

Technische Universität München
Institut für Energietechnik

Lehrstuhl für Thermodynamik

NO_x-Reduzierung in motorischem Abgas durch Ammoniakherzeugung im Teilstromverfahren aus Guanidinium Formiat und Harnstoff

Plamen Kirilov Toshev

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. Markus Lienkamp

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Georg Wachtmeister

Die Dissertation wurde am 18.11.2014 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 09.03.2015 angenommen.

Für meine Familie

Vorwort

Der vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Thermodynamik der Technischen Universität München im Rahmen des durch die Bayerische Forschungstiftung geförderten Forschungsvorhabens „NO_x-Reduzierung in motorischen Abgasen mit Guanidinsalzen“ Nr.823/08 in den Jahren von 2008 bis 2011. Diese Arbeit ist im Rahmen einer Zusammenarbeit mit Fa. AlzChem Trostberg, Fa. NIGU Chemie, dem Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen (TUM) sowie dem Paul Scherrer Institut (CH) entstanden.

Mein besonderer Dank gilt dem Leiter des Lehrstuhls und meinem Doktorvater, Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer. Ich bedanke mich vor allem für das Vertrauen, die Freiheit bei der wissenschaftlichen Arbeit und die richtungweisenden Gespräche. Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Georg Wachtmeister danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und angenehme Zusammenarbeit mit ihm während des Projekts. Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Markus Lienkamp danke ich für den Vorsitz bei der mündlichen Prüfung.

Vielmals möchte ich mich bei Herrn Udo Glückert für seine fachliche Unterstützung mit „Rat und Tat“ während des Projekts bedanken. Den Sekretariatsmitarbeiterinnen danke ich für die zuverlässige und freundliche Abwicklung der Verwaltungsaufgaben und den Werkstattmitarbeitern für die Prototypenherstellung und die Unterstützung bei der Realisierung der Versuchsanlagen. Herzlichen Dank an den Projektpartner für die reibungslose und motivierende Zusammenarbeit: Dr. Christian Gerhart (AlzChem AG), Dr. Herbert Schaber (AlzChem AG), Dr. Benedikt Hammer (AlzChem AG), Dr. Hans-Peter Krimmer (AlzChem AG), Dr. Bernd Schulz (NIGU Chemie), Dr. Oliver Kröcher (Paul Scherrer Institut), Dr. Eberhard Jacob (Emissionskonzepte Motoren), Dr. Alexander Heubuch (LVK/TUM) und Dr. Daniel Peitz (Paul Scherrer Institut).

Besonderen Dank an meine Doktorandenkollegen Dr. Alexander Heubuch und Dr. Daniel Peitz für die immer freundliche Atmosphäre und die gegenseitige Unterstützung während des Projektes. Herzlichen Dank auch an Herrn Dr. Eberhard Jacob für seinen unermüdlichen Einsatz. Mit seiner

langjährigen Erfahrung und immer „spannenden“ Ideen hat er zu dem Erfolg des Projekts wesentlich beigetragen.

Weiterhin herzlichen Dank an alle meine Studenten und wissenschaftlichen Hilfskräfte für die tatkräftige Unterstützung im Labor: Richard Losher, Thomas Waim, Florian Bauer, Andreas Rarrek, Josef Gojo, Simon Schneider, Daria Petrova, Hristo Patronov, Volker Mertel, Fridolin Felsche, Manuel Czingon und Ralf Schlaps.

Mein Dank geht auch an alle Kolleginnen und Kollegen für die schöne Zeit und die freundliche Atmosphäre am Lehrstuhl. Einige haben mich fachlich unterstützt, andere mental, aber alle haben eine wunderschöne Erinnerung in meinem Herzen an die Zeit am Lehrstuhl hinterlassen.

Augsburg, 10.November 2014

Plamen Toshev

Kurzfassung

Es wurde ein neuartiges NH_3 -Generator-Verfahren zur Ammoniakherzeugung an Bord von Diesel-PKW aus wässrigen Lösungen von Guanidinium Formiat (GuFo) und von Harnstoff (AdBlue) sowie aus ternären wässrigen Lösungen von GuFo und Harnstoff entwickelt. Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten war die Entwicklung eines Generators zur Erzeugung von NH_3 unter gegebenen reduktionsmittelspezifischen und motorischen Randbedingungen. Im Vordergrund standen das gesamte Generator-SCR-Konzept, die Komponentenauswahl sowie das Thermomanagement des Generators. Der Prototyp wurde im SCR-Labor des Lehrstuhls für Thermodynamik getestet und optimiert. Der abschließende Funktionstest des Prototyps an einem Versuchsmotor beim Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen als Projektpartner hat eine ausgezeichnete Leistung und insgesamt eine Effizienzverbesserung im Vergleich zum SCR-Standardverfahren bewiesen. Die chemischen und die physikalischen Abläufe konnten theoretisch beschrieben werden.

