgegeben wurde. Beispielhafte Vergleiche des Geschwindigkeitsprofils mit Messungen wurden in den Abbildungen 5.2 und 5.3 dargestellt. Die Rechenzeit für das Modell betrug wenige Minuten. Das erfolgreich getestete Modell wurde unter ungefährender Beibehaltung der Gitterstrukturierung um den Injektor und der Kantenlängen der Tetraeder (Dreiecke im 2D-Modell) auf das dreidimensionale Modell übertragen.

5.3 CFD-Simulation der dispersen Phase

5.3.1 Simulationsgegenstand

Die Simulation der dispersen Phase erfolgte nach dem Euler-Lagrange-Ansatz [Pas04]. Im Gegensatz zum Euler-Euler-Ansatz, der die disperse Phase als Kontinuum auffasst, wird bei dieser Vorgehensweise eine begrenzte Anzahl individueller Partikel aufgegeben, deren Flugbahnen sich aus den Anfangsbedingungen und den angreifenden Kräften, u.a. aus der Gasphasensimulation (Abschnitt 5.2), ergeben. Die Verfolgung individueller Partikelpfade und eine instationäre, zeitabhängige Simulation der dispersen Phase waren erforderlich, um für jeden Zeitschritt und jedes Partikel einen differentiellen Fortschritt der Verdunstung zu ermitteln.

5.3.2 Abstraktion des Injektors

Auf eine Modellierung der Zerstäubung konnte verzichtet werden, da ausreichend Daten zum Zerstäuber zur Verfügung standen (Abschnitt 3.1). Dementsprechend wurden die im Folgenden angegebenen Anfangsbedingungen aus den Erkenntnissen des genannten Abschnittes abgeleitet. Anhand der Rosin-Rammler-Verteilungen der Tropfengrößenverteilungen im Spray (Abschnitt 5.1.3) wurde ein File mit definierter Anzahl einzelner Partikel erzeugt. Das File wurde über eine User-Defined-Function (UDF) in die CFD-Simulation eingelesen. In der UDF wurden

auch Ausgangsposition und Anfangsimpuls der Tropfen festgelegt. Die Tropfenaufgabe erfolgte in einer Ebene 20 mm stromab des Injektors, was der dem Injektor am nächsten kommenden Messebene der PDA-Messungen (Abschnitt 3.1.3) entsprach. Die Massenverteilung über dem Sprayquerschnitt wurde als Häufigkeitsverteilung vorgegeben, deren Halbwertsradius mit dem Halbwertsradius des Freistrahlwinkels ($4,84^\circ$, [TL72]) zusammenfiel. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da Messungen zur Massenverteilung nicht vorlagen. Diese Annahme kann indirekt überprüft werden, indem Traversierungsmessungen und CFD-Simulationen zum Freistrahprofil ohne DM (Abbildung 6.27 in Kapitel 6) verglichen werden. Die axialen Ausgangsgeschwindigkeiten wurden entsprechend den Erkenntnissen aus den PDA-Messungen abstrahiert und in zwei grobe Bereiche aufgeteilt. Tropfen mit einem Ausgangsdurchmesser von maximal $10\ \mu\text{m}$ besaßen Freistrahlgeschwindigkeit, während die Geschwindigkeit größerer Tropfen in Abhängigkeit ihres radialen Abstandes von der Sprayachse vereinfachend in zwei Bereiche aufgeteilt wurden: $13,5\ \text{m/s}$ für Tropfen innerhalb eines Radius von $8\ \text{mm}$, $4,4\ \text{m/s}$ außerhalb dieses Radius. Die radiale Geschwindigkeitskomponente ergab sich trigonometrisch aus der statistisch gemittelten Flugrichtung, die einem zum Injektorursprung verlängertem Strahl entsprach.

5.3.3 Weitere Methoden und Modelle

Der Algorithmus der Wasserverdunstung (Abschnitt 5.1.2) wurde als User Defined Funktion (UDF) hinterlegt, die Eingangs- und Ausgangsgrößen wurden zwischen der UDF und der 3D-Simulation bei jedem Rechenschritt ausgetauscht. Die Länge eines Zeitschrittes zur Verdunstungsberechnung musste unter Beachtung der Konvergenz des Verdunstungsmodells und der Minimierung der Rechenzeit gewählt werden und betrug $50\ \mu\text{s}$.

Vernachlässigung der Harnstoffverdunstung

Eindimensionale Simulationen (Abschnitte 5.1) und 6.2.6) zeigten, dass die Verdunstung des Harnstoffes aus AdBlue aufgrund der kurzen Eindüslungslänge und Verweilzeiten in der hier betrachteten Konfiguration zumindest bei niedrigen Betriebspunkten ($250\ ^\circ\text{C}$) vernachlässigt werden konnte.

Berücksichtigte Kräfte und Wechselwirkungen

Die Auswahl der zu berücksichtigenden Einflüsse auf die Partikeldispersion folgte den Ausführungen in Abschnitt 2.2. Diese Ausführungen ergaben, dass lediglich die Trägheitskraft und die Widerstandskraft unter Berücksichtigung des durch Verdunstung veränderten Widerstandsbeiwertes und die Gewichtskraft zu berücksichtigen waren.

Turbulente Dispersion der Tropfen

Würden viele Tropfen gleicher Größe in der Realität exakt dieselben Anfangsbedingungen aufweisen, so würden sich deren Flugbahnen im weiteren Verlauf stromab der Eindüsung im Mittel immer stärker voneinander unterscheiden. Dies ist auf den Einfluss der turbulenten Dispersion zurückzuführen. Die Berücksichtigung der turbulenten Dispersion erfolgte über das *Discrete Random Walk Model* [Flu05]. Einige Grundlagen sind in [FZ98] beschrieben.

In den RANS-Modellen werden turbulente Fluktuationen nicht tatsächlich dargestellt, sondern lediglich durch die lokale turbulente Energie als zeitlich gemittelte Größe über alle turbulenten Größenskalen modelliert. Daher ist zur Berücksichtigung der turbulenten Dispersion von Partikeln eine Modellvorstellung erforderlich, die von der Realität ausgeht, als wären tatsächlich individuelle, zeitliche und räumliche Fluktuationen vorhanden: Im Dispersionsmodell wird davon ausgegangen, dass ein Partikel (Tropfen) zu jeder Zeit mit einem kurzlebigen Wirbel der Turbulenz interagiert. Es müssen sowohl die Höhe der Geschwindigkeitsfluktuation des momentan mit dem Partikel wechselwirkenden Wirbels, als auch die Dauer der Interaktion bekannt sein. Der zeitlich integrale Partikelpfad setzt sich aus einer Abfolge solcher Interaktionen zusammen.

Die Höhe der mittleren Geschwindigkeitsfluktuationen korrelieren mit der turbulenten Energie k . In der Realität schwanken die Fluktuationen in Abhängigkeit der Größenskala des jeweiligen Wirbels. Diese Schwankung wird im Dispersionsmodell durch Multiplikation der mittleren Fluktuation mit einer normalverteilten Zufallsvariable nachgestellt. Die Variable wird bei jedem Eintritt in einen (fiktiven) neuen Wirbel erneut erzeugt. Erst hiermit entstehen voneinander abweichende, stochastische Partikelpfade. Bei der Interaktion des Partikels mit der Gaspha-

se wird der Geschwindigkeitsvektor der Fluktuation zum mittleren Strömungsfeld addiert und die Änderung der Partikelbewegung gemäß den berücksichtigten Kräften (Widerstand, Trägheit, etc.) berechnet.

Die Zeitdauer der Interaktion mit einem Wirbel hängt ab von der Wirbellebensdauer und der Zeit, die der Partikel benötigt, um den Wirbel zu durchqueren. Der jeweils kleinere Wert ergibt die Interaktionszeit. Die Wirbellebensdauer wird durch die turbulente Energie k linear erhöht und mit der Dissipationsrate ϵ linear vermindert. Die Zeitdauer der Wirbeldurchquerung ergibt sich aus dem charakteristischen Längenmaß des Wirbels und der Relaxationszeit des Partikels.

Generierung der Simulationsergebnisse

Weil bei der Euler-Lagrange'schen Simulation einzelne Tropfen simuliert wurden, musste die Anzahl der simulierten Tropfen zur Erzielung realistischer Rechenzeiten auf ein notwendiges Maß reduziert werden. Da die Abbildung des realen Volumenstromes an Tropfen nicht möglich war, konnte eine Rückwirkung mit der Gasphase oder eine gegenseitige Beeinflussung der Tropfen untereinander ebenfalls nicht abgebildet werden. Dies war aber auch nicht erforderlich, da Beeinflussungen der Tropfen untereinander und Rückwirkung auf die Gasströmung vernachlässigt werden konnten (Abschnitte 2.2.2 und 2.2.3). Der Vorteil dieser Vernachlässigungen lag in der Möglichkeit, verschiedene Größenklassen oder Bereiche von Größenklassen als separate Rechnungen zu behandeln und erst im Postprocessing entsprechend ihres Volumenanteils zu gewichten und zusammenzuzählen. Die Anzahl sehr kleiner Tropfen war um Größenordnungen höher als die Anzahl der Tropfen in der größten Tropfenklasse, die aber aufgrund des erheblich größeren Volumens der einzelnen Tropfen einen ähnlich hohen Anteil an der Volumenverteilung aufwiesen. Wären alle Tropfengrößenklassen simultan simuliert worden, so hätten erheblich mehr kleine Tropfen eingebracht werden müssen, als statistisch erforderlich, um auch den großen Tropfen zu einer statistisch repräsentativen Anzahl zu verhelfen. Unrealistische Rechenzeiten wären die Folge gewesen. Aus diesem Grunde wurde die Rosin-Rammler-Verteilung (Absatz 5.1.3 diskretisiert und in drei als eigenständige Simulationen durchzuführende Bereiche aufgeteilt [Sch06]. Diese beinhalteten die Tropfengrößen 8 μm , 18 μm sowie das Kollektiv 28–78 μm diskretisiert in 10 μm -Schritten. Es wurde somit der Bereich

etwa von DV10 bis DV90 (Abbildung 3.3) abgedeckt.

Das Auslesen der Partikeldaten (Position, Größe, Verdunstungsgrad, Geschwindigkeitskomponenten) erfolgte in definierten radialen Schnittebenen des Abgasrohres in Intervallen von je 20 mm von der Injektoröffnung, wobei zusätzlich die Abstände des ein- zwei- und dreifachen Rohrdurchmessers aufgenommen wurden, falls nicht mit den regulären Abständen identisch. Die Daten der Tropfen wurden bei Durchquerung jeder Ebene in Analogie zu einem Sieb festgehalten.

6 Ergebnisse

6.1 Definitionen von Bewertungsgrößen

Zur quantitativen Bewertung von Verdunstungsleistung und Homogenisierungsgrad werden geeignete Größen eingeführt. Dabei werden einheitlich Größen im Sinne von Wirkungsgraden von null bis eins angestrebt, da diese im Hinblick auf die Zielsetzung die höchste Aussagekraft besitzen.

Der Verdunstungsgrad kann auf das Wasser in der Lösung angewandt werden bei gleichbleibender Harnstoffmasse [GSS07] und wird im vorliegenden Kapitel auch auf die Verdunstung von reiner Harnstoffschmelze angewandt. Bei der simultanen Verdunstung mehrkomponentiger Gemische wären aufwändigere Ausdrücke erforderlich. Der Verdunstungsgrad η_{verd} für einphasige Komponenten (Stoffkomponente i) ist hier wie folgt definiert:

$$\eta_{verd} = 1 - \frac{m_{i,Tr}}{m_{i,0}} \quad (6.1)$$

Das Verhältnis von aktueller Masse $m_{i,Tr}$ im Tropfen zur Ausgangsmasse $m_{i,0}$ im Tropfen zum Zeitpunkt der Eindüsung strebt gegen null für vollständige Verdunstung, der Verdunstungsgrad nimmt den Wert Eins an.

Die quantitative Charakterisierung der Homogenisierung wird häufig anhand einer lokalen Standardabweichung der Konzentration vom Mittelwert vorgenommen, wie etwa in Holdeman et al. [HLB97]. Werden anhand lokaler Konzentrationen Auswertungen an nicht homogenen Geschwindigkeitsprofilen vorgenommen, dann muss der Massenstrom bzw. die Strömungsgeschwindigkeit mit einbezogen werden, so geschehen in Grünwald et al. [GSS05]. Um diese Problematik zu vermeiden, wird in der vorliegenden Arbeit ein Auswerteverfahren angewendet, welches erlaubt, die Harnstoffmasse in der zu untersuchenden Querschnittsebene analog eines Siebes über einen längeren Zeitraum zu kumulieren (Abschnitt 5.3.3).

Demnach genügt eine einfache Formulierung zur Berechnung der Ungemischtheit σ_{ungem} mit den finiten Flächenelementen A_i :

$$\sigma_{ungem} = \sum_{i=1}^n \left(\left| 1 - \frac{m_i}{\bar{m}} \right| \right) \frac{A_i}{A} \quad (6.2)$$

Dabei sind \bar{m} die über den Querschnitt gemittelte Masse und A die Querschnittsfläche des Abgasrohres. Im Gegensatz zu Formulierungen mit quadrierten Standardabweichungen, wie etwa in [HLB97], bietet Gl. 6.2 unter Verwendung des Betrags anstelle des Quadrates den Vorteil einer direkten Proportionalität zwischen dem Verhältnis von „nutzbarer“ Reduktionsmittelmasse zu gesamter Reduktionsmittelmasse und σ_{ungem} . Dies ermöglicht die unten beschriebene Definition als Wirkungsgrad, weshalb die Formulierung im Rahmen des Vorhabens eingeführt wurde. Für sehr schlechte Durchmischung (Strähne) tendiert der Wert von σ_{ungem} gegen zwei. Dieser Grenzwert kann wie folgt veranschaulicht werden: Zu jedem Mangel an Reduktionsmittel muss zur Erfüllung der Massenerhaltung an anderer Stelle ein entsprechender Überschuss vorhanden sein, weshalb die Abweichungen vom Mittelwert doppelt berücksichtigt werden. Da der Überschuss nicht nutzbar ist, muss die Ungemischtheit mit dem Faktor $1/2$ multipliziert werden. Daraus ergibt sich die folgende Formulierung des Mischungsgrades:

$$\eta_{hom} = 1 - \frac{1}{2} \cdot \sigma_{ungem} = 1 - \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n \left(\left| 1 - \frac{m_i}{\bar{m}} \right| \right) \frac{A_i}{A} \quad (6.3)$$

Der Mischungsgrad hat aufgrund der oben angesprochenen Verwendung eines Betrages anstelle einer Quadratur der Standardabweichung den Charakter eines echten Wirkungsgrades: Wird beispielsweise eine Katalysatoreintrittsfläche betrachtet, wobei die einzumischende Komponente mit einer bereits vollständig im Abgas homogenisierten zweiten Stoffkomponente reagieren soll, dann liefert dieser Mischungsgrad die quantitative Verschlechterung des katalytischen Umsatzes aufgrund mangelnder Homogenisierung. Diese Voraussetzungen wären beispielsweise am SCR-Katalysator gegeben. Dazu ein Beispiel: Läge ein ansonsten perfektes System vor, welches lediglich durch mangelhafte Durchmischung begrenzt werde, so ergäbe ein Wert von $\eta_{hom}=0,2$ eine Reduktion von lediglich 20% der Stickoxide.

6.2 Eindimensionales Simulationsmodell

In Abschnitt 5.1.1 wurde erläutert, dass die Vielzahl der physikalischen und chemischen Phasenvorgänge ein eindimensionales, numerisches Modell erfordert, bevor eine Implementierung in einen dreidimensionalen Code sinnvoll ist. Dieses Modell besitzt lediglich eine Zeitkoordinate, oder bei Annahme konstanter Tropfengeschwindigkeit, eine Raumkoordinate. Im Folgenden werden Ergebnisse vorgestellt, die mit Hilfe dieses Modells entstanden sind. Zu beachten ist hierbei, dass folgende Einschränkungen der Aussagekraft gegeben sind:

1. Die Konvektion wird vernachlässigt, die Tropfen ruhen relativ zum sie umgebenden Abgas.
2. Die Temperaturabsenkung des Abgases durch die Verdunstung in der Umgebung des Tropfens wird vernachlässigt.

6.2.1 Verdunstungszeit

Bereits in Abschnitt 2.3.6 wurde darauf hingewiesen, dass sich die Gesamtverdunstungszeit eines Tropfens näherungsweise proportional zum Quadrat des Tropfenausgangsdurchmessers verhält. Dies gilt mit einer hohen Genauigkeit trotz weiterer Effekte, wie Aufheizung, Aufkonzentration, Kristallisation und aller weiteren Einflüsse, die gemäß Kapitel 5 implementiert wurden. Exemplarisch ist in Abbildung 6.1 der Verlauf des Quadrats des Tropfendurchmessers über der Verdunstungszeit für alle drei Betriebspunkte dargestellt. Es sind zwei unterschiedliche Abweichungen vom linearen Verlauf erkennbar: Zum einen die Aufwärmphase des Tropfens zu Beginn, zum anderen die verminderte Tropfendurchmesserreduktion aufgrund der Harnstoffaufkonzentration im späteren Verlauf und besonders gegen Ende des Verdunstungsprozesses. Die Abbildungen 6.2 und 6.3 unterstreichen die hohe Bedeutung feiner Zerstäubung zur Erzielung kurzer Verdunstungszeiten. Weiterhin ist die Verdunstungszeit in etwa proportional zur Differenz aus Abgas- und Tropfenausgangstemperatur (Abbildung 6.4), was sich auch aus der Wärmetransportgleichung und der Analogie von Wärme- und Stoffübergang ergibt (Kapitel 2.3).

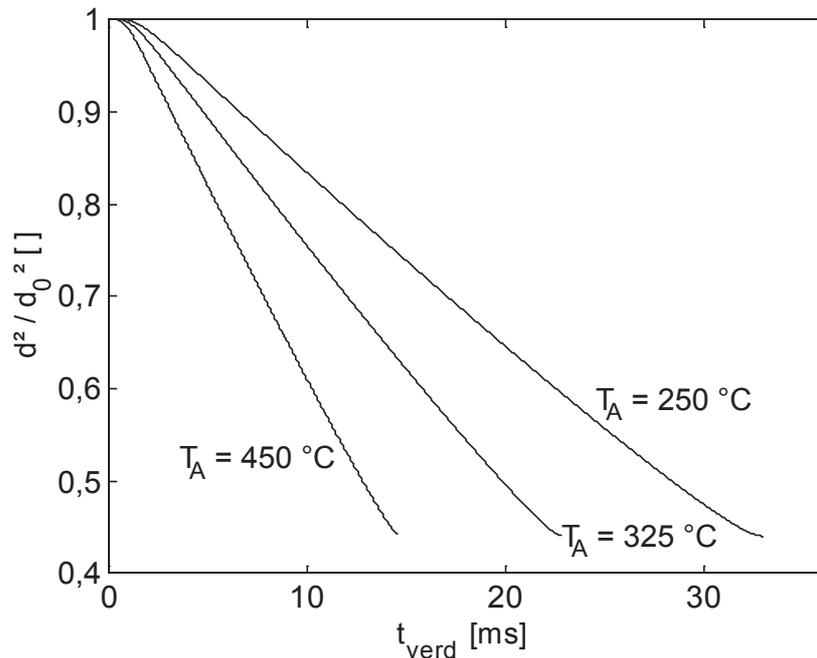


Abbildung 6.1: Quadrat des Tropfendurchmessers als Funktion der Verweilzeit, beispielhaft für $d_0=30\text{ }\mu\text{m}$.

6.2.2 Einfluss des Wasserdampfgehaltes im Abgas

In Abschnitt 2.3.7 wurde der Einfluss des Wasserdampfgehaltes des Abgases auf den Verdunstungsvorgang beschrieben. In allen hier vorgenommenen Berechnungen wird ein konstanter Wasserdampfgehalt von 5% angenommen, resultierend aus der motorischen Verbrennung. Zum einen schwankt dieser Wert je nach Betriebspunkt und Charakteristik des Dieselmotors (Abschnitt 2.4.5), zum anderen bewirkt die Verdunstung eine starke lokale Zunahme der Wasserdampfkonzentration in räumlichen Bereichen hoher Tropfenkonzentrationen. Im Mittel ergibt sich für das in dieser Arbeit betrachtete System mit verhältnismäßig hohen NO_x -Rohemissionen ein (maximaler) Wassereintrag durch (vollständige) Verdunstung von etwa 14 g/m^3 bezogen auf den Normvolumenstrom des Abgases. Dies führt zu einer maximalen Erhöhung der mittleren, molaren Wasserdampfkonzentration von angenommenen 5% auf etwa 7%. Abbildung 6.5 zeigt einen Vergleich zwischen zwei verschiedenen Annahmen: Im ersten Fall wird der Wasserdampf im Abgas komplett vernachlässigt, im zweiten Fall wird angenommen, dass das Abgas 10%

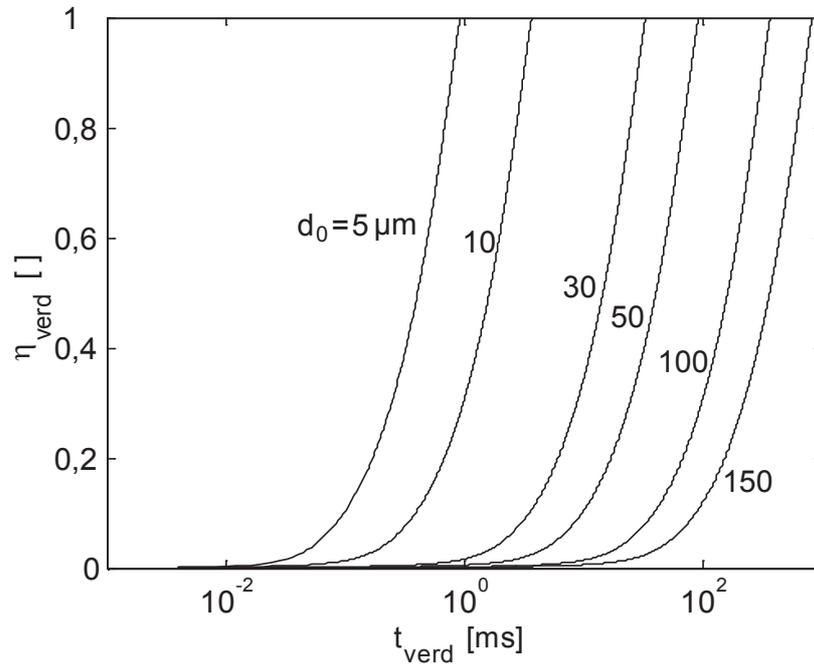


Abbildung 6.2: Verdunstungsgrad von Wasser in AdBlue bei 250 °C [GSS07].