Abstract

A novel generator for the NH_3 -production „on-board“ of Diesel engine powered vehicles from aqueous solutions of ammonia precursor compounds like Guanidinium Formate (GuFo), Urea (AdBlue) and ternary aqueous solutions of GuFo and Urea was developed. From the technical point of view the main outcome of the research project was a prototype suitable for typical small Diesel engine conditions tailored to the properties of the ammonia precursor. In the first step, the concept for catalytic ammonia generation in reactors was evaluated. Then, suitable components for the prototype were screened. The prototype was installed, tested and optimized in the SCR laboratory of the Lehrstuhl für Thermodynamik. In the final step, the NH_3 -production capability of the prototype was tested on a test engine of the project partner Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen. The performance and the efficiency on the test bed was higher compared to the standard AdBlue-SCR system. The chemical, physical and fluid dynamics properties were theoretically analyzed.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	viii
Tabellenverzeichnis	ix
Formelzeichen und Abkürzungen	x
1 Problemstellung und Stand der Technik	1
1.1 Einführung und umweltpolitische Situation	1
1.2 Schadstoffe bei der motorischen Verbrennung	4
1.2.1 Schadstoffe und deren Wirkung auf die Umwelt	5
1.2.2 Maßnahmen zur Schadstoffreduzierung	7
1.2.3 Aktuelle Trends bei der Abgasnachbehandlung	16
1.2.4 Problemstellung und Zielsetzung	20
2 Theoretische Grundlagen	24
2.1 Ammoniakvorläufersubstanzen	24
2.2 Chemische Grundlagen	27
2.2.1 Zersetzung vom Harnstoff	28
2.2.2 Zersetzung von Guanidinium Formiat	33
2.3 Chemische Reaktionstechnik und numerische Studien	36
2.3.1 Identifikation der Regime durch den Arrhenius Plot	37
2.3.2 Beschreibung des Berechnungsmodells für einen katalytischaktiven Einzelkanal	39
2.4 Thermo- und fluiddynamische Grundlagen	45
2.4.1 Zerstäubung	45
2.4.2 Tropfenverdunstung	50
2.4.3 Kontakttemperatur	55
2.4.4 Globale Energiebilanz	56
3 Prüfstände für den Test von Ammoniak Generatoren und deren Komponenten	61
3.1 Heißgasprüfstand	61
3.1.1 Aufbau des Prüfstandes	61

3.1.2	Messdatenaufzeichnung und Prüfstandssteuerung . . .	63
3.2	Düsenprüfstand	65
3.3	Messmethoden und Messtechnik	66
3.3.1	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer	67
3.3.2	Laserbeugungsspektrometrie	68
3.3.3	Schattentechnik	69
4	Ergebnisse und Diskussionen	71
4.1	Randbedingungen	71
4.1.1	Motorische Randbedingungen	71
4.2	Komponentenauswahl	73
4.2.1	Katalysator	73
4.2.2	Zerstäubung	76
4.3	Test von Prototypen des Ammoniakgenerators	83
4.3.1	Prototyp 1 und Prototyp 2: Vorversuche mit AdBlue	83
4.3.2	Prototyp 3	87
4.4	Prototyp 4 mit zusätzlicher Goldbeschichtung	95
4.4.1	Umsatzraten des Prototyps 4	97
4.4.2	Energetische Bilanzierung des Reaktors	99
4.4.3	Aufheizzeit des NH_3 -Generators	100
5	Numerische Modellierung	102
5.1	Numerische Studie der Harnstoff-Zersetzung	102
5.1.1	Kinetische Daten	105
5.1.2	Ergebnisse und Diskussionen	106
5.2	Wasserverdunstung bei GuFo60	108
5.3	Kontakttemperatur	112
6	Zusammenfassung	116
	Referenzen	119

Abbildungsverzeichnis

1.1	Herausforderungen zur gleichzeitigen Reduzierung der Partikel- und der NO_x -Emissionen durch die aktuelle Abgasgesetzgebung [Traebert u. a., 2010]	2
1.2	Einfluss des Verbrennungsluftverhältnisses auf die Schadstoffemissionen [Wachmeister, 2010]	5
1.3	Abgasnachbehandlungssysteme bei Otto- und Dieselmotoren für EU5/6	11
1.4	Abgasreinigung mittels LNT & DPF & SCR	17
1.5	Abgasreinigung mittels SCR/DPF & LNT	18
1.6	Abgasreinigung mittels H-Kat & SCR/DPF	18
1.7	SCR-Konzept mit NH_3 -Generator [Toshev u. a., 2010b], [Gerhart u. a., 2010]	22
2.1	Guanidinium Formiat	26
2.2	Harnstoff	28
2.3	TGA/DSC-MS der Harnstoff Pyrolyse nach [Yang u. a., 2011] (oben); TGA,DTA, GC/MS Harnstoff Pyrolyse nach [Eichelbaum u. a., 2010] (unten)	30
2.4	Filmsieden auf beschichteten (a) und unbeschichteten (b) Oberflächen [Steinbach, 2007]	31
2.5	Hydrolyse von Harnstoff an einem Hydrolysekatalysator [Bernhard u. a., 2012]	32
2.6	GuFo Zersetzung auf $TiO_2 - H$ -Kat, GHSV < 20.000 h^{-1} [Peitz, 2012]	34
2.7	GuFo Zersetzung auf 1,5%-Au/ TiO_2 -Kat, GHSV < 20.000 h^{-1} [Peitz, 2012]	35
2.8	Heterogene Katalyse Reaktionskinetik [Lechler, 2009]	36
2.9	Arrhenius-Plot zur Separation der Regime [Lechler, 2009]	38
2.10	Ohnesorge-Diagramm	47
2.11	Sekundäre Tropfenzerfallsmechanismen [Schmalzing, 2001]	48
2.12	Tropfenverdampfungsvorgang [Steinbach, 2007]	50
2.13	Kontakttemperatur zwischen Katalysator und Tropfen	55
2.14	Wärmebilanz Ammoniak Generator	56

2.15	Reihenschaltung von Widerständen (Péclet-Gleichung)	58
3.1	Heißgasprüfstand für Ammoniak Generatoren	64
3.2	Düsenprüfstand	65
3.3	Schematische Darstellung der Laserbeugungsspektrometrie [Wozniak, 2003]	69
3.4	Prinzip der Schattentechnik für die Analyse von Sprays	69
4.1	Abgasmassenstrom (oben) und Häufigkeit der prozentualen Belastung des NH_3 -Generators mit GuFo60-Massenstrom (unten)	73
4.2	Auswahlmatrix von H-Kat Katalysatoren	74
4.3	Auswahlmatrix Zerstäubungseinheit	76
4.4	Vergleich der Systemkomponenten bei Verwendung von Ein- stoffdüsen und von nach dem pumpenlosen Konzept betrie- benen Zweistoffdüsen	78
4.5	Zweistoffdüse Schlick 970 (links) und TD 1.0 (rechts)	79
4.6	Schattentechnik mit GuFo60 und AdBlue	80
4.7	Mit der TD 1.0 Düse erreichte Tropfengrößenverteilungen . .	82
4.8	NH_3 -Generator: Doppelwandiger Prototyp 1 mit Zufuhr des Abgasstroms durch einen Ringspalt und einwandiger Proto- typ 2 mit tangentialer Zufuhr	84
4.9	Temperaturverläufe in den Katalysatoren	86
4.10	Doppelwandige(DW) und Einwandige(EW) Variante: Um- satzraten zu NH_3 und CO_2 mit AdBlue	87
4.11	Prototyp 3: NH_3 -Generator mit MX-Mischer	88
4.12	Umsatzraten von GuFo45, GuFo60, GuFo 41/16 bei Eintritt- temperaturen von $350^\circ C$ und $400^\circ C$	90
4.13	HCN , $HCOOH$, CH_3NO als Funktion der Luftfeuchtigkeit	91
4.14	Umsatz von AdBlue bei GHSV von $20.000 h^{-1}$	93
4.15	Umsatz von AdBlue bei Verwendung einer Einstoffdüse (Fa. Continental Typ HS-8)	94
4.16	Ablagerungen beim Betrieb mit GuFo und Einstoffdüse	95
4.17	Prototyp 4 NH_3 -Generator	96
4.18	Umsatzraten von GuFo60 und GuFo41/16 auf TiO_2/Au - Katalysatoren	97
4.19	Sekundäremissionen (HCN) von TiO_2/Au - und TiO_2 - Katalysatoren	98