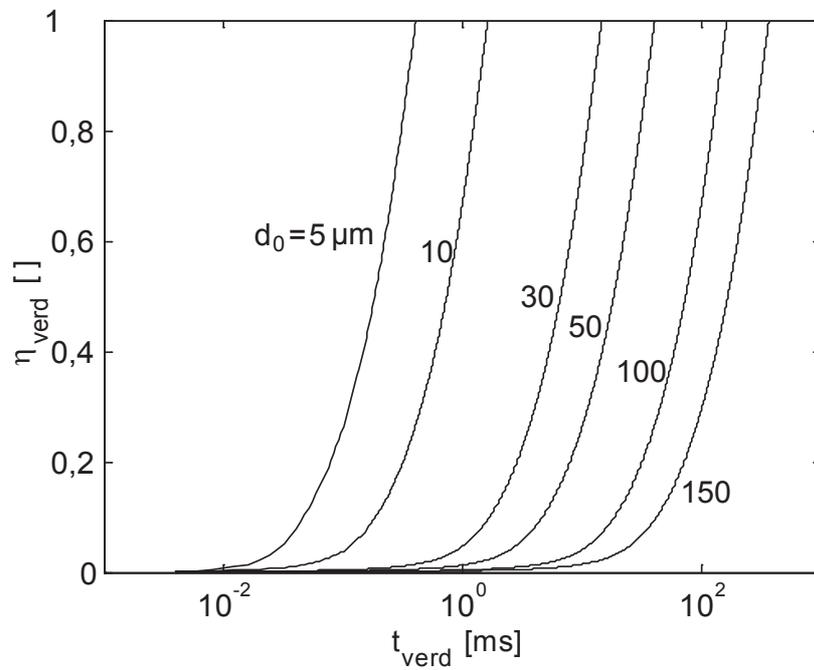


Abbildung 6.3: Verdunstungsgrad von Wasser in AdBlue bei 450 °C.

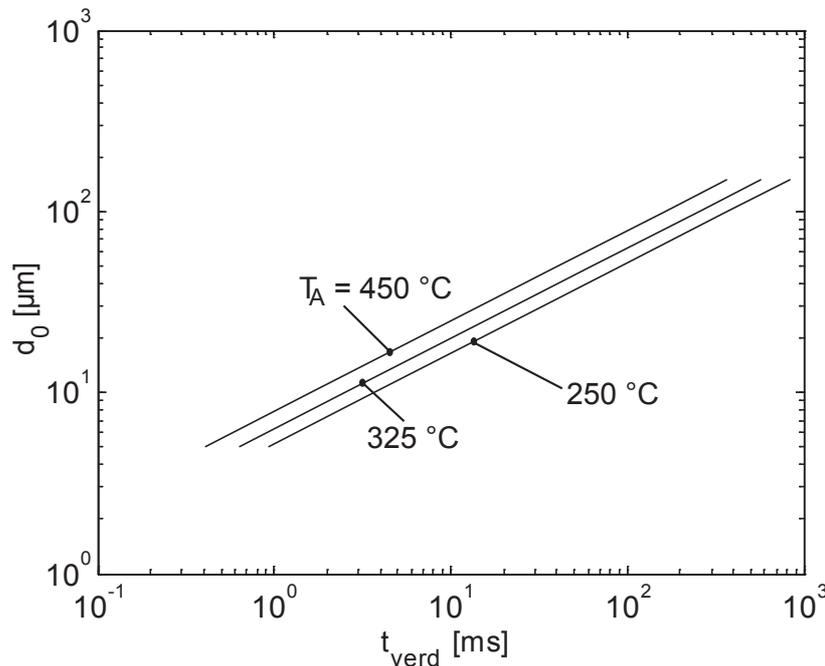


Abbildung 6.4: Verdunstungszeit von Wasser in AdBlue als Funktion der Abgas-temperatur.

Wasserdampf enthalte. Die Zusammenhänge gelten unabhängig vom Ausgangsdurchmesser des Tropfens (Abschnitt 6.2.3). Aus Abbildung 6.5 geht hervor, dass die Abweichung verhältnismäßig gering ausfällt. Ein mittlerer Wasserdampfgehalt von 5% kann somit angenommen werden, ohne dass Abweichungen in der Realität das Ergebnis signifikant beeinflussen.

6.2.3 Übersättigung

In Abschnitt 2.4.2 wurde bereits auf die Möglichkeit von Übersättigungszuständen im Tropfen während der Verdunstung hingewiesen. Im Folgenden soll beobachtet werden, unter welchen Umständen Übersättigung auftritt und gegebenenfalls eine quantitative Analyse vorgenommen werden.

Bei Auftragung über einer normierten Zeit \hat{t} ist die Darstellung von Tropfendurchmesser, Tropfentemperatur und Übersättigung unabhängig vom Tropfenausgangsdurchmesser, d.h. die Kurven haben stets dieselbe Gestalt. Der Anteil der Übersättigungszeit im Verhältnis zur gesamten Verdunstungszeit ist somit

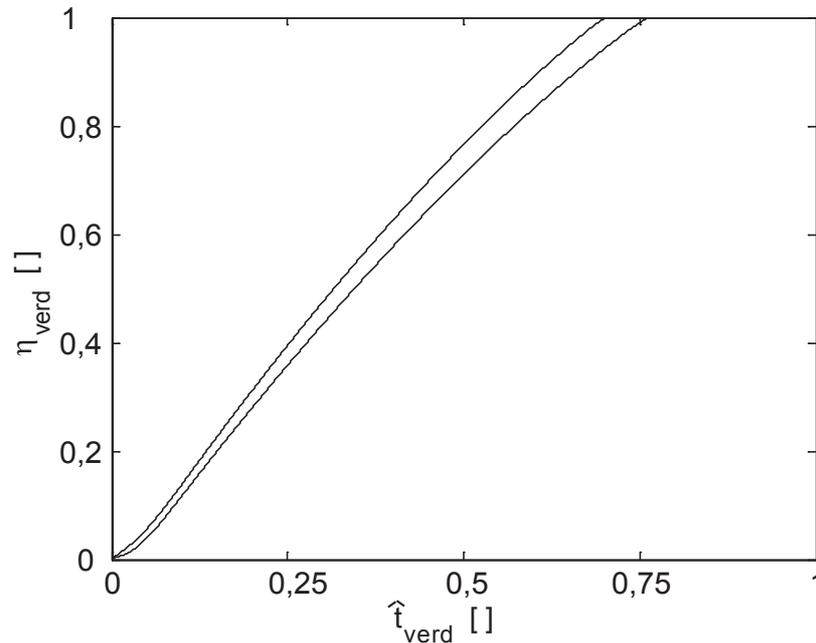


Abbildung 6.5: Vergleich zwischen der Annahme von 0% und 10% Wasserdampfgehalt im Abgas.

lediglich eine Funktion der Abgastemperatur (Abbildung 6.6). Am unteren Betriebspunkt (NBP)¹ beträgt die Periode der Übersättigung 20%, am mittleren Betriebspunkt (MBP) beträgt sie nur noch 16% und am höchsten Betriebspunkt (HBP) verbleiben noch 10%. Die absoluten Zeiten der Übersättigungsperiode sind somit bei Kenntnis absoluter Verdunstungszeiten (Abbildung 6.4) ermittelbar. Für einen 100 μm Tropfen bei 250 $^{\circ}\text{C}$ ergibt sich beispielsweise eine Verdunstungszeit von 300 ms und eine Übersättigungsperiode von etwa 60 ms. Bei Annahme höherer konstanter Nußeltzahlen (Vorliegen von erzwungener Konvektion) bleiben die Verhältnisse von Übersättigungsperiode zu Verdunstungszeit konstant, für die absolute Verdunstungszeit liefert die Simulation eine nahezu, aber nicht ganz umgekehrt proportionale Verringerung. Beispielsweise ergibt sich bei einer Verzehnfachung der Nußeltzahl ($\text{Nu}=20$) für den unteren Betriebspunkt (NBP) eine Verdunstungszeit von ca. 37 ms.

Neben der Dauer der Übersättigung ist auch der Grad der Übersättigung von Interesse. Im Gegensatz zur Dauer der Übersättigungsperiode ist der Grad der

¹Eine Übersicht über die gewählten Betriebspunkte ist in Abschnitt 4.1.2 gegeben.

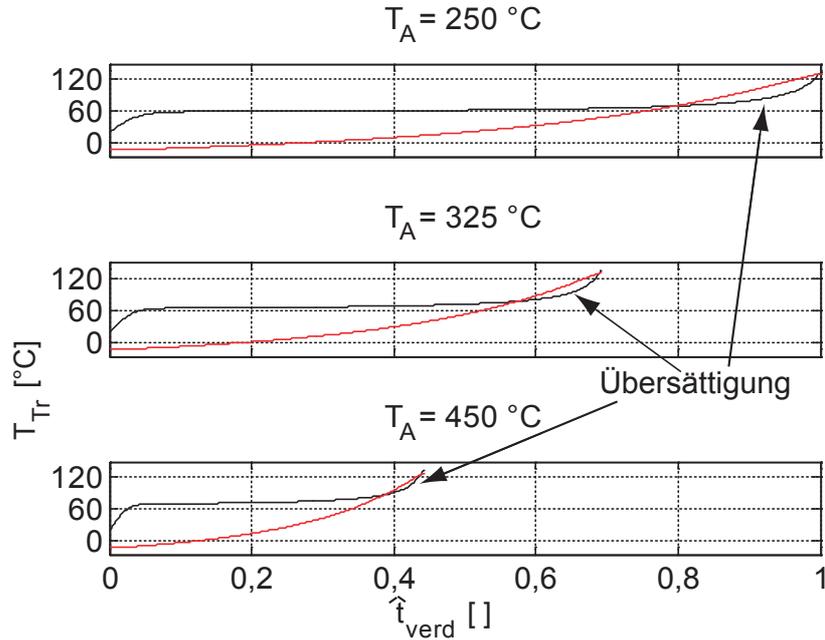


Abbildung 6.6: Tropfentemperatur und Schmelzkurve (rot) über der normierten Verweilzeit.

Übersättigung nicht nur relativ, sondern auch absolut betrachtet nur von der Abgastemperatur, nicht aber vom Ausgangsdurchmesser des Tropfens abhängig. Abbildung 6.7 zeigt den Verlauf des Harnstoffanteils $x_{g,H}$ in der Lösung in Abhängigkeit der Tropfentemperatur. Weiterhin dargestellt ist die Schmelzkurve (rot). Im Folgenden wird die Übersättigung S definiert als Quotient zwischen der Harnstoffkonzentration $x_{g,H}$ im Tropfen und der Sättigungskonzentration bei der vorliegenden Tropfentemperatur. Die maximal auftretende Übersättigung S_{max} ergibt sich in Abbildung 6.7 bei der Tropfentemperatur mit dem größtmöglichen horizontalen Abstand zwischen Tropfenlinie und Siedelinie im Übersättigungsbereich.

$$S_{max} = \left(\frac{x_{g,H}}{x_{g,H,s}} \right)_{max} \quad (6.4)$$

In Tabelle 6.1 sind die Übersättigungsperioden bezogen auf die Verdunstungszeit t_s/t_{verd} , die maximal auftretende Übersättigung S_{max} sowie die Tropfentemperatur während der maximalen Übersättigung T_{Tr} für die drei Betriebspunkte aufgeführt. In Abschnitt 2.4.2 wurde bereits dargelegt, dass aufgrund der hohen Dynamik der Vorgänge keine Aussage getroffen werden kann, ob und in wel-

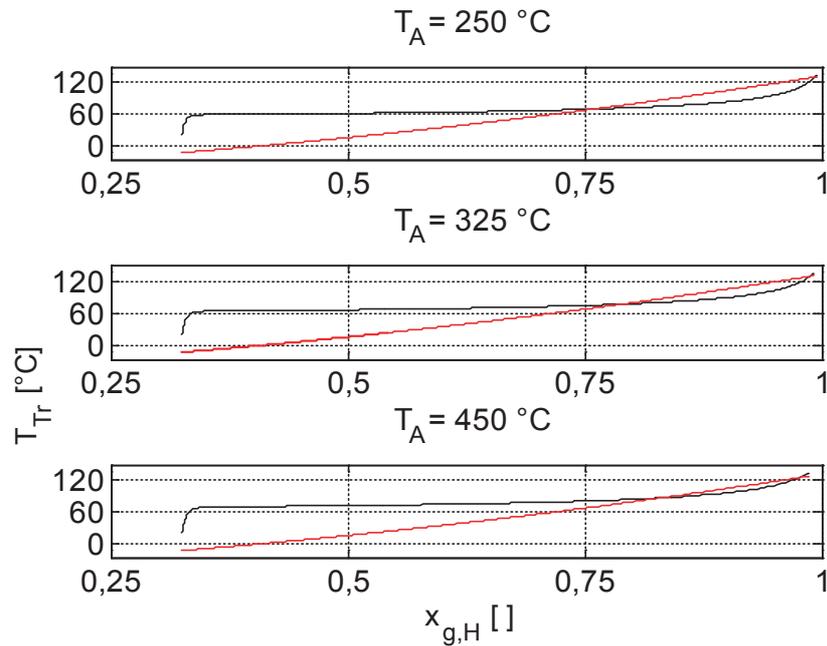


Abbildung 6.7: Tropfentemperatur und Schmelzkurve (rot) über der Harnstoffkonzentration.

chem Ausmaß eine Harnstoffkristallisation bzw. Fällung amorphen Harnstoffs stattfindet. Es wird daher eine Variation des Feststoffanteils der Tropfenoberfläche angedacht, welcher in der Stofftransportgleichung (Gl. 2.60) als Parameter Φ bezeichnet wird. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass im Moment des Beginns der Übersättigung sofort eine konstante Belegung der Tropfenoberfläche mit Feststoff erfolgt, welche sich ebenso ohne Zeitverzögerung wieder auflöst, sobald die Übersättigung beendet wird. Im Modell wird dabei die Verdunstung proportional zur Verringerung der Grenzfläche Lösung-Abgas verringert, der Wärmeübergang bleibt idealerweise unbeeinflusst. Letzteres ist, abgesehen von Sekundäreffekten etwa durch die veränderte geometrische Struktur, ebenfalls eine realistische Annahme. Abbildung 6.8 zeigt das Ergebnis dieser Parametervariation bezogen auf die Tropfentemperatur. Es stellt sich heraus, dass sich nach Beendigung der Übersättigungsphase alle Kurven wieder zu einer Kurve vereinigen und somit in der Summe über den gesamten Verdunstungsprozess kein Einfluss auf die Verdunstungszeit feststellbar ist. Die Unterschiede in der zeitlichen Durchmesserreduktion haben sich sogar als so gering herausgestellt, dass eine

Tabelle 6.1: Daten der Übersättigungsphase in den drei Betriebspunkten.

Abgastemperatur [°C]	t_s/t_{verd}	S_{max}	T_{Tr} [°C]	$x_{g,H,Tr}$
250	0,2	1,11	93	0,94
325	0,16	1,09	93	0,93
450	0,1	1,03	103	0,93

Darstellung nicht sinnvoll erscheint, da die Kurven nur ansatzweise voneinander unterschieden werden können. Der Grund für dieses Verhalten ist darin zu sehen, dass der Vorgang sich selbst stabilisiert: Die verminderte Verdunstung führt zu einem rapiden Temperaturanstieg, bis sich das Gleichgewicht von Wärme- und Stofftransport erneut eingestellt hat. Der Anstieg der Temperatur wird begrenzt durch die Schmelzkurve, da oberhalb derselben eine Auflösung der Feststoffe erfolgt und somit der Ausgangszustand wieder hergestellt wird. Aufgrund der sehr breiten Variation des Parameters der Oberflächenbelegung (Φ) kann von hohem Realitätsbezug dieser Aussage ausgegangen werden. Lediglich die Möglichkeit einer schnellen Feststoffbildung aber langsamen Auflösung könnte in der Realität zu einem noch höherem Temperaturanstieg führen. Da Schmelzvorgänge analog zu Fällungs- und Kristallisationsvorgängen eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen, dürfte aber ein geringfügiger weiterer Temperaturanstieg auch in solchen hypothetischen Fällen relativ bald zu einer Rückführung in den geschmolzenen Zustand führen und somit das Temperaturniveau stabilisieren oder wieder bis auf die Schmelzkurve absenken. Es bleibt somit festzuhalten, dass das Modell, welches ausschließlich vom Vorhandensein der flüssigen Phase ausgeht, auch bei eventuell auftretender Feststoffbildung seine Aussagekraft im Rahmen der technischen Anwendung behält.

6.2.4 Validierung mittels Literaturdaten

In Abbildung 6.9 wird das hier verwendete Modell mit einem von Birkhold et al. [BMD05] veröffentlichten well-mixed-Ansatz verglichen². Es zeigt sich eine gute

²Der Wasserdampfgehalt im umgebenden Abgas ist hier auf Null gesetzt worden, um gleiche Randbedingungen zu erhalten.

Übereinstimmung. Wie bereits in 2.4.1 beschrieben, ist ein diffusionslimitierter Ansatz nicht erforderlich.

6.2.5 Tropfenkollektiv

Unter Verwendung der in den drei Betriebspunkten vorliegenden RRSB-Verteilungen als Anfangsbedingung für das aufgegebenene Tropfenkollektiv (Abschnitt 5.1.3) erhält man die in Abbildung 6.10 dargestellten Verdunstungsgradverläufe des in der Lösung enthaltenen Wassers. Für die Auftragung über der zurückgelegten axialen Wegstrecke liegt die Verweilzeit als Funktion der Leerrohrgeschwindigkeit des jeweiligen Betriebspunktes zugrunde. Da die Leerrohrgeschwindigkeit bei steigendem Abgasdurchsatz und steigender Abgastemperatur zunimmt, wird die Zunahme der Wärme- und Stoffübergangsraten teilweise durch die kürzeren Verweilzeiten kompensiert und die Betriebspunkte unterscheiden sich im Verdunstungsgrad nicht sehr voneinander.

6.2.6 Reduktionsmittel in der Gasphase

Während die Hydrolyse weitgehend an katalytischen Oberflächen stattfindet, kann insbesondere bei längeren Einmischstrecken ein nennenswerter Teil des Harnstoffes bereits nichtkatalytisch thermolysieren. Die Reaktionsgleichungen der genannten Vorgänge finden sich in Abschnitt 2.5.1. Während längere Zeit kinetische Ansätze zur Ermittlung der Thermolyserate beim Harnstoff-SCR-Verfahren verwendet wurden (Abschnitt 2.5.5), ergaben neuere Untersuchungen ([SCH⁺05]), dass zumindest bei moderaten Temperaturen (133–160 °C) der physikalische Vorgang der Harnstoffverdunstung der Thermolyse vorausgeht. Thermolyse innerhalb eines Tropfens würde wegen der vorhandenen Reaktionspartner (insbes. Harnstoff) zur Bildung von Nebenprodukten und nicht zur Freisetzung von Ammoniak und Isocyanensäure führen, gemäß der in Abschnitt 2.5.5 diskutierten Methode nach [OB65a] zur Bestimmung einer Thermolysekinetik. Aufgrund des praktisch nicht mehr vorhandenen Wärmeübergangswiderstandes in der Gasphase kann von einer raschen Umsetzung des gasförmigen Harnstoffes im deutlich heißeren Abgas ausgegangen werden. Dementsprechend wird die Verdunstung des Harnstoffes auch für Harnstoff-SCR-Systeme als limitierend für die Thermo-

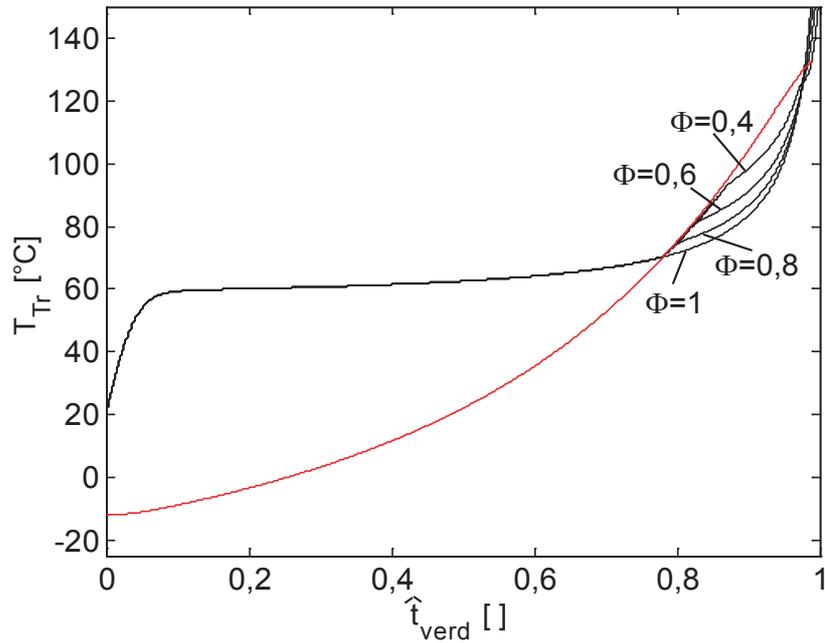


Abbildung 6.8: Tropfentemperatur und Schmelzkurve (rot) über der normierten Verweilzeit bei verschiedenen Parametern Φ .

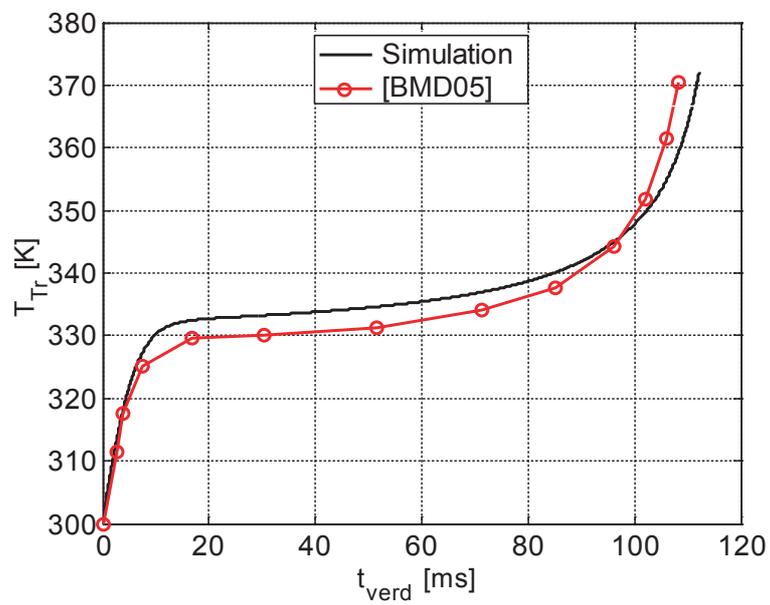


Abbildung 6.9: Vergleich des Modells mit Literaturdaten ($T_A=327^{\circ}\text{C}$, $d_0=70\ \mu\text{m}$) [GSS07].

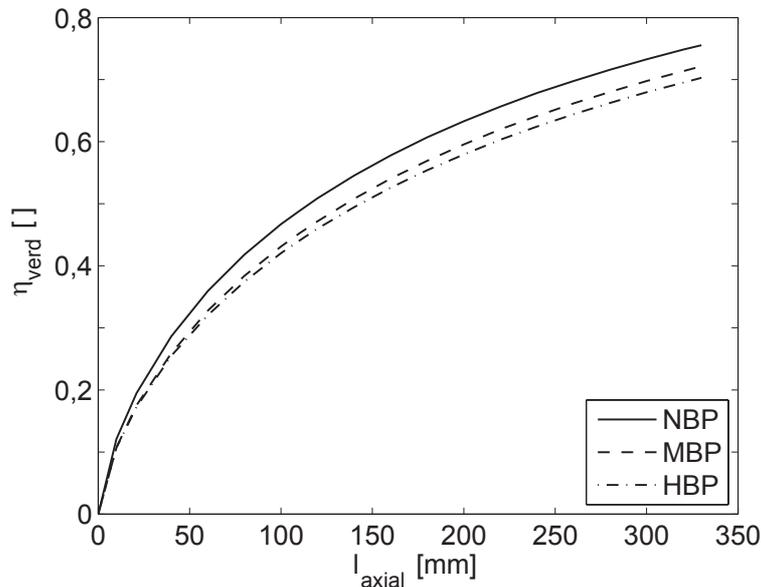


Abbildung 6.10: Verdunstungsgrad in Abhängigkeit der Entfernung von der Eindüsung für alle drei Betriebspunkte.

lyse angesehen [BMWD06].

Im Folgenden wird das eindimensionale Verdunstungsmodell um die Verdunstung von Harnstoff erweitert, entsprechend den Grundlagen aus Abschnitt 2.4.7. Der Übergang von Wasserverdunstung auf Harnstoffverdunstung wird im Modell bei 406 K vorgenommen, was dem Schmelzpunkt von reinem Harnstoff entspricht. Der Wasseranteil ist bei dieser Temperatur bereits weitgehend vernachlässigbar (etwa 1,5 – 2%). Abweichend von den übrigen Simulationen wird die Homogenisierungsstrecke für die Untersuchung der Thermolyse verlängert. Aufgrund dieser längeren Flugstrecke von fast 1,5 Metern kann von einem untergeordneten Einfluss der eindimensional nicht simulierbaren Konvektion auf den Wärme- und Stoffübergang ausgegangen werden³.

In [BMWD06] werden die Messungen aus [KRH04] als Validierungsgrundlage herangezogen, allerdings enthält der Aufsatz keine genauen Angaben zur Tropfengrößenverteilung des Sprays, obwohl die Sprayqualität des Zerstäubers aus [KRH04] in [BMWD06] erneut experimentell ermittelt wird. Die aufgeführten

³Zur Abnahme der Nußeltzahl bei zunehmendem Abstand vom Zerstäuber siehe auch Abschnitt 6.3.6 und besonders Abbildung 6.41.

Größenverteilungen in [KRH04] widersprechen den Angaben in [BMWD06] und entsprechen dem Anschein nach nicht den Betriebsparametern der für die Thermolyse durchgeführten Experimente. Zur Validierung mit Versuchsergebnissen werden daher ausschließlich eigene Messungen herangezogen. In den Versuchen wird die Absaugung aus Abbildung 4.2 im großen Abstand von 1450 mm zum Injektor angeordnet, um ausreichend Umsatz bei der in der Gasphase relativ schwach ausgeprägten Thermolysereaktion zu erzielen. Wie bereits erwähnt kann erwartet werden, dass sich durch die große Entfernung die Partikelgeschwindigkeiten stark den Gasgeschwindigkeiten annähern, der Einfluss konvektiven Stofftransportes somit reduziert wird und auch die Verweilzeiten eher den Leerrohrgeschwindigkeiten entsprechen. Es wird kein Katalysator eingesetzt, um nichtkatalysierte Effekte zu isolieren. Auf den Deltamischer wird verzichtet, damit sich der Strahl nur langsam aufweitet und Wandkontakt, bedingt durch die lange Einmischstrecke, reduziert wird. Die Absaugung wird in Rohrmitte angeordnet, gegen die Strömungsrichtung zeigend, damit keine Harnstofftropfen in die Absaugung gelangen, dort erst thermolysieren und das Ergebnis massiv verfälschen. Um die Verdunstungszeit des Wassers zu reduzieren und höhere Thermolyseraten zu ermöglichen, wird die Zusammensetzung der Warnstoff-Wasser-Lösung auf im Laborbetrieb noch sicher verflüssigte 50% Harnstoff verändert (Schmelzpunkt: 18 °C).

Den Messergebnissen werden die Simulationsergebnisse mit der Dampfdruckkurve aus [BMWD06] entsprechend Abbildung 2.12 gegenübergestellt. Tabelle 6.2 ist zu entnehmen, dass bei Verwendung der Dampfdruckkurve aus [BMWD06] der Thermolysegrad deutlich überschätzt wird. Angesichts des exponentiellen Charakters der Dampfdruckkurve kann jedoch durchaus von einer qualitativen Vorhersagefähigkeit gesprochen werden. Bei den weiteren verfügbaren Dampfdruckkurven aus [GL67] und [FBDGP87] erkennt man in Folge obiger Betrachtungen bereits ohne Simulation, dass eine noch geringere Übereinstimmung zu den Messergebnissen gegeben ist, da die Dampfdruckkurven in relevanten Temperaturbereichen oberhalb von 450 K noch höhere Werte annehmen.

Die Frage der Thermolyse/Harnstoffverdunstung könnte erst dann als erschlossen betrachtet werden, wenn es gelänge, eine im Grundlagenversuch ermittelte Dampfdruckkurve erfolgreich in einer Simulation der Tropfenverdunstung anzu-

wenden. Bei Anpassung des präexponentiellen Faktors der Kurve aus [FBDGP87] können die Versuche bei den oberen beiden Betriebspunkten relativ gut wiedergegeben werden. Die angepasste Dampfdruckkurve lautet:

$$p_s/Pa = \exp\left(11,9 - \frac{4750}{T_{Tr}/K}\right) \quad (6.5)$$

Für die schlechtere Übereinstimmung beim unteren Betriebspunkt gibt es zwei mögliche Gründe: Der Messbereich des FT-IR für Isocyansäure wird bereits leicht unterschritten, die Abweichung könnte somit aus einer fehlerbehafteten Messung resultieren. Die zweite mögliche Ursache liegt in der Simulation begründet. Da das System überbestimmt ist (zwei Unbekannte bei drei Messwerten), müsste für eine vollständige Übereinstimmung eine physikalische Gültigkeit der Dampfdruckkurve bzw. deren Limitierung anderer physikalischer und chemischer Vorgänge über einen weiten Temperaturbereich gewährleistet sein. Diese Überlegung führt bereits zur Analyse möglicher Ursachen der Abweichungen zwischen der Kurve aus [BMWD06] und der eigenen Kurve. In [BMWD06] werden aufgrund der langen Einmischungslängen zwischen 3 und 6 Metern deutlich höhere Tropfentemperaturen erreicht, während diese bei großen, weniger stark verdunstenden Tropfen in den eigenen Versuchen erst im Ansteigen begriffen sind (Abbildung 6.12). Es kann daher abschließend vermutet werden, dass die Kurve aus [BMWD06] tendenziell eher bei höheren, der Exponent der Kurve aus [FBDGP87] (eigene Kurve) eher bei niedrigeren Tropfentemperaturen anzuwenden wäre.

Tabelle 6.2: Vergleich der Harnstoffverdunstungsgrade

T_A [°C]	Messung	Gl. 6.5	[BMWD06]
350	0,108	0,196	0,388
400	0,253	0,252	0,450
450	0,360	0,340	0,546

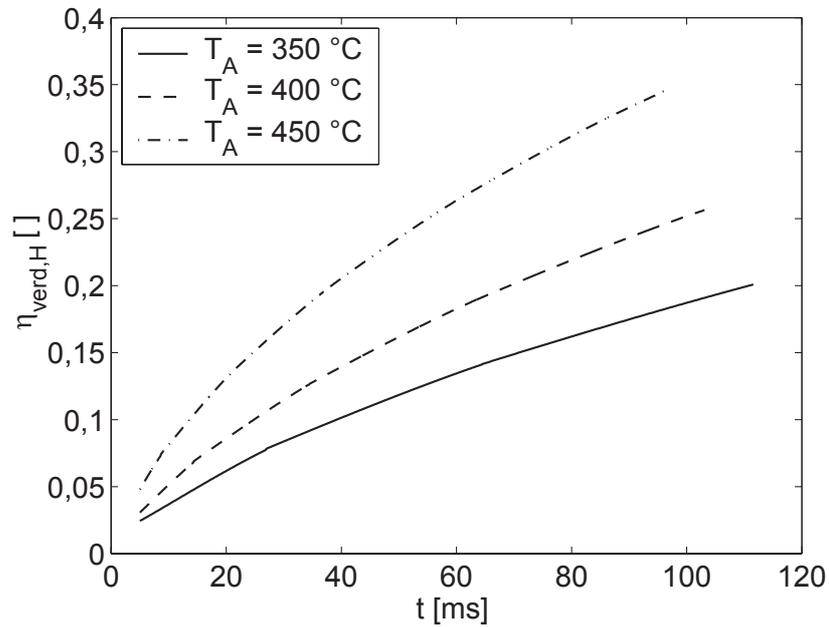


Abbildung 6.11: Simulierte Harnstoffverdunstungsgrade mit der angepassten Dampfdruckkurve von Harnstoff ($x_{g,H,0} = 0,5$).

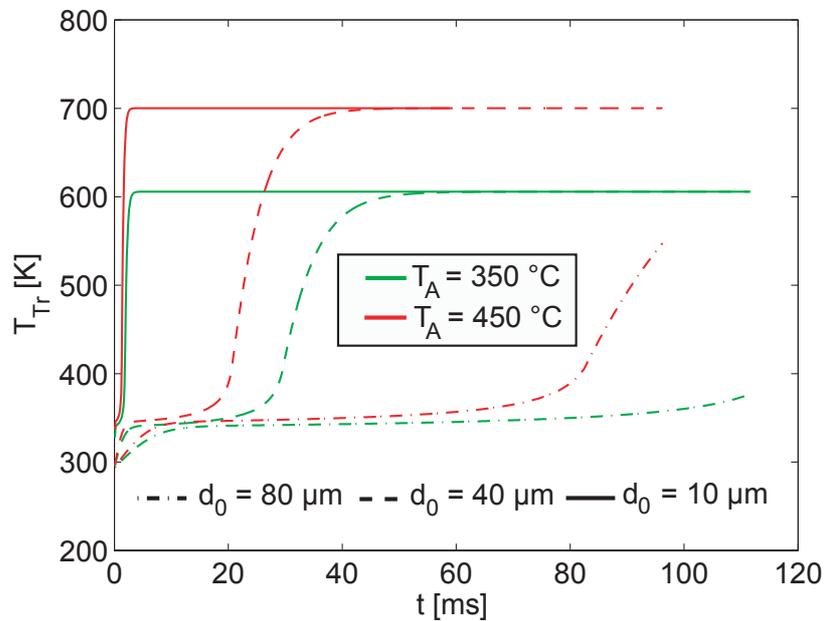


Abbildung 6.12: Beispiele für Temperaturverläufe von Tropfen entsprechend der angepassten Dampfdruckkurve ($x_{g,H,0} = 0,5$).

6.3 Dreidimensionales Simulationsmodell

Gegenüber dem eindimensionalen Modell bietet das dreidimensionale Modell erhebliche Vorteile. Bei der Verdunstung werden die unterschiedliche Verweilzeit einzelner Tropfen sowie realistische Nußeltzahlen berücksichtigt. Zusätzlich kann die Homogenisierung des Aerosols analysiert werden.

6.3.1 Gasströmung

Die RANS-modellierte Strömung des Abgases und des Injektorluftstromes bildet die Grundlage für die im Anschluss aufgegebenen Tropfen, welche mit dem Verfahren nach Euler–Lagrange simuliert wurden. In Abschnitt 5.2 wurde bereits die Vorgehensweise bei der Simulation der Gasphase behandelt. Die vorgestellten Ergebnisse der Gasströmung sollen dazu dienen, das im Anschluss behandelte Bewegungsverhalten der Partikel qualitativ besser nachvollziehen zu können. Die Abbildungen 6.13 und 6.14 stellen jeweils Schnitte durch die Symmetrieebene der Konfiguration Abgasrohr mit Deltamischer und Injektor dar. Der dargestellte Bereich reicht von einem beliebigen Schnitt durch das Rohr stromaufwärts vom Deltamischer bis zum Katalysatoreintritt (rechter Rand der Abbildungen). Abbildung 6.13 zeigt die Verteilung der Axialgeschwindigkeit, welche gemäß dem in Abbildung 4.2 eingeführten Koordinatensystem der x-Komponente entspricht. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich oberhalb des Deltamischer ein schwaches Rückströmgebiet ausbildet. Unterhalb des Deltamischer wird das Abgas aufgrund der Querschnittsverengung beschleunigt. Der Freistrahle des Injektors wird von der durch den Deltamischer generierten Sekundärströmung nach unten abgelenkt.

Abbildung 6.14 zeigt die Verteilung der Vertikalgeschwindigkeit, welche der z-Komponente entspricht. Die durch den Deltamischer generierte Sekundärströmung besitzt in der Symmetrieebene weitgehend ein negatives Vorzeichen in vertikaler Richtung. Aus Gründen der besseren Darstellung wurde daher der negative Betrag dargestellt. Die Querschnittsversperrung durch den Deltamischer bewirkt unterhalb desselben eine abwärtsgerichtete Strömung. Im Bereich der Eindüsung ist die stärkste vertikale Geschwindigkeit zu verzeichnen. Unmittelbar stromab der Eindüsung geht die Vertikalgeschwindigkeit stark zurück, weiter stromab

liegt sie in Bereichen von ca. 2 m/s. Insgesamt ist eine Abwärtsbewegung der Sekundärströmungszone zu beobachten, beginnend vom Deltamischer bis zum Katalysatoreintritt. Abbildung 6.15 zeigt das Wirbelpaar im Radialschnitt durch das Abgasrohr am Katalysatoreintritt. Die angesprochene Abwärtsbewegung bewirkt, dass sich die Wirbelkerne unterhalb der Rohrmitte befinden.

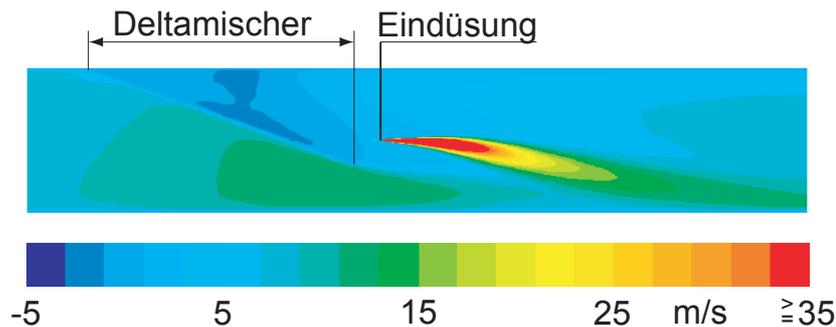


Abbildung 6.13: Verteilung der Axialgeschwindigkeit in der Symmetrieebene der Konfiguration mit Deltamischer.

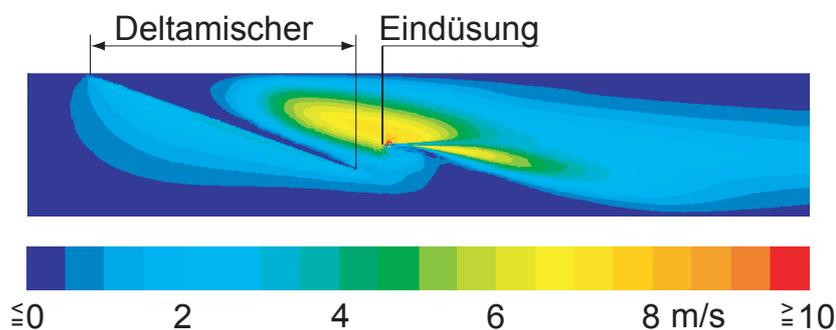


Abbildung 6.14: Verteilung der (negativen) Vertikalgeschwindigkeit in der Symmetrieebene der Konfiguration mit Deltamischer.

6.3.2 Validierung der Tropfensimulation

Mit Hilfe der CFD-Rechnungen können Verdunstungsgrade der Harnstoff-Wasserlösung ermittelt und analysiert werden, was messtechnisch nicht bewerkstelligt werden kann⁴. Weiterhin können Mischungsgrade ermittelt werden, was im Ver-

⁴Eine Messung des Wasserdampfgehaltes der heißen Luft würde über alle Tropfengrößen integrieren und erlaubt keine Rückschlüsse auf das Verhalten einzelner Größenklassen.

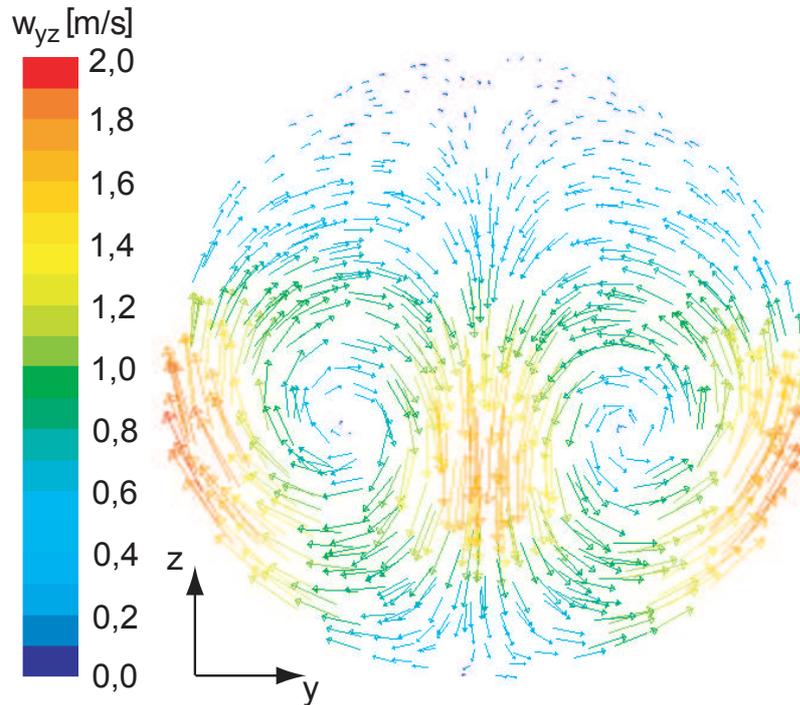


Abbildung 6.15: Geschwindigkeiten in der yz-Ebene am Katalysatoreintritt; Wirbelprofil.

sich eine Traversierung in zwei Raumrichtungen mit einer sehr großen Anzahl an Datenpunkten erfordern würde, mit entsprechend hohem zeitlichen und apparativen Aufwand im geschlossenen Aufbau. Um die Vorhersagequalität der Simulationen zu validieren, kommen die Phasen-Doppler-Anemometrie (PDA) und die FT-IR Spektroskopie zum Einsatz (Abschnitt 4.2).

PDA-Messungen

Die Geschwindigkeiten der Partikel sind für die Zielgrößen Mischungsgrad und Verdunstungsgrad nicht unmittelbar von Interesse. Die korrekt wiedergegebene Partikelbewegung stellt jedoch in Hinblick auf diese Zielgrößen eine zwingende Voraussetzung dar, als Glied einer kausalen Kette zwischen der Modellierung der Gasströmung und den Verdunstungs- und Mischungsgraden. Werden mehrere Glieder dieser Kausalkette überprüft, so sinkt die Wahrscheinlichkeit für eine zufällige Übereinstimmung der simulierten und gemessenen Homogenisierungsprofile. Aufgrund dieser kausalen Zwischenstellung kann besser nach Ursa-

chen bei Abweichungen im Endergebnis gesucht werden. Außerdem sind die Zielgrößen, wie oben erwähnt, nur schwer oder gar nicht messtechnisch erfassbar. Der Messaufbau ist in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Gemessen wurden die vertikalen Partikelgeschwindigkeiten an der Eintrittsebene zum Katalysator. Die folgenden Darstellungen orientieren sich am Koordinatensystem der Versuchsanlage. Die geringe Menge an Messdaten erfordert eine Zusammenfassung der Ergebnisse in lediglich drei Partikelgrößenklassen⁵ :

1. Partikel kleiner als 10 μm .
2. Partikel zwischen 10 μm und 20 μm .
3. Partikel größer als 20 μm .

Aufgrund des hohen Zeitaufwandes der Messungen wurde folgende Vorgehensweise gewählt, um gezielt interessante Messpositionen auszuwählen: Zuerst erfolgte eine Traversierung in vertikaler Richtung entlang der Symmetrieachse in der Ebene des Katalysatoreintritts (Abbildung 6.16). Am Maximum und Minimum der Vertikalgeschwindigkeiten der kleinsten Größenklasse wurde anschließend horizontal traversiert (Abbildungen 6.17 und 6.21). Weiterhin wurde durch die Rohrmitte horizontal traversiert (Abbildung 6.20) und zwischen Rohrmitte und Minimum der Vertikalgeschwindigkeit (Abbildungen 6.18 und 6.19). Letztere beiden Abbildungen weisen die Besonderheit auf, dass aufgrund einer erforderlichen Neuausrichtung des Injektors (Justage 1)⁶ die ursprüngliche Ausrichtung nicht mehr reproduziert werden konnte. Daher wurde nach der ersten Neuausrichtung eine Korrektur vorgenommen (Justage 2). Der Vorfall dokumentiert die hohe Empfindlichkeit des Systems gegenüber einer korrekten Injektorausrichtung. Diese bedarf somit in einer eventuellen Serienfertigung eines hohen Qualitätsstandards, in Anbetracht der Addition von Justage- oder Fertigungsfehlern⁷. Die Abbildungen zeigen sowohl die Mittelwerte der Vertikalgeschwindigkeiten an den

⁵Je geringer die gemessenen Geschwindigkeiten und die Konzentration der Tropfen, umso weniger Tropfen kreuzen das Messvolumen und werden detektiert.

⁶Die Ausrichtung der Injektorachse erfolgte nach Augenmaß etwa mit einer Abweichung von $\pm 1^\circ$.