4.20	Umsatz zu NH_3 ; TiO_2/Au vs. TiO_2	99
4.21	Energiebilanzen	99
5.1	Simulationsablauf	103
5.2	Zylindrischer Kanal, Geometriedefinition	106
5.3	Harnstoffzersetzung bei Annahme der Umsatzlimitierung durch Filmdiffusion (links) bzw. Porendiffusion (rechts) . . .	107
5.4	Harnstoff-Zersetzung bei einer Verweilzeit von 0,1 sec [Koebel u. Strutz, 2003]	110
5.5	Harnstoffverdunstungsgrad (oben) und Wasserverdunstungs- grad (unten) als Funktion der Abgastemperatur und der Ver- weilzeit [Grünwald, 2007]	111
5.6	Wasserverdunstung von GuFo60 als Funktion der Tempera- tur und der Tropfengröße	112
5.7	Kontakttemperatur als Funktion der Tropfen- und der Kata- lysatortemperatur	115

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich der Temperaturstabilität und NH_3 -Speicherkapazität von GuFo, AdBlue und ternären Lösungen	27
2.2	Physikalische Eigenschaften von GuFo und AdBlue	27
3.1	Kalibration des FT-IR-Spektrometers [Peitz, 2012]	68
4.1	Katalysatorauswahl. E-Kat und Mischer	75
4.2	Tropfengrößenverteilungen der Zweistoffdüse TD 1.0	81
4.3	Betriebsbereich der Prototypen 1 und 2 in den Versuchen . .	84
4.4	Betriebsbereich von Prototyp 3 in den Versuchen	89
5.1	Lennard-Jones Potentiale für die Simulation der Harnstoffzersetzung	104
5.2	Die Tropfenverweildauer [s] im Mischraum bei Prototyp 1-4	112
5.3	Berechnung der Wärmeeindringtiefe b	113

Formelzeichen und Abkürzungen

Lateinische Buchstaben

A	Oberfläche	m^2
A	Stoßfaktor	—
B_M	Massentransferzahl	—
B_T	Wärmetransferzahl	—
C	Konzentration	%
C_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d	Durchmesser	m
\dot{H}	Zersetzungsenthalpiestrom	W
\dot{h}	Spezifischer Enthalpiestrom	W
\dot{m}	Massenstrom	kg s^{-1}
\dot{Q}	Wärmestrom	W
\dot{q}	Wärmestromdichte	W m^{-2}
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
E	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
F	Oberfläche	m^2
g	Erdbeschleunigung	m s^{-2}
h_V	Verdampfungsenthalpie	W
i	Innere Energie	—
j	Diffusionsstromdichte	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
k	Geschwindigkeitskonstante	$1/\text{s}$
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
K_V	Verdampfungskonstante	m s^{-1}
L	Weglänge	m
l	Länge	m
M	Molmasse	kg kmol^{-1}
m	Masse	kg
P	Leistung	W

p	Druck	Pa
R	Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r	Radius	m
s	Reaktionsgeschwindigkeit	mol s^{-1}
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
t_v	Verdampfungszeit	s
u	Geschwindigkeit	m s^{-1}
V	Volumen	m^3
v	Geschwindigkeit	m s^{-1}
x	Räumliche Koordinate (Kartesisches Koordinatensystem)	m
Y	Massenbruch	—
y	Räumliche Koordinate (Kartesisches Koordinatensystem)	m
z	Räumliche, axiale Koordinate (Kartesisches Koordinatensystem)	m

Mathematische Operatoren

d	gewöhnliches Differential
∂	partiell Differential

Griechische Buchstaben

α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
β	Wärmeausdehnungskoeffizient	K^{-1}
σ	charakteristische Tiefe	A
ϵ	Porosität	—
η	Effektivitätskoeffizient	—
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
μ	Dipolmoment	—
μ	Dynamische Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
λ	Verbrennungsluftverhältnis	—
ν	Kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ω	Kollisionsintegral	—
ρ	Dichte	kg m^{-3}

σ	Oberflächenspannung	$\text{kg}^2 \text{s}^{-1}$
τ	Labyrinth Faktor	—

Abkürzungen

AdBlue	Harnstoffwasserlösung
AGR	Abgasrückführung
CDPF	Catalytic Diesel Particle Filter
CRT	Continuously Regenerating Trap
DeNOx	Entstickung
DOC	Oxidationskatalysator
DPF	Dieselpartikelfilter
E-Kat	Elektrisch beheizbarer Katalysator
EU	Europäische Union
FT-IR	Fourier Transform Infrarot Spektrometrie
GHSV	Raumgeschwindigkeit
GuFo	Guanidinium Formiat
HC	Kohlenwasserstoffe
HFO	Heavy Fuel Oil
IR	Infrarot
LNT	Lean NOx Trap
NFZ	Nutzfahrzeug
Oxi-Kat	Oxidationskatalysator
PKW	Personenkraftwagen
PM	Particulate Matter
ppm	Parts Per Million
PWM	Pulsweitenmodulation
RG	Raumgeschwindigkeit
SCR	Selective Catalytic Reduction

Dimensionslose Kennzahlen

Gr	Grashof-Zahl
Nu	Nußelt-Zahl
Oh	Ohnesorge-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl

Re	Reynolds-Zahl
Ra	Rayleigh-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
We	Weber-Zahl

Tiefgestellt

0	Anfang
<i>A</i>	Aufheizen
<i>a</i>	Außen
<i>AB</i>	Stoff A und B
<i>cat/geo</i>	Katalytisch zu geometrisch
<i>eff</i>	Effektiv
<i>f</i>	Fest
<i>ggw</i>	Gleichgewicht
<i>i</i>	Innen
<i>Kat</i>	Katalysator
<i>Kn</i>	Knudsen
<i>mol</i>	Molekular
<i>p</i>	Poren
<i>t</i>	Tropfen
<i>v</i>	Verdampfung
<i>w</i>	Wand
<i>zu</i>	Zugeführt

1 Problemstellung und Stand der Technik

„Das Fahrzeug mit Verbrennungsmotor wird eines Tages die städtische Umgebungsluft reinigen, die ausgestoßene Luft wird also sauberer sein als die angesaugte.“ Dr. Eberhard Jacob, einer der führenden Motoren- und Abgasexperten, prognostiziert dem Verbrennungsmotor trotz vieler Skeptiker auch im nächsten Jahrhundert eine glänzende Zukunft [[Jacob, 2012](#)].

1.1 Einführung und umweltpolitische Situation

Mobilität als Grundbedürfnis der Menschen ist eng mit dem steigenden Lebensstandard verbunden. Dass derzeit weltweit stark wachsende Bevölkerungen, wie z.B. in Zentral- und Südostasien, auf rasante Art und Weise zum westlichen Lebensstandard aufschließen, verschärft die Situation der Ressourcenknappheit extrem. In diesem Sinn ist ein möglichst nachhaltiger, umweltverträglicher und vernünftiger Umgang mit den bestehenden Ressourcen erforderlich. Gleichzeitig nehmen das Umweltbewusstsein der Bevölkerung und die Forderung nach effizienten bzw. alternativen Antrieben mit kraftstoffsparenden und emissionsarmen Technologien weiter zu.

Die steigenden Preise der fossilen Brennstoffe und die Schadstoffreduzierung bescheren seit einigen Jahren der Mobilitätsbranche stürmische Zeiten. Fast vergessene Technologien wie die Brennstoffzellen, Wasserstoffverbrennung und Elektromobilität erleben heutzutage eine Renaissance. Diese Technologien wie z.B. Elektromobilität sind keine Erfindung des 21. Jahrhunderts. Die ersten reinen Elektro- und Hybridantriebe wurden bereits Anfang 1900 präsentiert. Damals wie heute liegt die Hauptherausforderung bei der unzureichenden Leistungsdichte der Batterie. Die aktuellen Diskussionen um die Elektromobilität als Alternative zum Verbrennungsmotor weisen auf eine vielversprechende Zukunft des Elektroautos hin. Aktuelle Studien in dem Bereich zeigen, dass die reinen Elektroautos ein hohes Potenzial für den Stadtverkehr (Reichweite $< 200 \text{ km}$) besitzen, die ersten Serienfahrzeuge rollen sogar schon auf den Straßen. Auf Langstrecken auf den Verbrennungs-

motor zu verzichten, wäre in unmittelbarer Zukunft aber nicht möglich. Der klassische Verbrennungsmotor wird die automobilen Szene noch mindestens zwei bis drei Jahrzehnte beherrschen. Gleich ob Otto- oder Dieselmotor, neben der Effizienz-Optimierung des Verbrennungsmotors bleibt die Emissionsminderung von enormer Bedeutung für die Umwelt.

Die Abgasnachbehandlung ist neben der Verbrauchsminimierung eines der zentralen Themen bei der heutigen Automobil- und Motorenentwicklung. Im Rahmen der zukünftig verschärften, globalen Emissionsrichtlinien für Straßenfahrzeuge (in Europa momentan Euro 6 für PKW und Euro VI für Nutzfahrzeuge [EU7, 2007], in den USA Tier 3 Bin 5 für PKW und US EPA für NFZ) wird eine immer aufwändigere Abgasnachbehandlung zwingend erforderlich (Abbildung 1.1).