⁷Mögliche Fehlerquellen waren die Fertigung des Spraykopfes (Sprühbild), die Biegung des Zuführrohres und die Ausrichtung desselben in der Anlage.

Traversierungspositionen (Punkte), als auch die über Polynome 6. Grades gefitteten Verläufe.

In Abbildung 6.16 ist deutlich zu erkennen, dass oberhalb der Rohrmitte eine der Wirbelbewegung entgegengerichtete Aufwärtsbewegung der Tropfen stattfindet. Etwa in Rohrmitte sind die Vertikalgeschwindigkeiten auf Werte um Null abgefallen und erst 40 mm unterhalb der Rohrmitte liegt das Geschwindigkeitsminimum mit negativen Vertikalgeschwindigkeiten, welche hier der Bewegung des coaxialen Wirbelpaares folgen. Die große Tropfenklasse weist im Vergleich zu den anderen Klassen die geringsten Korrelationen mit den beschriebenen Trends auf, was aber mindestens teilweise der geringen Detektionshäufigkeit geschuldet ist. In den Abbildungen 6.17 bis 6.20 ist der Einfluss des coaxialen Wirbelpaares durch die Abwärtsbewegung in Rohrmitte und relativ dazu betrachtet die Aufwärtsbewegung an den Rändern, erkennbar. Insgesamt folgen die kleineren Tropfen diesen Tendenzen stärker als die größeren Tropfen. Häufige Ausnahme bildet die größte Tropfengrößenklasse aufgrund ihrer geringeren statistischen Aussagekraft (s.o.), aber möglicherweise auch aufgrund der höheren Trägheit großer Tropfen mit einhergehender stärkerer Unabhängigkeit vom lokalen Strömungsgeschehen. Im Allgemeinen werden in den Abbildungen bei allen Größenklassen ungefähr die halben Geschwindigkeitsbeträge der simulierten Wirbelbewegung des Abgases (Abbildung 6.15) erreicht. Neben den grundsätzlich symmetrisch zur vertikalen Achse aufgebauten Profilen sind auch Asymetrien zu erkennen. Die Ebene 32 mm oberhalb der Rohrmitte (Abbildung 6.21) ist gänzlich durch Asymetrie gekennzeichnet. Die Ursachen hierfür sind im Versuchsaufbau zu sehen (Injektorausrichtung, Toleranzen bei Deltamischereinbau und Flanschverbindungen⁸ etc.).

Vergleich der Tropfengeschwindigkeiten zwischen CFD-Modell und Messungen mittels PDA

Die über Polynome 6. Grades gefitteten Verläufe der gemessenen Kurvengeschwindigkeiten aus obigen Abbildungen werden im Folgenden mit Simulationsdaten verglichen. Da die PDA-Messungen mit reinem Wasser anstelle von

⁸Wegen größtmöglicher Variabilität war die Rohrstrecke aus mehreren Einzelsegmenten zusammengesetzt.

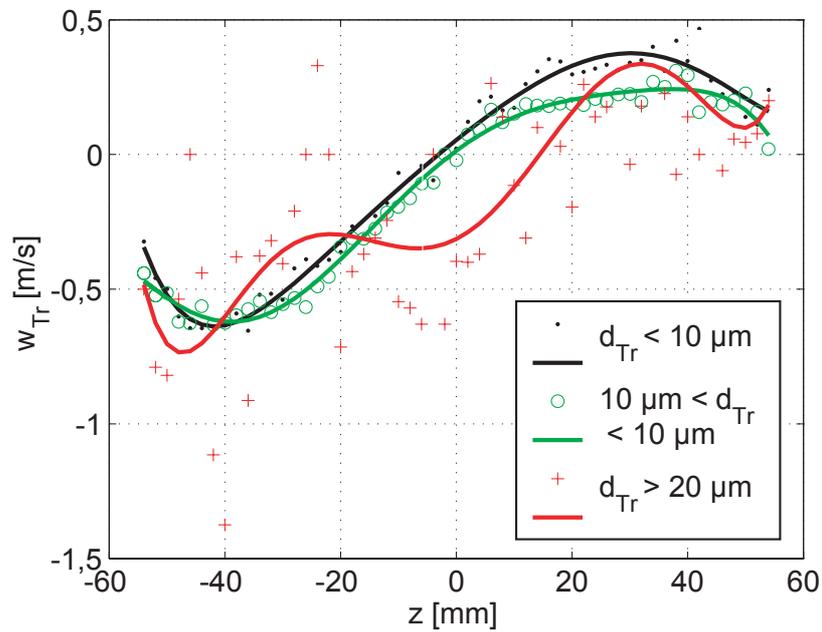


Abbildung 6.16: Vertikalgeschwindigkeiten auf der vertikalen Symmetrieachse am Katalysatoreintritt.

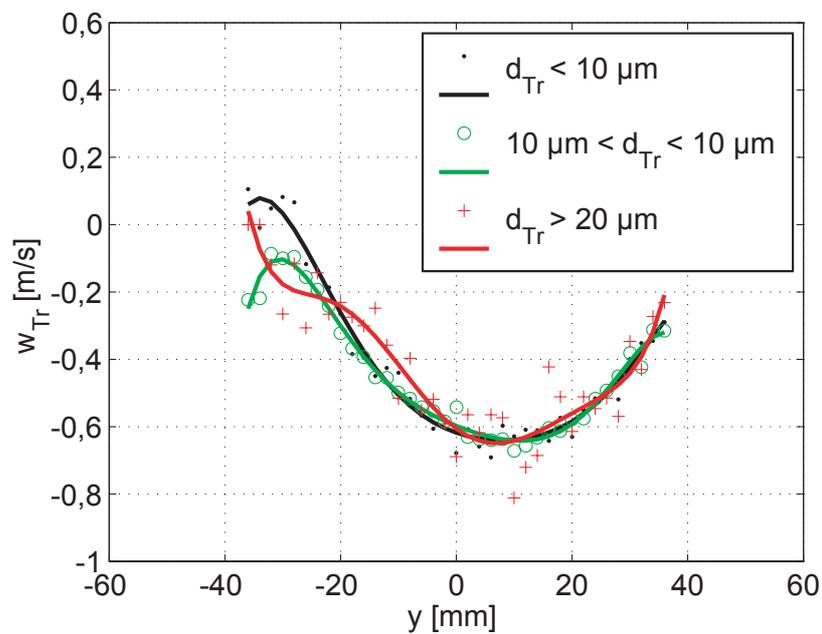


Abbildung 6.17: Vertikalgeschwindigkeiten bei $z=-40$ mm am Katalysatoreintritt.

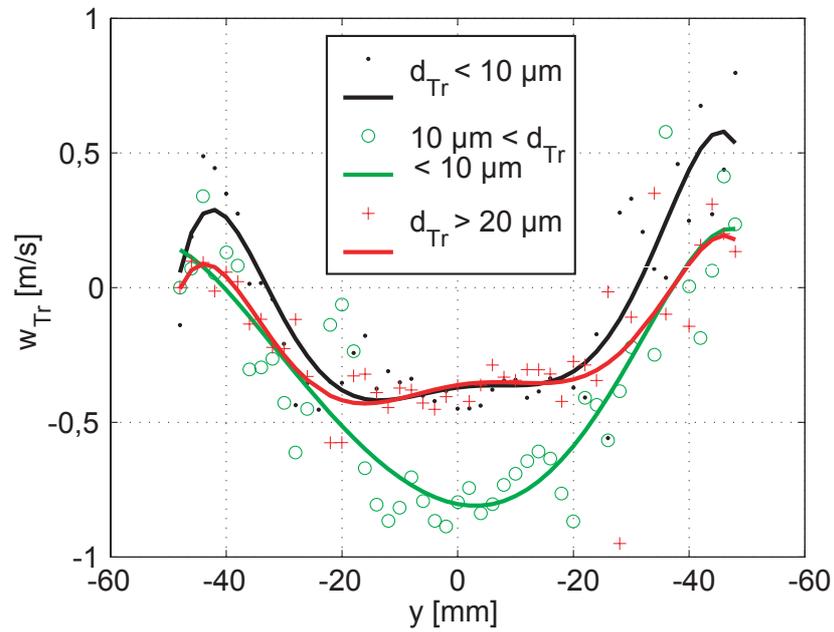


Abbildung 6.18: Vertikalgeschwindigkeiten bei $z = -20$ mm am Katalysatoreintritt, Justage 1 [GSS07].

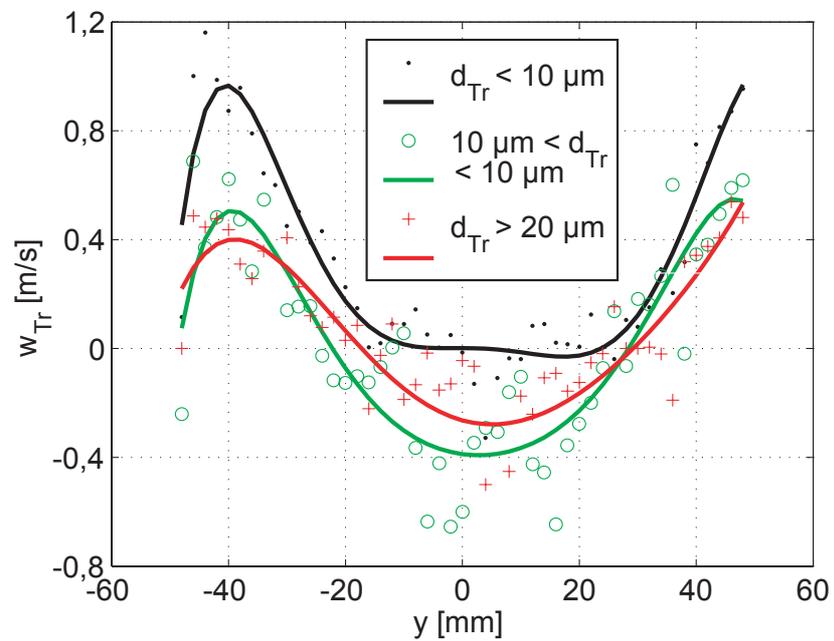


Abbildung 6.19: Vertikalgeschwindigkeiten bei $z = -20$ mm am Katalysatoreintritt, Justage 2.

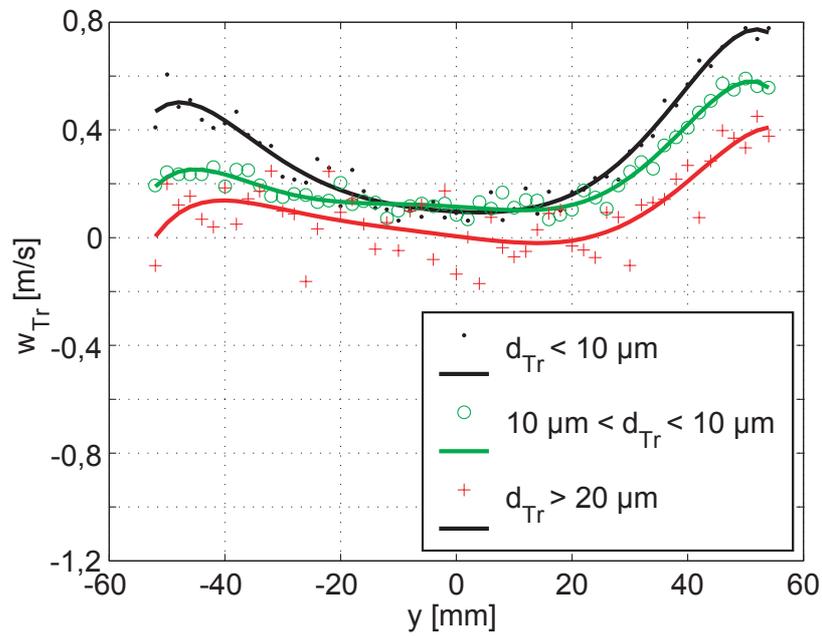


Abbildung 6.20: Vertikalgeschwindigkeiten bei $z=0$ am Katalysatoreintritt.

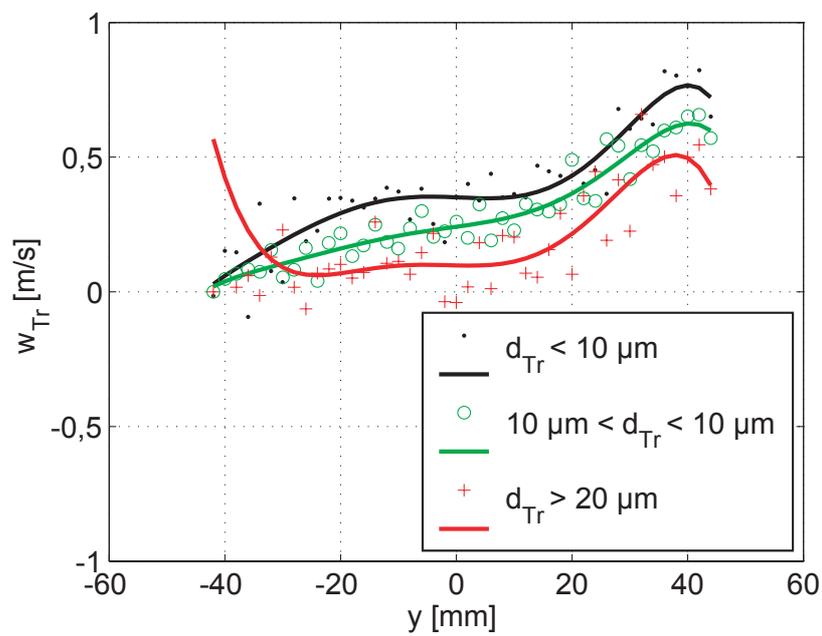


Abbildung 6.21: Vertikalgeschwindigkeiten bei $z=32$ mm am Katalysatoreintritt.

Harnstoff-Wasserlösung durchgeführt werden mussten (Abschnitt 4.2.2), wurde auch die Simulation mit reinem Wasser als verdunstendem Medium wiederholt. Da Wasser schneller verdunstet als die Lösung und zudem ein kleiner Wassertropfen innerhalb der Einmischzone vollständig verdunsten kann, ist der Transfer der Tropfen von den Ausgangsgrößenklassen am Injektor in die kleineren Größenklassen durch den Verdunstungsvorgang bei Lösung und Wasser deutlich voneinander verschieden. Dies führt in beiden Fällen zu verschiedenen Partikelbahnen und -geschwindigkeiten.

Die Abbildungen 6.22 bis 6.25 zeigen, dass die Simulationen und Messungen dieselben Trends bezüglich der lokalen Vertikalgeschwindigkeiten und deren Richtungen und Gradienten aufweisen. Auch der Größenbereich der Beträge wird in den Simulationen gut wiedergegeben. Eine größere Ausnahme bildet die erste der beiden Messungen bei $z=-20$ mm (Abbildungen 6.23 und 6.24) mit modifizierter Injektorausrichtung aufgrund den in Abschnitt 6.3.2 benannten Ursachen. Tendenziell ist die Abwärtsbewegung bei den Simulationen schwächer ausgeprägt als bei den Messungen. Ein Vergleich bei $z=32$ mm ist nicht sinnvoll aufgrund der Asymetrie in den Messungen (Abbildung 6.21) und der geringen Anzahl an simulierten Tropfen in dieser vertikalen Lage. In der horizontalen Position $z = 0$ übertreffen die simulierten Geschwindigkeitsmaxima die gemessenen Maxima⁹. In der Lage $z = -20$ mm (Justage 2) ist die höchste Übereinstimmung gegeben. Bei $z = -40$ mm übertreffen die gemessenen Maxima die simulierten Maxima. Folglich kann angenommen werden, dass die reale vertikale Abwärtsbewegung der Sekundärströmungszone (Abschnitt 6.3.1) diejenige der Simulation übertrifft.

Vergleich der Homogenisierung des Harnstoffs zwischen CFD-Modell und FT-IR-Traversierungsmessungen

Eine weitere Möglichkeit zur Validierung der Simulationsergebnisse besteht in der in Abschnitt 4.2.3 vorgestellten Methode der Gasanalyse mittels FT-IR. Zum besseren Verständnis der Validierungsmethode wird die Beschreibung des Verfahrens hier kurz wiederholt, für nähere Informationen zum Aufbau der Versuchsanlage sei auf den entsprechenden Abschnitt verwiesen. In der Versuchsanlage

⁹bezogen auf die Geschwindigkeitsbeträge

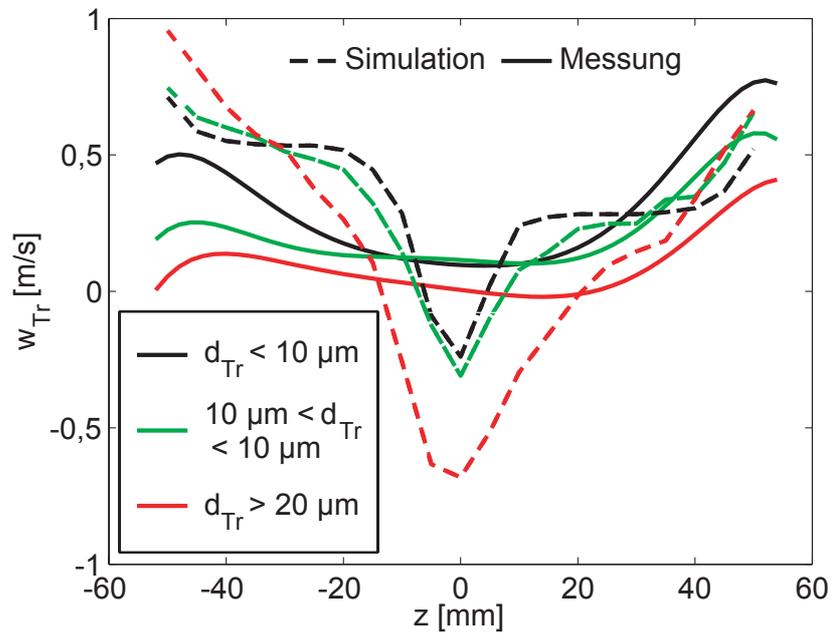


Abbildung 6.22: Vertikalgeschwindigkeiten bei $z=0$ mm am Katalysatoreintritt.

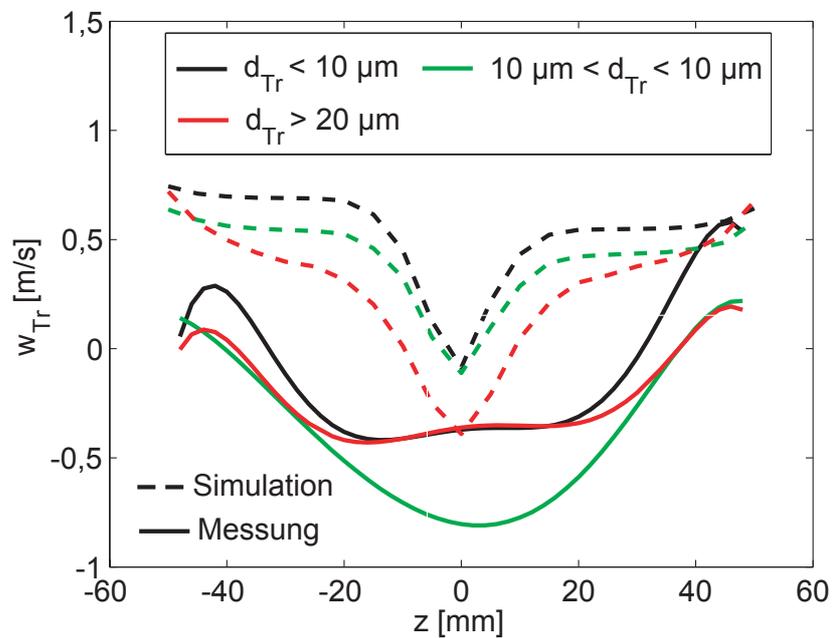


Abbildung 6.23: Vertikalgeschwindigkeiten bei $z=-20$ mm am Katalysatoreintritt, Justage 1.

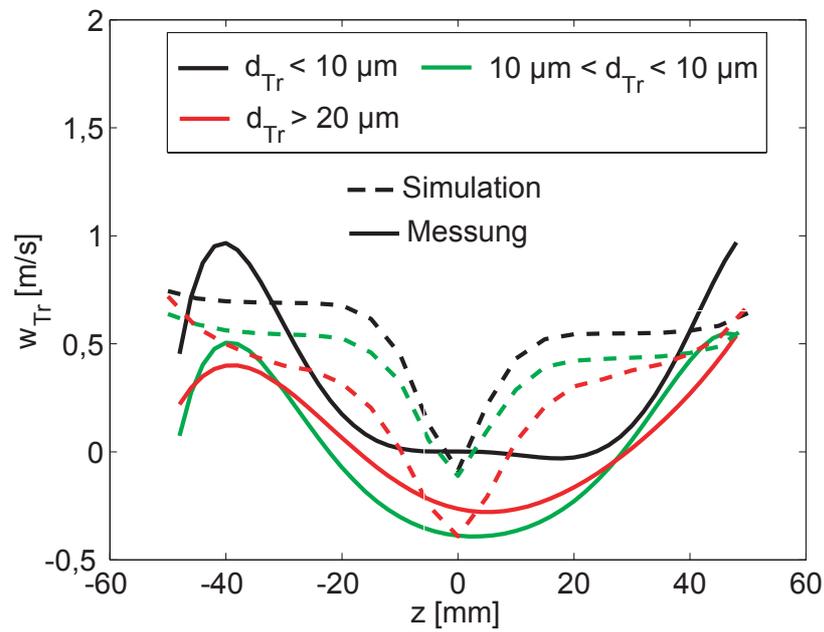


Abbildung 6.24: Vertikalgeschwindigkeiten bei $z=-20$ mm am Katalysatoreintritt, Justage 2.

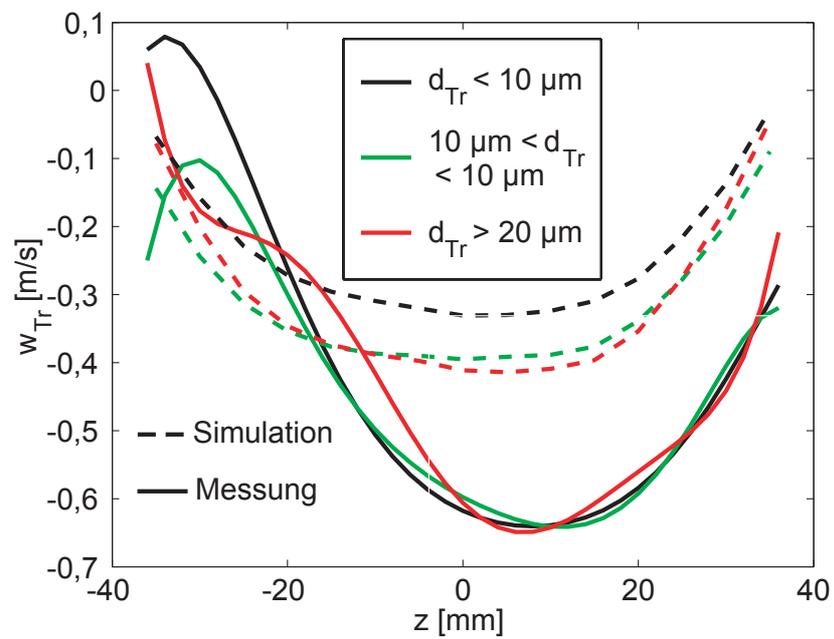


Abbildung 6.25: Vertikalgeschwindigkeiten bei $z=-40$ mm am Katalysatoreintritt.

wurde ein Hydrolysekatalysator eingesetzt, dessen Länge in jedem Fall ausreichte, den eintretenden Harnstoff über der Lauflänge vollständig in die gasförmigen Thermo- und Hydrolyseprodukte zu zersetzen. Die planparallelen Kanäle des Katalysatorträgers verhinderten eine weitere Homogenisierung innerhalb desselben, wodurch sich die Reduktionsmittelverteilung an der Eintrittsstirnfläche des Katalysators quantitativ in der Verteilung der Gase Ammoniak und Isocyansäure über den Austrittsquerschnitt abbilden lässt. Bei den Profilmessungen wurde das Absaugerohr am Austritt des Katalysators vertikal durch die Rohrmitte traversiert (Abbildung 4.2), die Gaskonzentrationen wurden im FT-IR ermittelt. Die Abbildungen 6.26 und 6.27 zeigen den Vergleich zwischen der Harnstoffkonzentration in der CFD-Simulation mit den Traversierungsmessungen, übernommen aus [Ste07]. Während die Simulationsdaten über dem gesamten Rohrquerschnitt vorliegen, waren die Messdaten aus apparativen Gründen auf einen Rohrradius innerhalb von 42 mm beschränkt. Aufgrund der Radialsymmetrie wurde in der Konfiguration ohne Deltamischer nur bis Rohrmitte traversiert, entsprechend sind die Messergebnisse an der Rohrachse gespiegelt. Für eine ausreichende statistische Aussagefähigkeit werden die simulierten Harnstoffmassen lokal gesammelt und gemäß ihrem tatsächlichen Anteil gewichteter Tropfen in quadratischen Sammelbereichen von 5 mm Kantenlänge kumuliert. Die Balken der Simulationsdaten entsprechen der kumulierten Harnstoffmasse von jeweils zwei dieser Sammelbereiche¹⁰. Eine Balkendarstellung der Simulationsdaten erscheint sinnvoll, da das dargestellte Verteilungsprofil von der Anzahl der Tropfen innerhalb eines Balkens abhängt und somit mit der Balkenbreite korreliert. Die tatsächlich simulierte Tropfenanzahl ohne Berücksichtigung der vorgenommenen, nachträglichen Wichtung¹¹ liegt in einem großen Balken in der Größenordnung von ca. 10^4 Tropfen der Ausgangsgrößen zwischen 28 und 78 μm , sowie ebenso vielen kleinen Tropfen (8 und 18 μm Ausgangsgröße). Massenreiche große Tropfen (etwa 78 μm) sind allerdings entsprechend der Partikelgrößenverteilung (Abbildung 3.3) deut-

¹⁰Die in die Berechnung der Balkenhöhe einfließenden Sammelbereiche liegen in y -Richtung jeweils bei $y=-2,5$ mm und $y=2,5$ mm, damit im Mittel die Symmetrieebene der Konfiguration erfasst wird.

¹¹Die Volumengewichtung der simulierten Tropfen der Realität entsprechend wird in Abschnitt 5.3.3 erläutert.

lich seltener vorhanden. Die Messdaten wurden ebenfalls an diskreten Punkten mit 6 mm Abstand bzw. 3 mm Abstand (radialsymmetrische Konfiguration ohne Deltamischer) aufgezeichnet, sind allerdings aufgrund der nicht diskreten Konzentrationsmessung der Gasphase nicht abhängig von einer statistischen Mittelung über einen Sammelbereich, wodurch sich eine Darstellung in Balkenform erübrigt. Aus den Abbildungen 6.26 und 6.27 ist ersichtlich, dass Trends mit Hilfe der Simulation richtig wiedergegeben werden können. Aus beiden Abbildungen, besonders aus Abbildung 6.26 geht zudem hervor, dass die räumliche Dispersion der Partikel in den Simulationen unterschätzt wird. Die Ursachen hierfür können außer in der Vorhersagefähigkeit der Simulation auch in der Versuchsanordnung zu finden sein: Mögliche, bereits genannte Gründe sind die Empfindlichkeit der Tropfenbewegung gegenüber Abweichungen in der Injektorausrichtung sowie Toleranzen in Fertigung und im Aufbau der Anlage (Abschnitt 6.3.2). Für die Aussagekraft im Hinblick auf die Zielsetzung der Arbeit (Abschnitt 1.5) ist die vorliegende Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung annehmbar.

Auch in der Konfiguration mit Deltamischer ist die Konzentration an der unteren Rohrwand als gering einzustufen (Wandkontakt!), da Tropfen, die in diesen Bereich eintreten, besonders schnell vom koaxialen Wirbelpaar nach der Seite abtransportiert werden. Diesen Effekt veranschaulichen die Abbildungen 6.15, 6.28 und 6.29.

6.3.3 Verdunstungs- und Homogenisierungsprofile

Den Vorgängen der Verdunstung und Homogenisierung kommen größte Bedeutung zu. Wie bereits in der Einleitung beschrieben, ist eine weitgehende Verdunstung des Wassers aus der Lösung bis zum Eintritt in den Hydrolysekatalysator zu gewährleisten sowie eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Harnstoffs über den Rohrquerschnitt anzustreben, um das Volumen des Katalysators gleichmäßig zu beschicken und dessen Konvertierungsvermögen optimal auszunutzen. In diesem Abschnitt werden die Vorgänge anhand von Verdunstungs- und Homogenisierungsprofilen analysiert und interpretiert. In den folgenden Diagrammen stellt

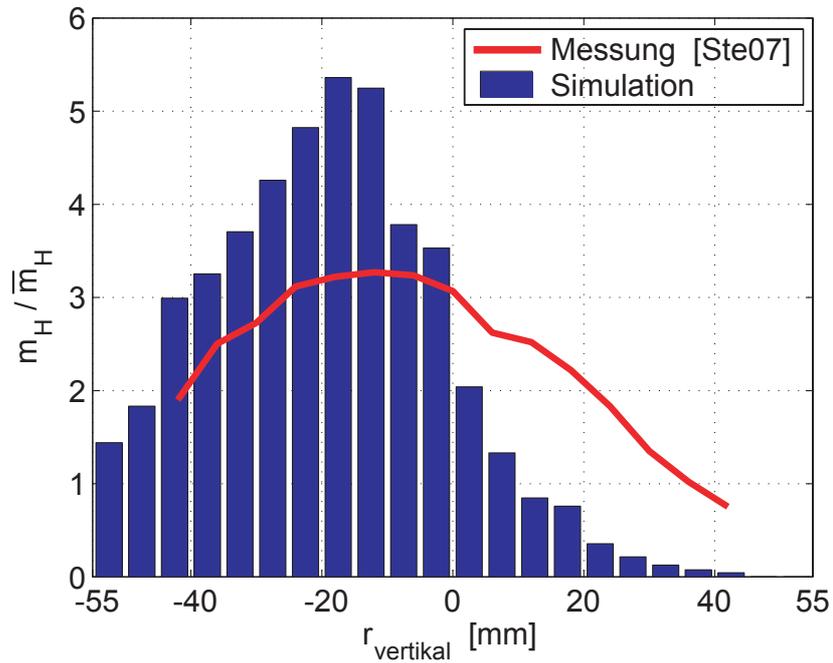


Abbildung 6.26: Verteilung der Harnstoffmasse auf der vertikalen Symmetrieachse am Katalysatoreintritt; Konfiguration mit Deltamischer.

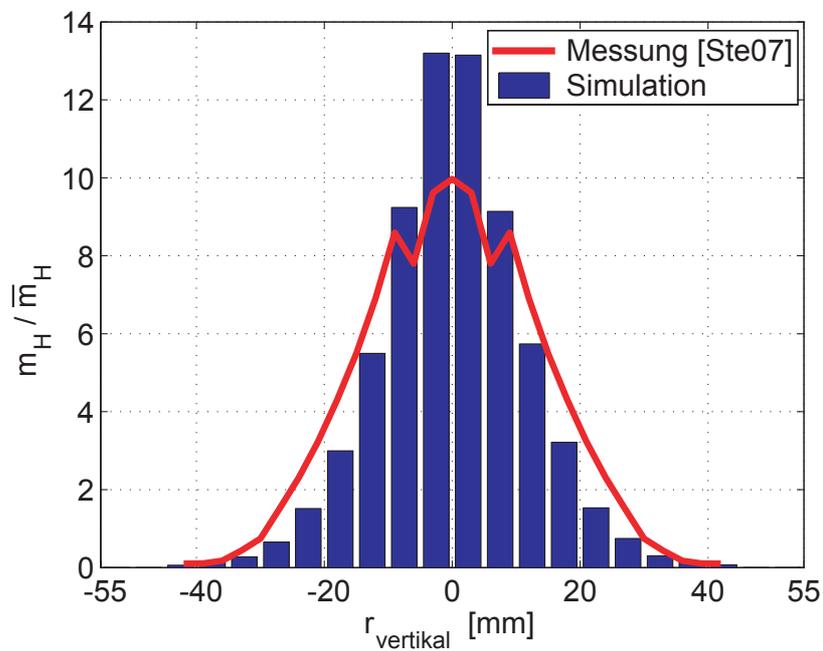


Abbildung 6.27: Verteilung der Harnstoffmasse auf der vertikalen Symmetrieachse am Katalysatoreintritt; Konfiguration ohne Deltamischer.

die y-z-Ebene jeweils einen Querschnitt des Abgasrohres dar¹², wobei der Abstand von der Eindüsung jeweils einen, zwei oder drei Abgasrohrdurchmesser entspricht. Beim vorgegebenen Durchmesser von 110 mm ergibt sich somit ein maximaler Abstand von 330 mm, welcher in der Versuchsanordnung (Abschnitt 4.1) gleichzeitig den Eintritt in den Katalysator markiert¹³. Die auf der Ordinate aufgetragene Masse bezieht sich nur auf den in den Tropfen enthaltenen Harnstoff, da nur dieser katalytisch von Bedeutung ist, das Wasser wird nicht berücksichtigt. Die Masse ist derart normiert, dass der Mittelwert der Konzentration im Rohrquerschnitt den Wert eins annimmt. Der farbig aufgetragene Verdunstungsgrad bezieht sich nur auf das enthaltene Wasser und entspricht der Definition in Abschnitt 6.1. Verdunstung und Umsatz von Harnstoff (Abschnitt 6.2.6) werden aufgrund der kurzen Einmischlänge vernachlässigt. Aufgrund der Relevanz für die Prozesse im Katalysator werden im Folgenden zunächst Profile am Katalysatoreintritt dargestellt (Abbildungen 6.28 und 6.29) sowie Abbildung 6.30 für die Konfiguration ohne Deltamischer. Man erkennt deutlich, dass die Verteilung der Tropfen in der Konfiguration mit Deltamischer homogener ausfällt als in der Konfiguration ohne Deltamischer. Auch der Verdunstungsgrad ist in der Konfiguration mit Deltamischer im Mittel höher. In Abschnitt 6.3.6 wird noch gezeigt werden, dass die Begründung hierfür in den deutlich höheren Verweilzeiten zu finden ist: Das Wirbelpaar transportiert die Tropfen verstärkt aus der Freistrahlszone heraus in Bereiche, die im wesentlichen von der relativ langsamen Geschwindigkeit der Primärströmung des Abgases dominiert werden.

Im Kontaktbereich des Wirbelpaares, welcher zugleich der Symmetrieebene der Rohr-Mischerkonfiguration entspricht, wird das Partikelkollektiv von der wirbelinduzierten Vertikalströmung in Richtung Rohrunterseite transportiert. Die besser verdunstenden kleineren Tropfen¹⁴ können mit ihrem höherem Folgevermögen den Wirbeln an den Rohrwänden nach oben folgen. Dieser Bereich ist durch Wasserverdunstungsraten nahe 100% gekennzeichnet. In Rohrmitte halten sich verstärkt Tropfen mit einem deutlich niedrigerem Verdunstungsgrad auf. Eine

¹²Entsprechend dem Koordinatensystem in Abbildung 4.2. Jeder Gitterpunkt entspricht einem Sammelbereich gemäß Abschnitt 6.3.2.

¹³Aufgrund von Fertigungs- und Montagetoleranzen ergaben sich in der Realität Abweichungen der Längen bis zu 2%.

¹⁴Zur Abhängigkeit der Verdunstungszeit von der Tropfengröße, siehe Abschnitt 6.2.1.

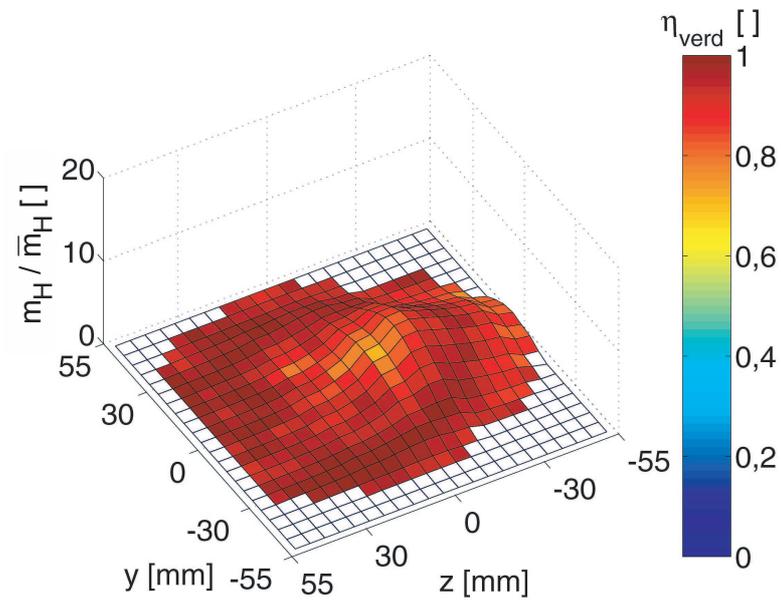


Abbildung 6.28: Harnstoffverteilung und Wasserverdunstungsgrad am Katalysatoreintritt bei Verwendung des Deltamischers.

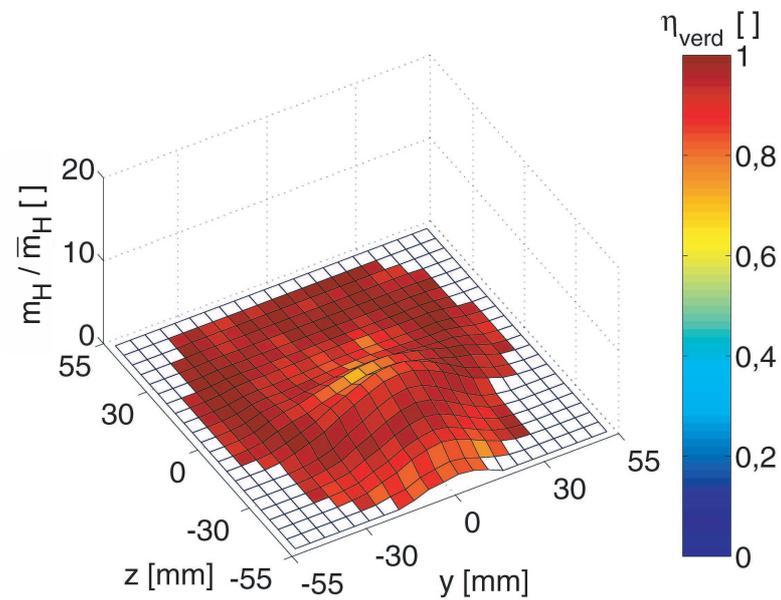


Abbildung 6.29: Harnstoffverteilung und Wasserverdunstungsgrad am Katalysatoreintritt bei Verwendung des Deltamischers, zweite Ansicht.

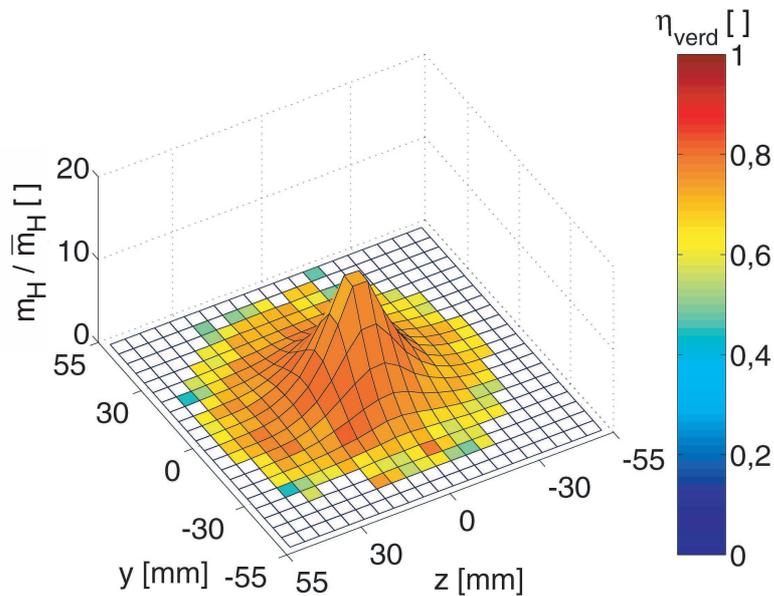


Abbildung 6.30: Harnstoffverteilung und Wasserverdunstungsgrad am Katalysatoreintritt ohne Verwendung eines Deltamischers.

Ursache hierfür ist die geringere Verweilzeit von Tropfen auf der Sprayachse aufgrund des Geschwindigkeitsprofils des Freistrahls des Zerstäubers. Dieser Aspekt wird weiter unten bei der Analyse der Verweilzeiten näher behandelt. Eine weitere Ursache liegt in der höheren relativen Anzahl größerer Tropfen auf der Sprayachse, die aufgrund ihres geringeren Folgevermögens mit der Gasströmung weniger stark von ihrer ursprünglichen Austrittsrichtung aus dem Zerstäuber abgelenkt werden können. Ohne Deltamischer (Abbildung 6.30) folgt die Tropfenverteilung dem Profil des turbulenten Freistrahls, wobei der Verdunstungsgrad mit wachsender Entfernung von der Rohrachse abnimmt. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass der Impuls des Abgases einen geringeren Einfluss auf die größeren Tropfen ausübt als auf die kleineren, welche somit eine stärkere axiale Geschwindigkeitskomponente erhalten und sich somit räumlich näher an der Sprayachse aufhalten. Dieses Phänomen, welches nur ohne Deltamischer beobachtet wird, erinnert an den zentralen Vorteil des Deltamischers, eine stärkere Unabhängigkeit der Homogenisierung vom Impuls des Abgases zu bewirken (Abschnitt 3.2). In den Abbildungen 6.31 und 6.33 (110 mm bzw. 220 mm axial von der Injektoröffnung entfernt) kann der Effekt des unterschiedlichen Folgevermögens abhängig

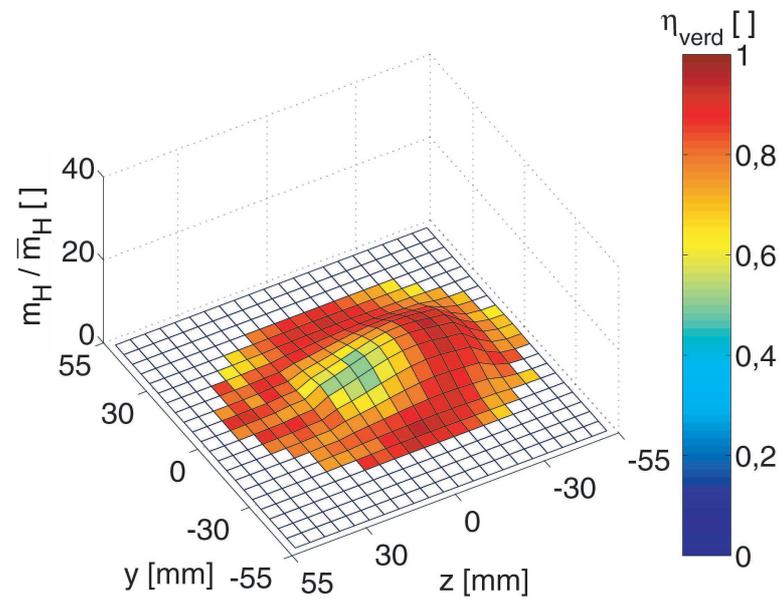


Abbildung 6.31: Harnstoffverteilung und Wasserverdunstungsgrad 220 mm stromab der Eindüsung bei Verwendung des Deltamischers.

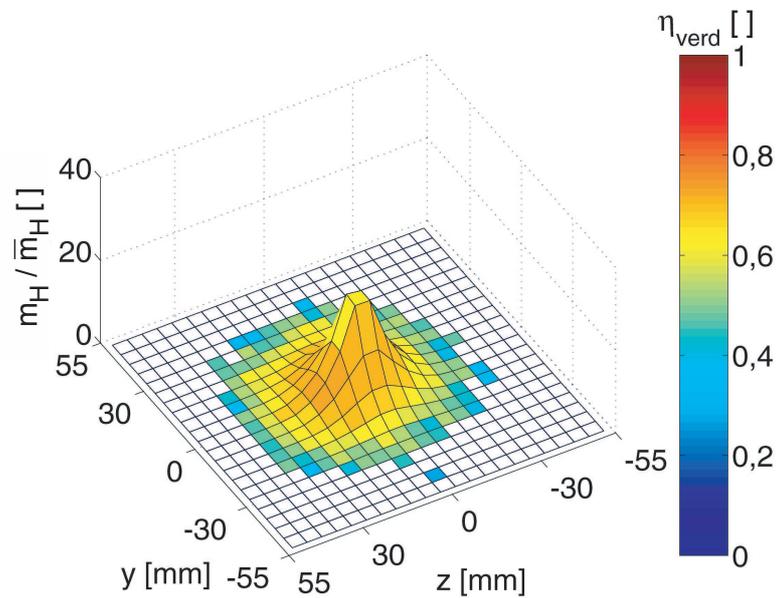


Abbildung 6.32: Harnstoffverteilung und Wasserverdunstungsgrad 220 mm stromab der Eindüsung ohne Verwendung eines Deltamischers.