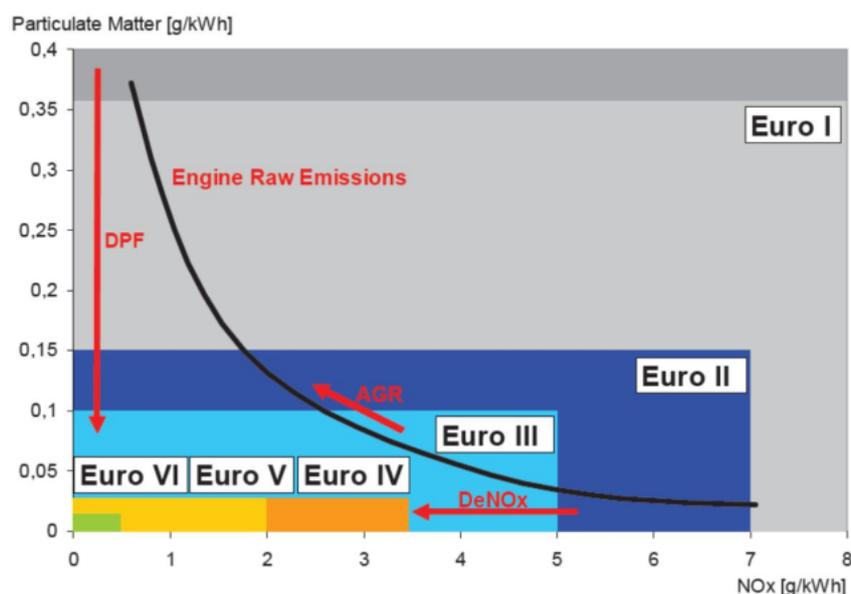


Abbildung 1.1: Herausforderungen zur gleichzeitigen Reduzierung der Partikel- und der NO_x -Emissionen durch die aktuelle Abgasgesetzgebung [Traebert u. a., 2010]

Die Möglichkeiten für reine innermotorische Schadstoffreduzierungen sind schon sehr stark ausgereizt und es müssen sowohl beim Otto- als auch beim Dieselmotor Abgasnachbehandlungssysteme verwendet werden. Serienmäßig kommt bei dem klassischen, stöchiometrisch betriebenen Ottomotor seit Anfang der neunziger Jahre der Drei-Wege Kat zum Einsatz und reduziert erfolgreich alle Schadstoffemissionen. Beim Dieselmotor und bei mager betriebenen Ottomotoren ist aufgrund des hohen Sauerstoffüberschusses die Verwendung eines solchen Katalysators nicht möglich.

Es wird stattdessen eine Kombination von mehreren Reinigungstechniken wie z.B. Oxidationskatalysatoren (HC , CO , NO -Oxidation) und Dieselpartikelfilter (DPF) für die Ruß-Reduktion mit NO_x -Speicher-katalysatoren oder Harnstoff-SCR für die NO_x -Reduzierung erforderlich.

Bei Dieselmotoren kommen zwei Techniken zur Entstickung ($DeNO_x$) mit Katalysator zum Einsatz: Eine Möglichkeit bietet der NO_x -Speicher-katalysator mit BaO , der vor allem bei mager betriebenen Ottomotoren eingesetzt werden kann. Nachteil dieser Technik sind die Verbrauchseinbußen, weil das Gemisch zur Katalysatorregeneration immer wieder angefettet werden muss. Durch die hohen Kosten der Katalysatoren und die schnelle Alterung erscheint der NO_x -Speicher-katalysator also nur als eine denkbare Lösung bei kleineren Motoren mit einem Hubraum von unter 2 Litern. Wichtige Voraussetzung für die Haltbarkeit dieser Katalysatoren ist die Verbrennung von schwefelarmen Kraftstoffen, was außerhalb der EU und den USA Probleme aufwirft.

Eine weitere, vielversprechende Technik bietet die selektive katalytische Reduktion (SCR), welche im Kraftwerkssektor seit mehr als 30 Jahren bekannt ist. In den Bereichen NFZ, On/Off-Road, Non-Road und Schiffe kommt momentan nur diese Technik in Frage. Diese Technik hat sich seit Jahren als eine zuverlässige und robuste Lösung zur NO_x -Reduzierung durchgesetzt. Ein Nachteil ist die Verwendung von Ammoniak (NH_3) als Reduktionsmittel, welches erst aus einer Ammoniakvorläufersubstanz gewonnen werden muss. Die Reduktionsreaktion läuft auf einem SCR-Katalysator ab, wo die NO_x -Emissionen durch NH_3 bis zum Stickstoff reduziert werden. In den letzten Jahren hat sich als Stand der Technik bei Fahrzeugen die Harnstoffwasserlösung (HWL) als Ammoniakvorläufersubstanz bei mobilen Anwendungen etabliert. Der kommerzielle Name der eutektischen Harnstoffwasserlösung aus 32,5% Harnstoff in Wasser ist AdBlue. Nachteilig bei AdBlue sind seine zum Teil problematischen Stoffeigenschaften (Dampfdruck und Gefrierpunkt), weshalb es sinnvoll ist, nach stofflichen Alternativen zu suchen.