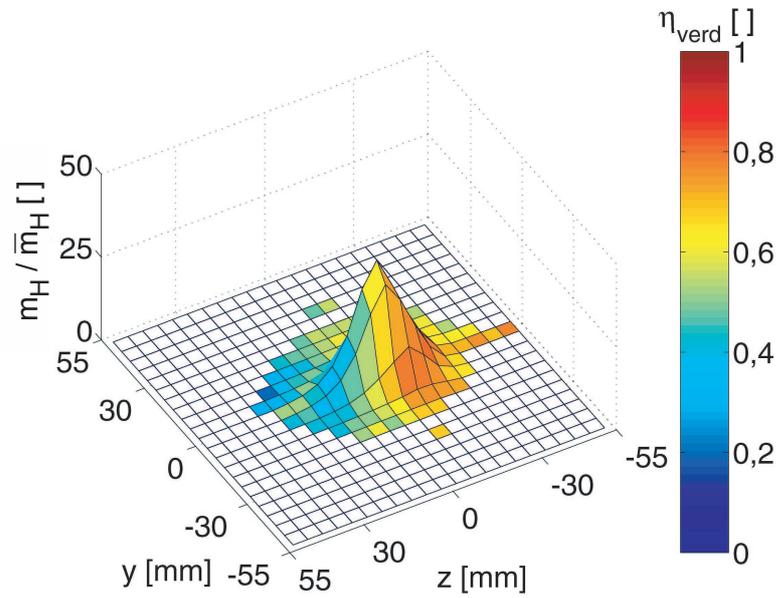


Abbildung 6.33: Harnstoffverteilung und Wasserverdunstungsgrad 110 mm stromab der Eindüsung unter Verwendung des Deltamischers.

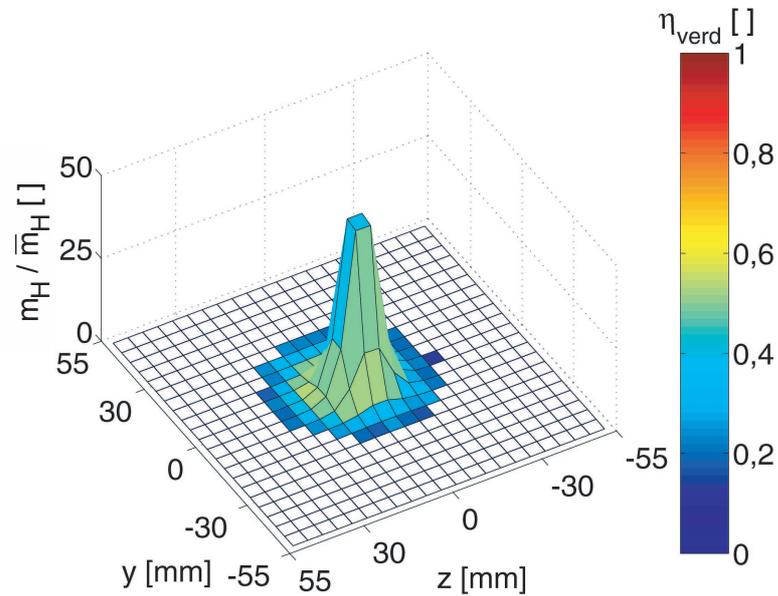


Abbildung 6.34: Harnstoffverteilung und Wasserverdunstungsgrad 110 mm stromab der Eindüsung ohne Verwendung eines Deltamischers.

von der Partikelgröße gut beobachtet werden. Im Mittel bewegen sich die kleineren, stärker verdunsteten Tropfen schneller mit der vertikalen Geschwindigkeit des Wirbelpaares in Richtung Rohrunterseite, so dass eine Separation der Tropfengrößen stattfindet.

6.3.4 Verdunstungsgrade

Die Abbildungen 6.35 und 6.36 zeigen die Verdunstungsgrade in den Schnittebenen der CFD-Simulation¹⁵ am unteren Betriebspunkt. Mit Deltamischer erreicht der massegemittelte Gesamtverdunstungsgrad am Katalysatoreintritt einen Wert von 0,91, ohne Deltamischer nur einen Wert von 0,70. Zusätzlich zum Gesamtverdunstungsgrad sind die aus den CFD-Simulationen erhaltenen Verdunstungsgrade der einzelnen Ausgangstropfengrößen (Abschnitt 5.3.3), dargestellt. Wie oben bereits diskutiert, werden aufgrund höherer Verweilzeit (Abschnitt 6.3.6) mit Mischer bessere Verdunstungsgrade realisiert. Während den eindimensionalen Simulationen die gesamte axiale Länge zwischen Eindüsungsöffnung und Katalysatoreintrittsfläche zugrunde liegt, werden die Tropfen in den dreidimensionalen Simulationen erst 20 mm stromab der Eindüsungsöffnung aufgegeben (Abschnitt 5.2.2). Entsprechend setzt die Verdunstung erst bei Tropfenaufgabe ein. In Abbildung 6.37 ist ein Vergleich zwischen den Verdunstungsgraden bei der Simulationsarten dargestellt. In der CFD-Simulation mit Deltamischer ist der Verdunstungsgrad höher, in der CFD-Simulation ohne Mischer ist dieser niedriger als in der eindimensionalen Simulation. Mit Deltamischer überwiegt der wärme- und stofftransportfördernde Effekt der erzwungenen Konvektion ($Nu > 2$), ohne Deltamischer überwiegt der Effekt reduzierter Verweilzeit und damit verringerter Verdunstungszeit.

6.3.5 Mischungsgrade

Die beiden Abbildungen 6.38 und 6.39 zeigen den massegemittelten Mischungsgrad¹⁶ η_{hom} der ausgewerteten Ebenen im CFD-Modell über der axialen Ent-

¹⁵Das Auslesen von Daten der Tropfen in definierten Schnittebenen wird in Abschnitt 5.3.3 beschrieben.

¹⁶Definition gemäß Abschnitt 6.1.

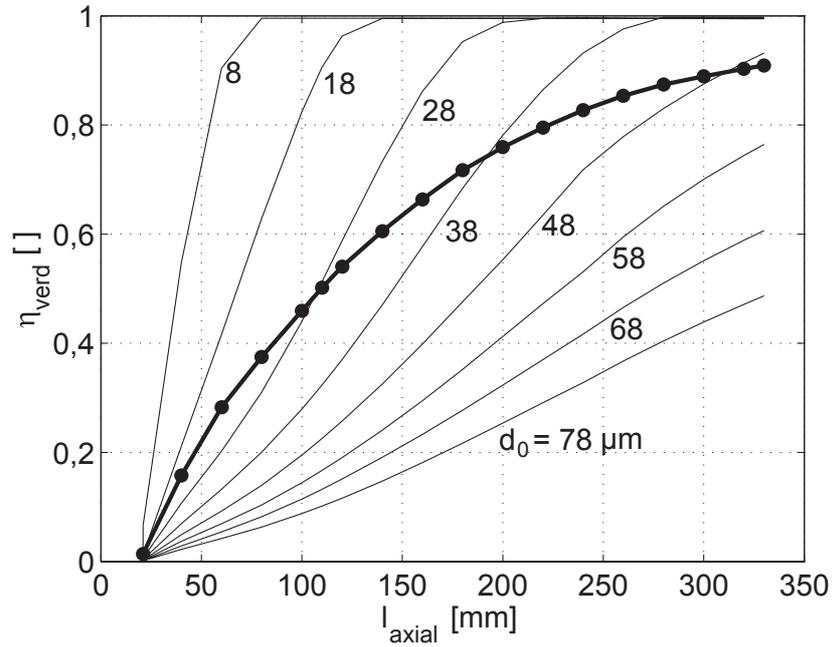


Abbildung 6.35: Verdunstungsgrad des unteren Betriebspunktes (NBP) in den Schnittebenen der CFD-Simulation mit Deltamischer.

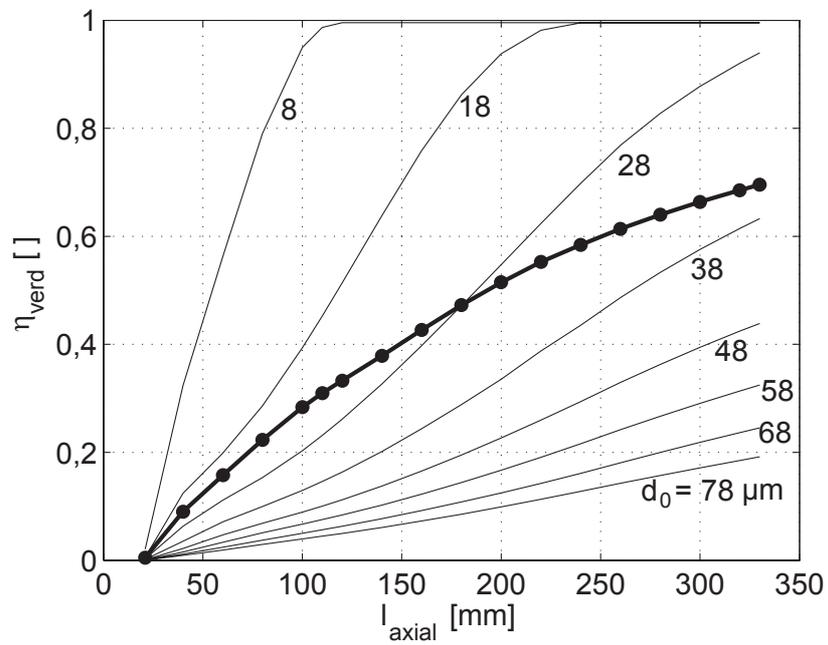


Abbildung 6.36: Verdunstungsgrad des unteren Betriebspunktes (NBP) in den Schnittebenen der CFD-Simulation ohne Deltamischer.

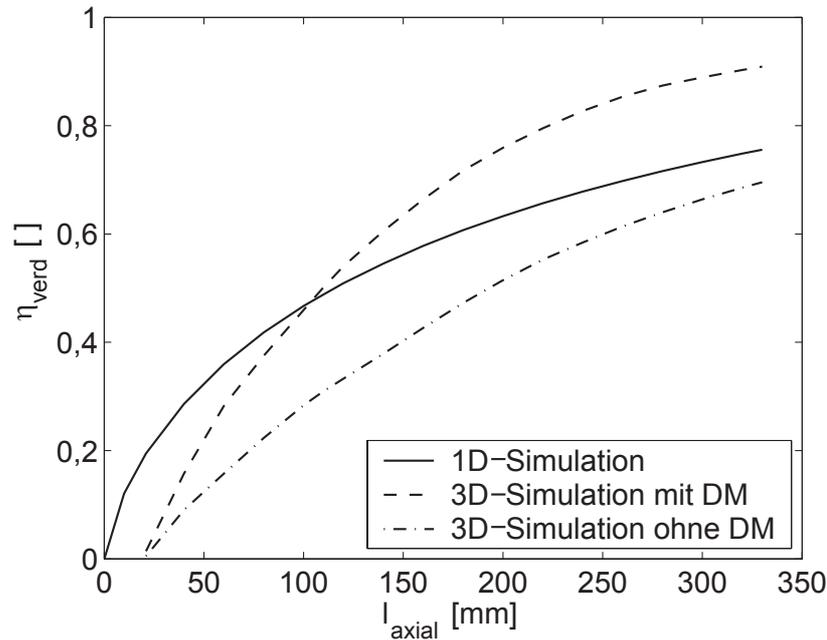


Abbildung 6.37: Vergleich der Verdunstungsgrade des eindimensionalen Modells und der CFD-Simulationen am unteren Betriebspunkt (NBP).

fernung von der Eindüsungsöffnung bis zum Katalysatoreintritt am unteren Betriebspunkt. Mit Deltamischer erreicht der Mischungsgrad am Katalysatoreintritt einen Wert von 0,50, ohne Deltamischer nur einen Wert von 0,35. Die Mischungsgrade der einzelnen Ausgangstropfengrößen unterscheiden sich ohne Deltamischer stärker als mit Deltamischer. Bereits in Abschnitt 6.3.3 wurde erläutert, warum sich ohne Deltamischer die kleinen Tropfen verstärkt in der Nähe der Sprayachse konzentrieren. Dieser Effekt zeigt sich hier in abnehmenden Mischungsgraden bei abnehmender Tropfengröße. Im Falle mit Deltamischer ist dieser Effekt ebenfalls vorhanden, jedoch deutlich schwächer ausgeprägt. Dies kann auf das bessere Folgevermögen der kleinen Tropfen gegenüber dem coaxialen Wirbelpaar zurückgeführt werden. Es ist außerdem in der Konfiguration ohne Deltamischer erkennbar, dass sich nahe der Eindüsung das Verhalten großer Tropfen wesentlich stärker voneinander unterscheidet als das Verhalten der kleinen Ausgangsgrößenklassen. Die wahrscheinlichste Ursache für dieses Verhalten ist in der höheren kinetischen Energie und den starken Geschwindigkeitsgradienten der Strömung nahe der Eindüsung zu finden: Größere Tropfen verhalten sich trägheitsdominiert, was den

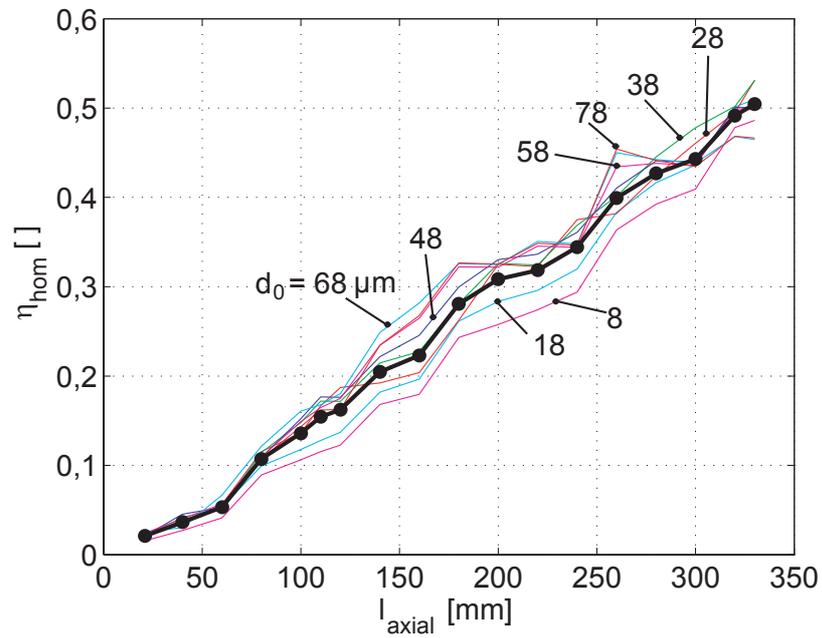


Abbildung 6.38: Mischungsgrad des unteren Betriebspunktes (NBP) in den Schnittebenen der CFD-Simulation mit Deltamischer.

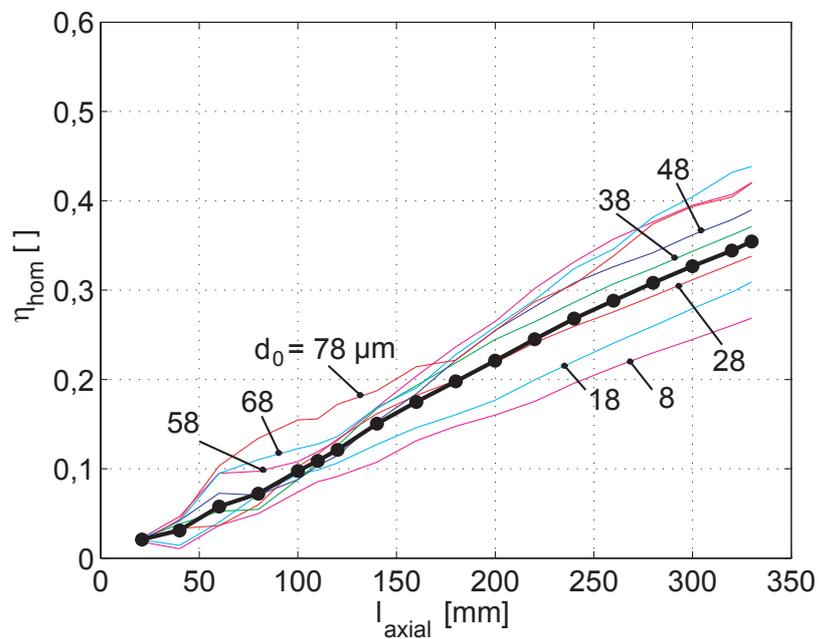


Abbildung 6.39: Mischungsgrad des unteren Betriebspunktes (NBP) in den Schnittebenen der CFD-Simulation ohne Deltamischer.

Einfluss der Tropfengröße verstärkt und den Einfluss der Gasströmung vermindert. Insgesamt zeigen die axialen Verläufe der massegemittelten Mischungsgrade einen sehr unruhigen Verlauf. Dies kann auf statistische Einflüsse zurückgeführt werden, konkret auf die beschränkte Partikelanzahl. Für diese These spricht, dass Verläufe großer Tropfen stärker fluktuieren, da sie bereits ab Eindüsung eine geringere Anzahl¹⁷ aufweisen. Weiterhin sind die Verläufe in der Konfiguration mit Deltamischer unetwiger als in der Konfiguration ohne Deltamischer, was nach o.g. These auf weniger Tropfen innerhalb eines Flächenelementes bei besserer Verteilung über den Querschnitt zurückgeführt werden kann. Es ist weiterhin nicht ausgeschlossen, dass in Abschnitt 6.3.3 angesprochene Abscheide- und Separationsmechanismen die Homogenisierung erschweren oder lokal zu geringfügigen Rückgängen des Mischungsgrades beitragen.

6.3.6 Analyse der Einflüsse auf den Wärme- und Stoffübergang

Wie bereits gezeigt, verbessert der Deltamischer nicht nur die Homogenisierung als primäre Aufgabe eines Mischers, sondern hat auch einen deutlichen Einfluss auf den Verdunstungsgrad. Um diesen Einfluss näher zu untersuchen, werden in diesem Abschnitt die bestimmenden Einflussgrößen analysiert. Es wurde ebenfalls bereits angesprochen, dass der Mischer einen deutlichen Einfluss auf die Nußeltzahlen (entspr. Sherwoodzahlen beim Stofftransport) und die Verweilzeit der Tropfen in der Einmischstrecke ausübt. Dies geschieht aufgrund seiner Eigenschaft, das Partikelkollektiv verstärkt in Bereiche zu transportieren, die nicht dem Freistrahprofil der Eindüsung unterliegen. Aufgrund der Annahme $Le=1$ (Abschnitt 2.3.3) verhält sich der Verlauf der Sherwoodzahlen analog dem Verlauf der Nußeltzahlen, weshalb die Darstellung letzterer genügt. In Abschnitt 6.2.3 wurde bereits angesprochen, dass die Verdunstungszeit in weiten Bereichen ungefähr umgekehrt proportional zur Nußeltzahl ist. Die Verdunstungszeit ist identisch mit der Verweilzeit der Tropfen im Abgasrohr. Die Einflüsse von Nußeltzahlen und Verweilzeit weisen somit im Hinblick auf den Verdunstungsgrad einen konkurrierenden Zusammenhang mit nahezu proportionalem Charakter auf.

¹⁷Die Strategie der diskreten Größenklassen wird in Abschnitt 5.3.3 beschrieben.

Nußeltzahlverläufe

Die Verläufe der Nußeltzahlen sind in den Abbildungen 6.40 und 6.41 dargestellt. Bei den Nußeltzahlen zeigt sich wiederum die bereits beim Verdunstungsgrad und Mischungsgrad beobachtete Eigenschaft des Deltamischer, das Verhalten verschiedener Ausgangstropfengrößen zu vereinheitlichen. Entsprechend dem schlechteren Folgevermögen größerer Tropfen bleiben die Nußeltzahlen großer Tropfen in der Konfiguration ohne Deltamischer länger auf höherem Niveau. Bei den Konfigurationen gemeinsam ist die Beobachtung, dass ein gewisser Schlupf der Tropfengeschwindigkeit zur Gasgeschwindigkeit bis zum Eintritt in den Katalysator bestehen bleibt. Für die Existenz eines Schlupfes in der Realität gibt es Hinweise: Die in Abschnitt 6.3.2 dargestellten, gemessenen Tropfengeschwindigkeiten bewegen sich in vielen Bereichen um mindestens einen Faktor zwei unterhalb der berechneten Wirbelgeschwindigkeiten aus Abbildung 6.15. Im folgenden wird die Plausibilität der Nußeltzahlen beispielhaft am Eintritt in den Katalysator ($l_{axial}=330$ mm), bei der Anordnung ohne DM, überprüft. In Tabelle 6.3 wird für jede Ausgangsgrößenklasse die statistisch gemittelte Relativgeschwindigkeit der Tropfen zum umgebenden Gas aufgeführt. Die Berechnung erfolgt über die in den Simulationen verwendete Frössling-Korrelation (Gl. 2.27). Für die Berechnung von Re_{Tr} werden die mittleren, aufgrund Verdunstung verringerten Tropfendurchmesser der jeweiligen Klasse verwendet. In Tabelle 6.3 fällt auf, dass die Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Gas von den großen Tropfen hin zu den mittleren Tropfengrößen abfällt. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da das Folgevermögen zunimmt.

Auffällig ist die Zunahme der Relativgeschwindigkeit bei noch kleineren Tropfengrößen. Für dieses eigentlich nicht zu erwartende Verhalten wird im Folgenden ein Erklärungsansatz vorgestellt: Die höhere Mobilität kleinerer Tropfen gegenüber turbulenten Schwankungen, berücksichtigt durch das statistische Dispersionsmodell (Abschnitt 5.3.3), führt zu höheren Relativgeschwindigkeiten zwischen Tropfen und mittlerem Strömungsfeld, welche in die Berechnung von Re_{Tr} eingehen. Da kleine Tropfen in der Realität ein besseres Folgevermögen gegenüber größeren turbulenten Schwankungen aufweisen können als größere Tropfen, besteht die Gefahr, Re_{Tr} zu überschätzen.