1.2 Schadstoffe bei der motorischen Verbrennung

Die Entstehung motorischer Schadstoffe ist durch komplexe, sich gegenseitig beeinflussende Prozesse gekennzeichnet. Die ideale vollständige Verbrennung ohne Schadstoffbildung mit reinem Luftsauerstoff geschieht gemäß der folgenden Bruttoreaktionsgleichung:



Bei der realen motorischen Verbrennung ist die vollständige Verbrennung nicht möglich, außerdem entstehen dabei Schadstoffe. Besonders sind die Emissionen von Kohlenmonoxid (CO), Feststoffpartikeln (PM), un- oder teilverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) und Stickoxiden (NO_x) zu beachten. Diese Schadstoffe erzielen auf unterschiedliche Weise eine schädliche Wirkung auf Mensch und Natur.

Als Haupteinflüsse auf die Entstehung von Schadstoffen gelten das Verbrennungsluftverhältnis λ sowie die Temperaturen bzw. Drücke bei der Verbrennung. CO und HC entstehen weitgehend temperaturunabhängig in Bereichen mit Luftmangel ($\lambda < 1$). HC kann aber auch bei hohem Luftüberschuss wegen Zündaussetzern oder generell beim Ladungswechsel den Brennraum verlassen. PM bzw. Ruß entstehen beim Dieselmotor aufgrund der inhomogenen Gemischbildung.

Für die Bildung von NO_x sind vor allem hohe Temperaturen maßgeblich. Die maximale Produktion von NO_x liegt im leicht mageren Bereich ($\lambda = 1,05 - 1,1$) (Abbildung 1.2), da hier sowohl hohe Temperaturen als auch ein Luftüberschuss vorhanden sind. Die NO_x -Entstehung kann mit den folgenden Mechanismen erklärt werden:

- Thermisches NO_x über den Zeldovich-Mechanismus (ca. 90%)
- Promptes NO_x über den Fenimore-Mechanismus (< 10%)
- NO_x aus dem Brennstoff
- über NO_2 erzeugtes NO vor allem in mageren Verbrennungszonen