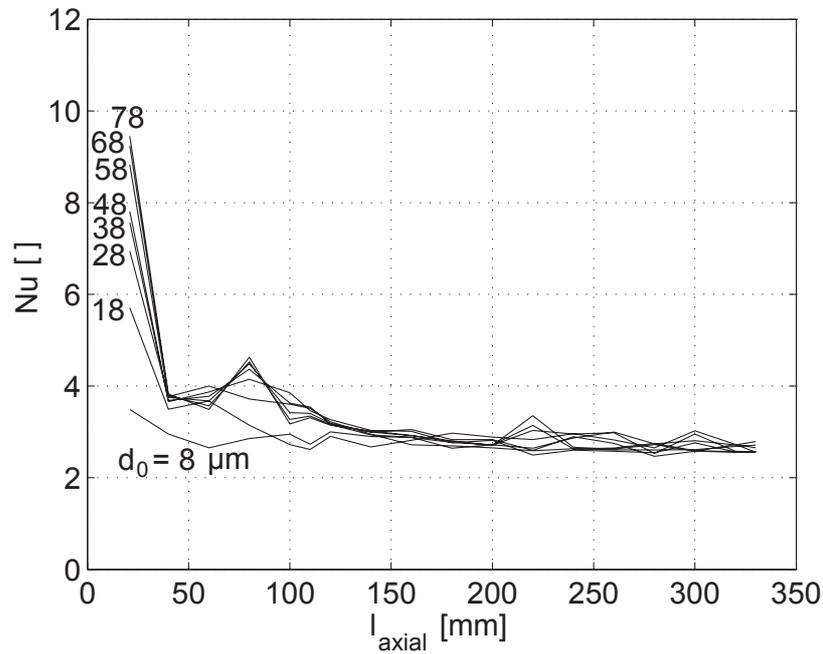


Abbildung 6.40: Nußeltzahlen des unteren Betriebspunktes (NBP) in den Schnittebenen der CFD-Simulation mit Deltamischer.

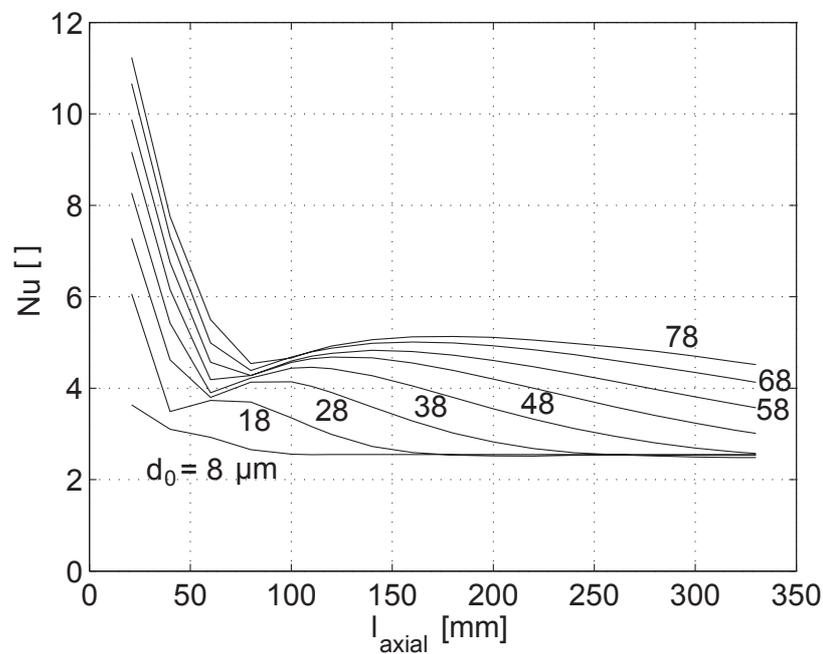


Abbildung 6.41: Nußeltzahlen des unteren Betriebspunktes (NBP) in den Schnittebenen der CFD-Simulation ohne Deltamischer.

Tabelle 6.3: Aus den Nußeltzahlen abgeleitete, mittlere Relativgeschwindigkeiten der Tropfen zum Gas am Katalysatoreintritt in der Anordnung ohne DM.

$d_{Tr,0}$ [μm]	η_{verd}	d_{Tr} [μm]	Nu	Re_{Tr}	$ \vec{w} $ [m/s]
8	1	5,1	2,6	1,49	12,2
18	1	11,5	2,6	1,49	5,4
28	0,94	18,9	2,6	1,49	3,3
38	0,63	30,9	2,5	1,02	1,38
48	0,44	42,1	2,6	1,49	1,48
58	0,32	53,0	3,6	10,6	8,36
68	0,25	63,6	4,2	20,0	13,1
78	0,19	74,2	4,6	27,9	15,71

Aufgrund der Tatsache, dass das Wasser in den kleinen Tropfengrößenklassen bereits in einer größeren Entfernung vom Katalysator vollständig verdunstet ist (Abbildungen 6.35 und 6.36), kann die Aussagekraft des vorliegenden Modells im Hinblick auf den Simulationszweck nicht beeinträchtigt werden.

Verweilzeitverläufe

Gemäß Abbildung 6.43 steigt die Verweilzeit in der Konfiguration ohne Delta-mischer mit zunehmendem Tropfendurchmesser, allerdings nur bis zu einer Entfernung von 150 – 230 mm. Bis auf die kleinen Tropfen (Ausgangsgrößenklasse 8 μm) treten alle Tropfen mit deutlichem Schlupf gegenüber dem Freistrah in das Abgasrohr ein. Anschließend werden kleinere Tropfen schneller beschleunigt als größere. Das Verhältnis der Verweilzeiten kehrt sich jedoch weiter stromab um, da nun offensichtlich die Trägheitseffekte in die umgekehrte Richtung wirken: Mit abnehmendem Freistrahleinfluss behalten größere Tropfen länger ihre höhere Geschwindigkeit bei und durchlaufen die Einmischstrecke somit insgesamt schneller. Wünschenswert wäre ein gegenteiliges Verhalten: Während kleine Tropfen problemlos während ihrer Verweilzeit im Rohr ihr gesamtes Wasser abgeben, verdunsten größere Tropfen erheblich langsamer (Abschnitt 6.2.1). In der Konfiguration mit Mischer (Abbildung 6.42) werden die Verweilzeiten bereits in

einer frühen Phase stark durch die Querströmung beeinflusst, welche in den Freistrahleingreift. Auch hier ist die Verweilzeit der großen Tropfen kürzer, allerdings ist die Verweilzeit insgesamt um etwa 75% höher. Der Grund hierfür, nämlich die grobskalige Verteilung über den Querschnitt mit im Mittel niedrigerer axialer Abgasgeschwindigkeit als im Querschnitt des Freistrahls, wurde bereits in den Profildarstellungen von Verdunstungs- und Mischungsgrad deutlich (Abschnitt 6.3.3).

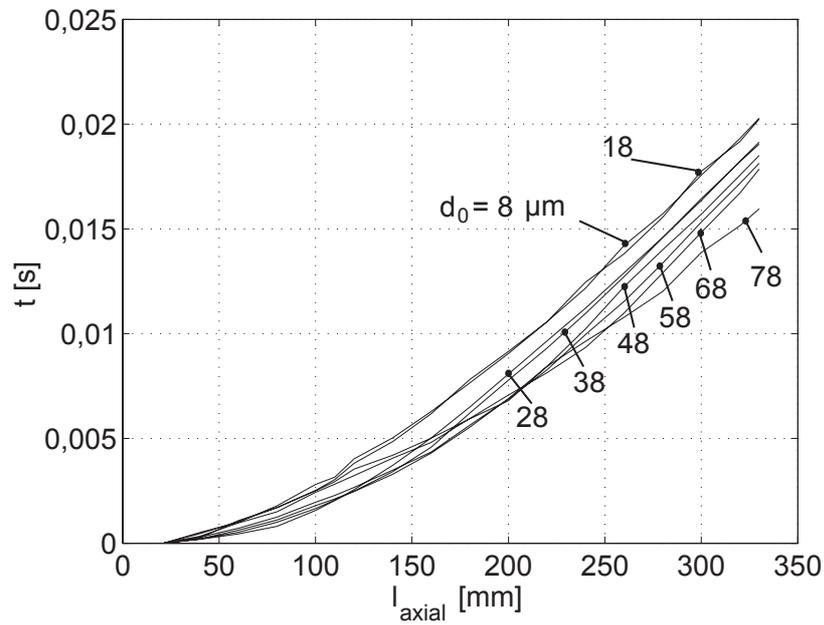


Abbildung 6.42: Verweilzeitverläufe des unteren Betriebspunktes (NBP) in den Schnittebenen der CFD-Simulation mit Deltamischer.

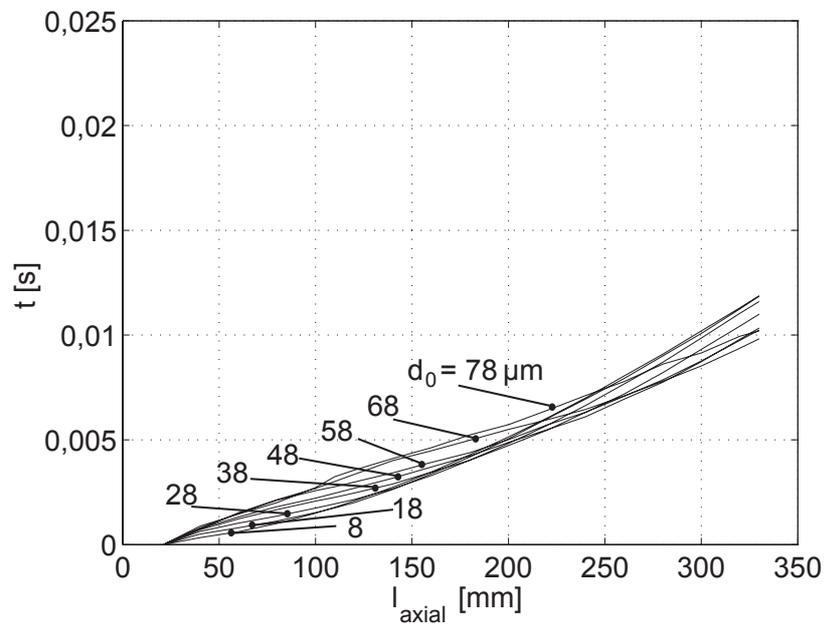


Abbildung 6.43: Verweilzeitverläufe des unteren Betriebspunktes (NBP) in den Schnittebenen der CFD-Simulation ohne Deltamischer.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Arbeit behandelt die Eindüsung, Verdunstung, Homogenisierung und Thermolyse einer Harnstoff-Wasser-Lösung bei SCR-Verfahren für Kraftfahrzeuge. Sie verfolgt im Wesentlichen zwei Zielsetzungen: Zum einen werden Auslegungsg Grundlagen für SCR-Systeme zusammengetragen und weiterentwickelt, zum anderen werden Möglichkeiten zur Verkürzung der Verdunstungs- und Homogenisierungsstrecke beim Teilstromverfahren entwickelt, vorgestellt und bewertet. Im Grundlagenkapitel wird aufgezeigt, welche Kräfte bei der Dispersion von Tropfen im Abgas berücksichtigt werden müssen. Bei der Berechnung der Tropfenverdunstung wird belegt, dass Wärme- und Stoffübergang über die übliche Analogieannahme betrachtet werden dürfen. Die bisher nach Kenntnisstand des Verfassers nicht betrachteten Einflüsse Aufheizung durch Wärmestrahlung und Kristallisation im Tropfen werden eingehend beleuchtet und hinsichtlich ihrer Relevanz für praktische Auslegungswerkzeuge von SCR Verfahren, bewertet. Das zum Zeitpunkt des Projektbeginns eingesetzte Zerstäubungsverfahren wurde mit einfachen Methoden hinsichtlich Tropfenfeinheit und Standfestigkeit deutlich verbessert. Trotz der aufgrund geforderter Standfestigkeit einfachen Geometrie des Zerstäubers deutet ein Vergleich mit der Literatur auf gute Zerstäubungsqualität hin. Durch Einführung eines Deltamischers konnten eine weitgehend betriebspunktunabhängige Homogenisierungsleistung erzielt und ein Kontakt des Reduktionsmittels mit dem stromauf der Eindüsung plazierten Mischer, vermieden werden. Dies bewirkt eine bessere Beaufschlagung der Querschnittsfläche des Hydrolysekatalysators unter weitgehender Vermeidung fester Ablagerungen auf katalytisch nicht aktiven Oberflächen. Im Rahmen eindimensionaler Simulationen wird der Einfluss der Tropfengröße auf die Verdunstung des Wassers in der

Lösung betrachtet. Die Verdunstung bzw. Thermolyse des Harnstoffs vor Eintritt in den Katalysator wird in der Literatur widersprüchlich behandelt. Entsprechende Ansätze werden diskutiert und mit eigenen Messergebnissen verglichen. Es wird ein eigener Ansatz zur Verdunstung von Harnstoff vorgeschlagen, der sich argumentativ gut in die Aussagen der einschlägigen Literatur einreihen lässt. Dreidimensionale Simulationen berücksichtigen den konvektiven Einfluss auf die Verdunstung des Wassers in den Harnstofftropfen. Aufgrund der kurzen Verweilzeit vor dem Katalysator ist die Verdunstung des Harnstoffes bei der vorliegenden Konfiguration vernachlässigbar. Die Simulationen belegen die positive Wirkung eines Deltamischers auf die Homogenisierung und die Verdunstung. Die zugrundeliegenden Einflüsse und Mechanismen werden ausführlich diskutiert. Validierungen mit Messungen der größenabhängigen Geschwindigkeit der Tropfen und zur radialen Verteilung des Reduktionsmittels am Eintritt zum Hydrolysekatalysator zeigen, dass die Simulationen Trends richtig wiedergeben können. Abweichungen können teilweise auf die Messanordnung zurückgeführt werden und geben Hinweise auf hohe Anforderungen hinsichtlich der Abstimmung des Injektors auf die Einmischstrecke in einer eventuellen seriennahen Umsetzung.

Die gemessenen und simulierten Homogenisierungsprofile zeigen, dass bei der Mischwirkung noch Verbesserungspotenzial besteht. Aufgrund der speziellen Anforderungen beim Teilstromverfahren war der Mischer auf möglichst geringen Druckverlust hin ausgelegt worden. In weniger druckverlustkritischen Konfigurationen könnte die Mischwirkung durch Verlängerung der Mischerspitze in Richtung der gegenüberliegenden Rohrwand gesteigert werden. Prinzipiell wären auch Anordnungen mit mehreren Mischern denkbar. Die derzeit in der Industrie zu beobachtende Abkehr von druckluftunterstützten Zerstäubern und die Hinwendung zu druckluftlosen Zerstäubern wirft die Frage auf, wie weiterhin ausreichende Tropfenfeinheiten für kurze Verdunstungswege gewährleistet werden können. Größere Tropfen besitzen ein geringeres Folgevermögen, wodurch die Möglichkeiten zur Homogenisierung neu bewertet werden müssen. Bereits bei den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Tropfengrößen wurde ein deutlicher, von der Tropfengröße abhängiger Schlupf zwischen den Tropfen und der Gasphase, mit nachteiligen Einflüssen auf die Homogenisierung, nachgewiesen. Bezüglich dieser Punkte ist weiterer grundlegender Entwicklungsbedarf gegeben.

Literaturverzeichnis

- [BD02] BRANDT, Stefan ; DAHLE, Uwe: Entwicklungsfortschritte bei NO_X -Adsorberkatalysatoren für DI-Ottomotoren. In: *MTZ* 63 (2002), Nr. 02/2002, S. 114–119
- [BGC02] BAEK, K. ; GENTEMANN, A. ; CATON, J.A.: Selective Non-Catalytic Removal of NO_2 by Ammonia: Experimental and Numerical Results. In: *Proceedings of the 2002 Tech. Meeting of the Central State Section of the Combustion Institute*. Texas A&M University, 2002
- [BGI07] BGIA Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz: *GESTIS-Stoffdatenbank*. Stand: Juni 2007
- [BKR02] BEHRENDT, Heidrun ; KRÄMER, Ursula ; RING, Johannes: Allergien- eine Umwelterkrankung. In: *mensch+umwelt spezial* 15 (2002), S. 34–44
- [BLRB98] BUSCA, Guido ; LIETTI, Luca ; RAMIS, Gianguido ; BERTI, Francesco: Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_X by ammonia over oxide catalysts: A review. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998), S. 01/36
- [BMD05] BIRKHOLD, Felix ; MEINGAST, Ulrich ; DEUTSCHMANN, Olaf: *Modeling and Simulation of the Injection of Urea-Water-Solution for SCR-Catalysts*. Persönliche Mitteilung: Poster anlässlich 38. Jahrestreffen deutscher Katalytiker in Weimar, 2005
- [BMWD06] BIRKHOLD, Felix ; MEINGAST, Ulrich ; WASSERMANN, Peter ; DEUTSCHMANN, Olaf: Analysis of the Injection of Urea-Water-Solution for Automotive SCR DeNO_x-Systems: Modeling of Two-

- Phase Flow and Spray/Wall-Interaction. In: *SAE* (2006), Nr. SAE 2006-01-0643
- [Bos71] BOŠNJKOVIĆ, Fr.: *Technische Thermodynamik*. Bd. 12. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, 1971
- [BR01] BIRKENHAGEN, Stefan ; RULFS, Horst: Untersuchungen zur direkten Reduktionsmittel- und Wassereinspritzung bei mittelschnelllaufenden Dieselmotoren. In: *MTZ* 62 (2001), Nr. 11/01, S. 946–954
- [BRB61] BEILSTEIN, Friedrich K. ; RICHTER, Friedrich ; BOIT, Hans G.: *Handbuch der organischen Chemie: Harnstoff*. 4. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1961
- [Bre01] BREDEMEYER, N.H.: *Untersuchungen zur photokatalytischen NO_x-Reduktion in sauerstoffreichen Modell-Abgasen*, Universität Hannover, Diss., 2001
- [BS04] BAEHR, Hans D. ; STEPHAN, Karl: *Wärme- und Stoffübertragung*. 4. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004
- [CRS92] CHIANG, C.H. ; RAJU, M.S. ; SIRIGNANO, W.A.: Numerical Analysis of convecting, vaporizing fuel droplet with variable properties. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 35 (1992), Nr. 5, S. 1307–1324
- [deB05] DEBUHR, Stefan: *Untersuchungen zur Eignung von TiO₂ zur photokatalytischen Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen*, Universität Hannover, Diss., 2005
- [Eck03] ECKL, Bernhard: *Optimierung einer Aerosoleinmischung zur gleichmäßigen Katalysatorbeladung*, TU München, Diplomarbeit, 2003
- [ESL80] EL-SHARAWANY, M. S. ; LEFEBVRE, A. H.: Airblast Atomization: The Effect of Linear Scale on Mean Drop Size. In: *J. Energy* 4 (1980), Nr. 4, S. 184–189

- [ETH06] ETH-Zürich, Programm zur Berechnung der Bruchteilmfunktion, nicht mehr online: *bruchteilmfunktion.xls*. November 2006
- [FBDGP87] FERRO, D. ; BARONE, G. ; DELLA GATTA, G. ; PIACENTE, V.: Vapour pressures and sublimation enthalpies of urea and some of its derivatives. In: *J. Chem. Thermodynamics* (1987), S. 915–923
- [FD03] FANG, Howard L. ; DACOSTA, Herbert F.: Urea thermolysis and NO_x reduction with and without SCR catalysts. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003), 4, S. 17–34
- [FGKK02] FISCHER, Gerd ; GEITH, Janna ; KLAPÖTKE, Thomas M. ; KRUMM, Burkhard: Synthesis, Properties and Dimerization Study of Isocyanic Acid. (2002)
- [Fie95] FIEBIG, Martin: Vortex Generators for Compact Heat Exchangers. In: LEIPERTZ, Prof. Dr.-Ing. A. (Hrsg.): *Hochleistungswärmeübertragung* Bd. 96.2, 1995
- [Flu05] Fluent Inc.: *Fluent 6.2 User's Guide*. 2005
- [Fri91] FRIEDL, Hubert: *Katalytische Nachbehandlung von Dieselmotorenabgas unter besonderer Betrachtung der Partikel- und Schwefelemissionen*. Fortschrittberichte VDI / 12 ; 162, 1991
- [FZ98] FAN, Liang-Shih ; ZHU, Chao: *Principles of Gas-Solid Flows*. Cambridge Series in Chemical Engineering, 1998
- [GGJ+02] GEKAS, Ioannis ; GABRIELSSON, Pär ; JOHANSEN, Keld ; BJØRN, Ingvard ; KJÆR, Jens H. ; RECZEK, Walter ; CARTELLIERIE, Wolfgang: Performance of a Urea SCR System Combined with a PM and Fuel Optimized Heavy-Duty Diesel Engine Able to Achieve the Euro V Emission Limits. In: *SAE* (2002), Nr. SAE 2002-01-2885
- [GK01] GEITH, J. ; KLAPÖTKE, T.M.: Ab initio calculations of the polymerization pathways of isocyanic acid HNCO. In: *Journal of Molecular Structure* (2001)

- [GL67] GOLJANIZKIJ, Oleg I. ; LEVANIDOVA, Elena L.: Untersuchung des Dampfdruckes des Harnstoff. In: *Vopr. Obshch. Prikl. Khim. Chelyabinsk. Gos. Ped. Inst.* (1967), S. 84–89
- [Glü05] GLÜCKERT, Udo. *Persönliche Mitteilung*. 2005
- [GM61] GRETZINGER, J. ; MARSHALL, W. R. J.: Characteristics of Pneumatic Atomization. In: *AIChE J.* 7 (1961), Nr. 2, S. 312–318
- [Gme71] GMELIN, Leopold: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Kohlenstoff Teil D1 Verbindungen. Harnstoff*. 8. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1971
- [Gop43] GOPAL, Rama: Supersaturation Limits Of Solutions Part.1. In: *Jour. Indian Chem. Soc.* 20 (1943), S. 183–188
- [GR04] GROEN, Heidi ; ROBERTS, Kevin J.: *An Examination of the Crystallization of Urea from Supersaturated Aqueous and Aqueous-Methanol Solutions as Monitored In-Process Using ATR FTIR Spectroscopy*. Crystal Growth & Design, 2004, S. 929–936
- [GSS05] GRÜNWARD, Jürgen ; SATTELMAYER, Thomas ; STEINBACH, Sebastian: Wirbelmischer für SCR-Verfahren im PKW. In: *MTZ* 66 (2005), Nr. 01/2005, S. 44–48. – Online-Version mit Korrektur: www.all4engineers.com
- [GSS07] GRÜNWARD, Jürgen ; STEINBACH, Sebastian ; SATTELMAYER, Thomas: Design of Compact AdBlue Evaporation and Homogenization Zones. In: *Proceedings of the 1st Conference MinNOx*. Berlin, 2007
- [Has99] HASENCLEVER, Hanns-Christian: *Der NO_x-Speicherkatalysator am DI-Ottomotor*. Fortschrittberichte VDI / 12 ; 397, 1999
- [Hau96] HAUSSECKER, H.: *Messung und Simulation von kleinskaligen Austauschvorgängen an der Ozeanoberfläche mittels Thermographie*, Universität Heidelberg, Diss., 1996

- [Hau07] HAUCK, Philipp: *Surface chemistry and kinetics of the hydrolysis of isocyanic acid on TiO₂ anatase*, TU München, Diss., 2007
- [Häb07] HÄBERER, Rainer: SCR Systems for NO_x Reduction. In: *Proceedings of the 1st Conference MinNOx*. Berlin, 2007
- [HBB⁺06] HOEPKE, Erich ; BREUER, Stefan ; BRÄHLER, Hermann ; APPEL, Wolfgang ; DAHLHAUS, Ulrich ; ESCH, Thomas ; GRÄFENSTEIN, Jochen: *Nutzfahrzeugtechnik*. 4. ATZ/MTZ-Fachbuch, 2006
- [HGA⁺02] VAN HELDEN, Rinie ; VAN GENDEREN, Marcel ; VAN AKEN, Marc ; VERBEEK, Ruud ; PATCHETT, Joseph A. ; KRUIHOF, Jan ; STRATTEN, Ted ; DE SALUNEAUX, Claire G.: Engine Dynamometer and Vehicle Performance of a Urea SCR-System for Heavy-Duty Truck Engines. In: *SAE* (2002), Nr. SAE 2002-01-0286
- [HJL06] HAUCK, Philipp ; JENTYS, Andreas ; LERCHER, Johannes A.: Surface chemistry and kinetic aspects of the hydrolysis of isocyanic acid in the urea-SCR process. In: *XXXVII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*. Weimar, 2006
- [HLB97] HOLDEMAN, James D. ; LISCINSKY, David S. ; BAIN, Daniel B.: Mixing of Multiple Jets With a Confined Subsonic Crossflow, Part II - Opposed Rows of Orifices in Rectangular Ducts. In: ASME-97-GT-439 (Hrsg.): *NASA Technical Memorandum*, 1997
- [HPNV07] HÜNNEKES, Edgar ; PATCHETT, Joseph A. ; NEUBAUER, Thorsten ; VAARKAMP, Marius: SCR for HDD Euro IV /Euro V. In: *Proceedings of the 1st Conference MinNOx*. Berlin, 2007
- [JD00] JACOB, Eberhard ; DÖRING, Andreas: GD-KAT: Abgasnachbehandlungssystem zur simultanen Kohlenstoffpartikel-Oxidation und NO_x-Reduktion für Euro 4/5- Nfz-Dieselmotoren. (2000)
- [JD03] JACOB, Eberhard ; DÖRING, Andreas: Vom SCR-Katalysator zum Gesteuerten Dieselkatalysator GD-KAT. In: *VDA Technischer Kongress 2./3. April 2003*. Frankfurt, 4 2003

- [JNHG65] JÄGER, J. ; NYVLT, J. ; HORACEK, S. ; GOTTFRIED, J.: *Viskositäten von Harnstofflösungen*. Bd. 30. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 1965, S. 2117–2121
- [Kai98] KAISER, Steffen: *Globale Kinetikkoeffizientenbestimmung bei der Batch - Kristallisation aus Lösungen*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 1998
- [KEDV85] KOBERSTEIN, E. ; ENGLER, B. ; DOMESLE, R. ; VÖLKER, H.: Einsatz von Abgasnachbehandlungseinrichtungen. In: *Emissionsminderung Automobilabgase Dieselmotoren*, VDI Berichte 559, 1985, S. 275–296
- [Kei78] KEIGHT, D. V.: *Comments on: An Investigation into the Nucleation Kinetics of Urea Crystallization in Water by Means of Crystal-Size Distribution Analysis*. American Chemical Society, 1978, S. 576
- [Kei96] KEIFGES, Karl-Heinz: *Entwicklung und Untersuchung verschiedener Konzepte zur NO_x-Entfernung aus Rauchgasen*. Fortschrittberichte VDI / 15 ; 153, 1996
- [KEK00] KOEBEL, Manfred ; ELSENER, Martin ; KLEEMANN, Michael: Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines. In: *Catalysis Today* 59 (2000), S. 335–345
- [KEKW00] KLEEMANN, M. ; ELSENER, M. ; KOEBEL, M. ; WOKAUN, A.: Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000), S. 4120–4126
- [Kel86] KELLER, R.: Luftverschmutzung und Lungenkrankheiten beim Erwachsenen. In: *Sozial -und Präventivmedizin* 31 (1986), S. 12–15
- [KEM01a] KOEBEL, Manfred ; ELSENER, Martin ; MADIA, Giuseppe: Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO₂ at Low Temperatures. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), Nr. 1, S. 52–59

- [KEM01b] KOEBEL, Manfred ; ELSENER, Martin ; MADIA, Guiseppe: *NO_x-Verminderung in Dieselabgasen mit Harnstoff-SCR bei tiefen Temperaturen.* In: *MTZ* 62 (2001), Nr. 02/2001, S. 166–175
- [KHKK⁺91] KÜHR, Joachim ; HENDEL-KRAMER, Anneliese ; KARMAUS, Wilfried ; MOSELER, Michael ; WEISS, Katharina ; STEPHAN, Volker ; URBANEK, Radvan: *Luftschadstoffbelastung und Asthma bronchiale bei Schulkindern.* In: *Sozial -und Präventivmedizin* 36 (1991), S. 67–73
- [Kin98] KIND, Werner: *Beitrag zur NO_x-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff.* Fortschrittberichte VDI / 12 ; 355, 1998
- [Kip07] KIPPAX, Paul: *Messung von Partikelgrößen mittels moderner Laserbeugungstechniken.* In: *CHEMIE.DE* (2007). – <http://www.chemie.de>
- [KME02] KOEBEL, Manfred ; MADIA, Giuseppe ; ELSENER, Martin: *Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperatures.* In: *Catalysis Today* 73 (2002), S. 239–247
- [Koe93] KOEBEL, Manfred: *Entstickung von Dieselabgasen mit Harnstoff-SCR.* In: *Blockheizkraftwerke und Wärmepumpen*, VDI Berichte 1019, 1993, S. 195–211
- [Krö03] KRÖNER, Martin: *Einfluss lokaler Löschvorgänge auf den Flammenrückschlag durch verbrennungsinduziertes Wirbelaufplatzen*, TU München, Diss., 2003
- [Krö07a] KRÖCHER, Oliver: *New Challenges for Urea-SCR Systems: From Vanadia-Based to Zeolite-Based SCR Catalysts.* In: *Proceedings of the 1st Conference MinNO_x*. Berlin, 2007
- [Krü07b] KRÜGER, Michael: *Emission Optimization of Diesel Engines with Direct Injection.* In: *Proceedings of the 1st Conference MinNO_x*. Berlin, 2007

- [Kra06] Kraftfahrt-Bundesamt: *Bestand an Kraftfahrzeugen und Kraftfahrzeuganhängern 1970 bis 2006 nach Fahrzeugklassen*. 2006
- [KRH04] KIM, Joo Y. ; RYO, Seung H. ; HA, Ji S.: Numerical Prediction on the Characteristics of Spray-Induced Mixing and Thermal Decomposition of Urea Solutions In SCR System. In: *Proceedings of ICEF*, 2004 (Technical Conference of the ASME Internal Combustion Engine Division ICEF 2004-889)
- [KS98] KOHNEN, Gangolf ; SOMMERFELD, Martin: Numerische Berechnung verdampfender Sprühnebel. In: *Chemische Technik* 50 (1998), Nr. 5, S. 221–276
- [KS03] KOEBEL, Manfred ; STRUTZ, Ernst O.: Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), S. 2093–2100
- [Kur94] KURT, Helmut: *VDI-Wärmeatlas*. 7. Auflage. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994
- [KWSN07] KÖRFER, T. ; WIARTALLA, A. ; SCHNITZLER, J. ; NISIUS, P.: Diesel NO_x -Nachbehandlungskonzepte unter besonderer Betrachtung des Kraftstoffverbrauchs sowie der Integration mit einem Partikelfilter. In: *Proceedings of the 1st Conference MinNOx*, 2007
- [Lan85] LANGE, M.: Vorschriften zur Emissionsbegrenzung und technische Maßnahmen. In: *Katalytische und thermische Verfahren der Abgasreinigung*, 1985 (VDI Berichte 525), S. 19–52
- [LaT64] LATOISON, M.: *Infrarotstrahlung und ihre technische Anwendung*. Philips Technische Bibliothek, Eindhoven, 1964
- [Lef89] LEFEBVRE, Arthur H.: *Atomization and Sprays*. Hemisphere Publishing Corporation, New York Washington Philadelphia London, 1989

- [LLK04] LATSCHA, Hans P. ; LINTI, Gerald W. ; KLEIN, Helmut A.: *Analytische Chemie*. 4. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004
- [LLMLJ77] LODAYA, Kulln D. ; LAHTI, Leslie E. ; MILLARD L. JONES, Jr.: *An Investigation into the Nucleation Kinetics of Urea Crystallization in Water by Means of Crystal-Size Distribution Analysis*. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 1977
- [LRB00] LARRUBIA, M. A. ; RAMIS, Gianguido ; BUSCA, Guido: An FT-IR study of the absorption of urea and ammonia over V_2O_5 - MoO_3 - TiO_2 SCR catalysts. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000), S. 145–151
- [LSL76] LEE, Fu-Ming ; STOOPS, Charles E. ; LAHTI, Leslie E.: *An Investigation of Nucleation and Crystal Growth Mechanism of Urea from Water-Alcohol Solutions*. Journal of Crystal Growth, 1976 (32), S. 363—370
- [LWF] *Energieberichte des BayStMWVT, Berechnungen des BayStMLU*. (zit. nach Bayerischer Waldzustandsbericht 2003 / Bayerisches Staatsministerium für Landwirtschaft und Forsten, 2003)
- [Mai68] MAIER, Peter: Untersuchung isothermer drallbehafteter Freistrahlen. In: *Forschung im Ingenieurwesen* 34 (1968), Nr. 5, S. 133–140
- [MAN04] MAN Nutzfahrzeuge Gruppe: *Grundlagen der Nutzfahrzeugtechnik: Basiswissen LKW und Bus*. München, 2004
- [Mat69] MATZ, Günther: *Kristallisation*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1969
- [MIN07] *Proceedings of the 1st Conference MinNOx*. Berlin, Februar 2007
- [MKS05] MERSMANN, Alfons ; KIND, Matthias ; STICHLMAIR, Johann: *Thermische Verfahrenstechnik*. 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005

- [MMSS07] MUSSMANN, Lothar ; MÜLLER, Wilfried ; SÖGER, Nicola ; SPURK, Paul: Combined DPF/SCR Concepts for Future Heavy Duty Emission Limits. In: *Proceedings of the 1st Conference MinNOx*. Berlin, 2007
- [Mos86] MOSER, W.: Bildung und Verfrachtung von Ozon und anderen Photooxidantien. In: *Sozial -und Präventivmedizin* 31 (1986), S. 48–52
- [MSSO04] MERKER, Günter ; SCHWARZ, Christian ; STIESCH, Gunnar ; OTTO, Frank: *Verbrennungsmotoren. Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung*. 2. Auflage. Teubner Verlag, Stuttgart Leipzig Wiesbaden, 2004
- [NRDR91] NGUYEN, Q.-V. ; RANGEL, R. H. ; DUNN-RANKIN, D.: Measurement and Prediction of Trajectories and Collision of droplets. In: *Int. J. Multiphase Flow* 17 (1991), Nr. 2, S. 159–177
- [OB65a] OSTROGOVICH, George ; BACALOGLU, Radu: Die Kinetik der Thermolyse von Harnstoff und der drauffolgenden Umwandlungen, Teil 2. In: *Revue Roumaine de Chimie* (1965), S. 1111–1123
- [OB65b] OSTROGOVICH, George ; BACALOGLU, Radu: Die Kinetik der Thermolyse von Harnstoff und der drauffolgenden Umwandlungen, Teil 3. In: *Revue Roumaine de Chimie* (1965), S. 1125–1135
- [Ofn01] OFNER, Bernd: *Dieselmotorische Kraftstoffzerstäubung und Gemischbildung mit Common-Rail Einspritzsystemen*, Technische Universität München, Diss., 2001
- [ORPH02] OGUNWUMI, S. ; R.FOX ; PATIL, M.D. ; HE, L.: In-Situ NH_3 Generation for SCR NO_x Applications. In: *SAE* (2002), Nr. SAE 2002-01-2872
- [Ott78] OTTJES, J.A.: Digital simulation of pneumatic particle transport. In: *Chemical Engineering Science* 33 (1978), S. 783–786
- [Pas04] PASCHEDAG, A.R.: *CFD in der Verfahrenstechnik*. WILEY-VCH, Weinheim, 2004

- [PG05] PIANA, Stefano ; GALE, Julian D.: Understanding the Barriers to Crystal Growth: Dynamical Simulation of the Dissolution and Growth of Urea from Aqueous Solution. In: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), 01, Nr. 6, S. 1975–1982
- [PGD98] PARVULESCU, V.I. ; GRANGE, P. ; DELMON, B.: Catalytic removal of NO. In: *Catalysis Today* 46 (1998), S. 233–316
- [PSWS03] PISCHINGER, Stefan ; SCHNITZLER, Jürgen ; WIARTALLA, Andreas ; SCHOLZ, Volker: Untersuchungen zum Einsatz eines NO_x -Speicherkatalysators im Pkw-Dieselmotor. In: *MTZ* 64 (2003), Nr. 03/2003, S. 214–221
- [PTT94] PENG, Xinjian ; TOMITA, Yuji ; TASHIRO, Hiroyuki: Effect of Particle-Particle Collision and Particle Rotation upon Floating Mechanism of Coarse Particles in Horizontal Pneumatic Pipe. In: *JSME International Journal Series B, Fluids and Thermal Engineering* 37 (1994), Nr. 3, S. 485–490
- [Rei78] REITZ, R. D.: *Atomization and Other Breakup Regimes of a Liquid Jet*, Princeton University, Diss., 1978
- [Rei01] REINHOLD, Markus: *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Sprühtrocknung mit überlagerter chemischer Reaktion*, TU Clausthal, Diss., 2001
- [Ren83] RENKSIZBULUT, M.: Experimental Study of Droplet Evaporation in a High-Temperature Air Stream. In: *Journal of Heat Transfer* 105 (1983), Nr. 5, S. 384–388
- [RGT07] REUTER, Johannes ; GINTER, David ; TAYLOR, William: Advanced LNT+SCR Aftertreatment System for US 2010 Applications: Results of On-Road Performance & Emissions Tests. In: *Proceedings of the 1st Conference MinNOx*. Berlin, 2007
- [RHT⁺07] RUDELDT, Josef ; HALBEI, Julia ; TÖBBEN, Heike ; NEUMANN, Felix ; CALVO, Silvia ; OESTERLE, Jörg: Mixers for the optimisation of

- Urea-SCR systems. In: *Proceedings of the 1st Conference MinNOx*. Berlin, 2007
- [RL84] RIZK, N. K. ; LEFEBVRE, A. H.: Spray Characteristics of Plain-Jet Airblast Atomizers. In: *Transactions of the ASME* 106 (1984), S. 634–638
- [Sak40] SAKAI, Wataru: Abstracts From The Original Communications. In: *J. Soc. Chem. Ing. Japan* 43 (1940), S. 131
- [Saw60] SAWATZKI, Otto: *Über den Einfluss der Rotation und der Wandstöße auf die Flugbahnen kugliger Teilchen im Luftstrom*, TH Karlsruhe, Diss., 1960
- [Sch94] SCHMIDT, Werner: *Optische Spektroskopie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1994
- [SCH⁺99] SCHABER, Peter M. ; COLSON, James ; HIGGINS, Steven ; DIETZ, Ed ; THIELEN, Daniel ; ANSPACH, Bill ; BRAUER, Jonathan: Study of the urea thermal decomposition (pyrolysis) reaction and importance to cyanuric acid production. In: *American Laboratory* (1999), S. 13–21
- [Sch02] SCHÖNBUCHER, Axel: *Thermische Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002
- [SCH⁺05] SCHABER, Peter M. ; COLSON, James ; HIGGINS, Steven ; THIELEN, Daniel ; ANSPACH, Bill ; BRAUER, Jonathan: Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. In: *Thermochimica Acta* 424 (2005), S. 131–142
- [Sch06] SCHIRMER, Florian: *Numerische Simulation einer Reduktionsmittelkonditionierung zur NO_x-Reduzierung bei LKW-Abgasen*, TU München, Diplomarbeit, 2006
- [SF02] SATTELMAYER, Thomas ; FREITAG, Ewald: *Skriptum zur Vorlesung Thermodynamik II, Teil 3: Gasdynamik*. Lehrstuhl für Thermodynamik, TUM, 2002

- [SGGS07] STEINBACH, Sebastian ; GRÜNWARD, Jürgen ; GLÜCKERT, Udo ; SATTELMAYER, Thomas: Characterisation of structured hydrolysis catalysts for urea-SCR. In: *Topics in Catalysis* 42-43 (2007), S. 99–103
- [SGS06] STEINBACH, Sebastian ; GRÜNWARD, Jürgen ; SATTELMAYER, Thomas: Urea-SCR-Technology – Performance of Structured Metallic Substrates. 2006-01-3505. In: *SP-2052* SAE, SAE 2006 Commercial Vehicle Engineering Congress & Exhibition, October 2006, Rosemont, IL, USA, Session: Emissions in Commercial Vehicles (Part 2 - Substrates), 2006
- [SGSH05] SALMAN, A.D. ; GORHAM, D.A. ; SZABO, M. ; HOUNSLOW, M.J.: Spherical particle movement in dilute pneumatic conveying. In: *Powder Technology* 153 (2005), S. 43–50
- [SH72] SIEGEL, R. ; HOWELL, J. R.: *Thermal Radiation Heat Transfer*. McGRAW-HILL Kogakusha Ltd., Tokyo, 1972
- [SHL70] STORM, Thomas D. ; HAZLETON, Richard A. ; LAHTI, Leslie E.: Some effects of solvent properties on nucleation. In: *Journal of Crystal Growth* (1970), Nr. 7, S. 55–60
- [SJS83] STUMM, Werner ; J.MORGAN, James ; SCHNOOR, Jerald R.: Saurer Regen, eine Folge der Störung hydrogeochemischer Kreisläufe. In: *Naturwissenschaften* 70 (1983), Nr. 5, S. 216–223
- [Som77] SOMMER, Hans-Jörg: *Luftverunreinigung durch Stickoxide in der Umgebung von Straßen*, ETH-Zürich, Diss., 1977
- [Som92] SOMMERFELD, M.: Modelling of Particle-Wall collisions in Confined Gas-Particle Flows. In: *International Journal of Multiphase Flow* 18 (1992), Nr. 6, S. 905–926
- [SS07] STRONGIN, Mikhail P. ; STROTS, Vadim O.: CFD simulation of urea evaporation and mixing. In: *Proceedings of the 1st Conference MinNOx*. Berlin, 2007

- [Ste07] STEINBACH, Sebastian: *Einfluss der Transportvorgänge auf die Effizienz von Harnstoffkatalysatoren in SCR-Abgasanlagen*, TU München, Diss., 2007
- [Str04] STRABEL, Michael: *Einfluss der Temperatur auf die Gas-Feststoff-Strömung in Riser-Reaktoren*, Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 2004
- [SV86] SALMAN, A.D. ; VERBA, A.: New approximate equations to estimate the drag coefficient of different particles of regular shape. In: *Periodica Polytechnica / Chemical Engineering* 32 (1986), S. 261–268
- [SW99] STICHLMAIR, Johann ; WILD, Andreas: *Stofftransport*. TU-München, Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik, Skriptum zur Vorlesung, 1999
- [TGAKS99] TRIPLETT, K. A. ; GHIAASIAAN, S. M. ; ABDEL-KHALIK, S. I. ; SADOWSKI, D. L.: Gas-liquid two-phase flow in microchannels; Part 1: two-phase flow patterns. In: *Int. J. Multiphase Flow* 25 (1999), S. 377–394
- [TL72] TENNEKES, H. ; LUMLEY, J.L.: *A first course in turbulence*. MIT Press, Boston, 1972
- [Tru96] TRUCKENBRODT, Erich: *Fluidmechanik Band 1*. 4. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1996
- [Umw07] UMWELTBUNDESAMT. *Abgasgrenzwerte für LKW und Busse*. 2007
- [UNF07] UNFCCC: *Kyoto Protocol Reference Manual on Accounting of Emissions and Assigned Amounts*. Februar 2007
- [Van98] VANDYKE, Milton: *An album of fluid motion*. 7. Stanford, Calif. : Parabolic Press Inc., Stanford, 1998
- [Wag01] WAGNER, Thomas: *Particle Image Velocimetry mit zwei synchronisierten Videokameras*, Universität GH Essen, Maschinenwesen, Diss., 2001

- [Wah01] WAHEED, Mafutau A.: *Fluiddynamik und Stoffaustausch bei freier und erzwungener Konvektion umströmter Tropfen*, RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenwesen, Diss., 2001
- [Wal69] WALLIS, G. B.: *One-Dimensional-Two-Phase-Flow*. Mc-Graw-Hill Book Company, New York, 1969
- [Wer63] WERLÉ, H.: Méthodes de visualisation des écoulements hydrauliques. In: *La Houille Blanche* 5 (1963), S. 587–595
- [YKB⁺04] YIM, Sung D. ; KIM, Soo J. ; BAIK, Joon H. ; NAM, In-Sik ; MOK, Young S. ; LEE, Jong-Hwan ; CHO, Byong K. ; OH, Se H.: Decomposition of Urea into NH_3 for the SCR Process. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004), April, S. 4856–4863
- [YKM⁺93] YAMAMOTO, Fujio ; KOUKAWA, Mitsuo ; MONYA, Hideki ; TERANISHI, Atsushi ; MIYAMOTO, Hiroyuki: An experimental Study for Simulation of Pneumatic Conveying (Lift and Drag Applied to a Sphere in High-Reynolds-Number Linear Shear Flows). In: *JSME International Journal Series B, Fluids and Thermal Engineering* 36 (1993), Nr. 2, S. 294–299
- [YP02] YI, J. ; PLESNIAK, M.W.: Dispersion of a particle-laden air jet in a confined rectangular crossflow. In: *Powder Technology* 125 (2002), S. 168–178
- [Yus96] YUSOF, Jamaludin M.: *Interaction of massive particles with turbulence*, Cornell University, Diss., 1996
- [Zha95] ZHAN, Zhaoqi: *Catalytic Synthesis and Conversion of Melamine and its Analogues*. Universiteit Twente, Enschede, Univ. Twente, Niederlande, Diss., 1995
- [ZM86] ZELLNER, K. ; MOUSSIOPOULOS, N.: Modellierung der Ozonbildung aus Kraftfahrzeugabgasen in Innenstadtgebieten. In: *Arch. Met.Geoph.Biocl., Ser. B* 36 (1986), S. 115–133