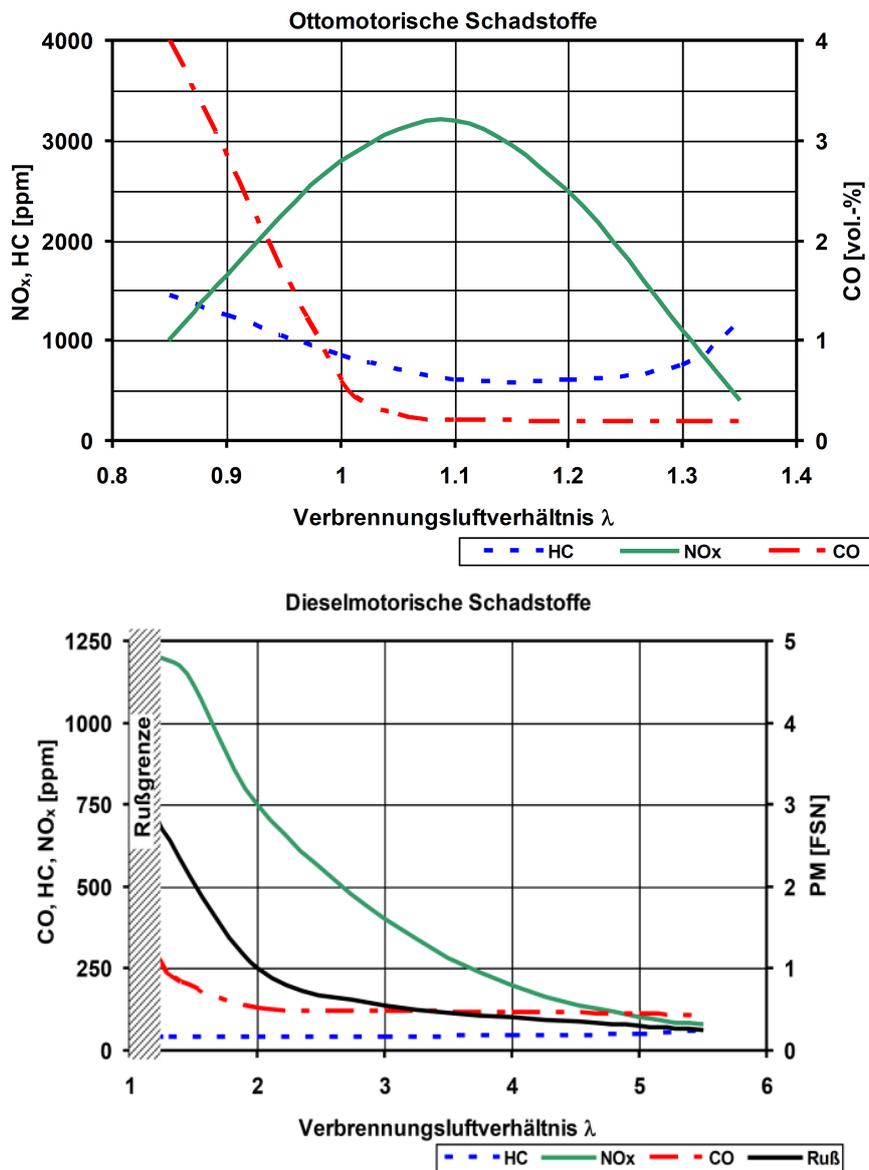


Abbildung 1.2: Einfluss des Verbrennungsluftverhältnisses auf die Schadstoffemissionen [Wachmeister, 2010]

1.2.1 Schadstoffe und deren Wirkung auf die Umwelt

Die Schadstoffe erzielen auf unterschiedliche Weise eine schädliche Wirkung auf die Umwelt.

⇒ Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid ist ein schweres geruch-, farb- und geschmackloses Atemgift und erzielt erste Beeinträchtigungen beim Menschen bereits ab einem CO -

Gehalt von 0,005% in der Luft. Bei dieselmotorischer Verbrennung ($\lambda > 1$) sind die CO Emissionen wegen der Verbrennung mit Luftüberschuss sehr gering. Bei diesen Bedingungen dominiert die Sauerstoffoxidation von CO zu CO_2 . Ein Anstieg der CO Emissionen wird erst bei fettem Betrieb des Motors beobachtet.

⇒ Partikel (PM)

Partikel wie Ruß und Kohlenwasserstoffe sind zu 95% organischer Natur und nur zu 5% anorganisch gebildet wie zum Beispiel Asche von Öladditiven, Rost oder Salzen. Diese Feststoffpartikel, die auch als Feinstaub bezeichnet werden, können beim Menschen Lungenkrebs und Asthma auslösen, als Nanopartikel im ganzen Körper kanzerogen wirken und das Immunsystem erheblich schwächen. Da die Feinstaubbelastung besonders an innerstädtischen Verkehrsknotenpunkten stark diskutiert wird, muss hier angemerkt werden, dass lediglich 7% der Feinstaubbelastung aus motorischen Abgasen stammt und der Rest auf Emissionen durch Ferntransport (65%), Straßenabrieb (19%) und den Reifen- bzw. Bremsenabrieb (9%) zurückzuführen ist.

⇒ Unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC)

Zum einen bilden sich bei der Verbrennung Kohlenwasserstoffe aus teilverbrannten Kraftstoffen und zum anderen aus Crack- oder Folgeprodukten bei der Verbrennung. Da eine vollständige Verbrennung aufgrund der unvermeidlichen Existenz von verschiedenen Verbrennungszonen mit unterschiedlichen Luft-Brennstoffverhältnissen nicht garantiert werden kann, kann die Entstehung von Kohlenwasserstoffen auch nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Neben ihrem typischen Geruch unterstützen HC die Ozonbildung und können kanzerogen wirken.

⇒ Stickoxide (N_2O , NO und NO_2)

Als weitere Schadstoffe sind Stickoxide zu nennen, die durch Oxidation von Stickstoff (N_2) bzw. stickstoffhaltigen Verbindungen gebildet werden. Die im Motorabgas vorkommenden Stickoxide sind Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO_2) und Distickstoffoxid (N_2O , auch als Lachgas bekannt). Stickstoffmonoxid wirkt dabei wie CO als schweres Atemgift und beeinträchtigt die Funktion der Lungen. Stickstoffdioxid ist dagegen ein scharf riechendes, toxisches, rotbräunliches Gas, das schon bei kleinen Konzentra-

tionen die menschliche Lunge reizt und bei höheren Konzentrationen Lungengewebe zerstört. Auch ist es mitverantwortlich für die Entstehung von saurem Regen. Distickstoffoxid (N_2O) ist als Treibhausgas bekannt.

⇒ Schwefelemissionen (SO_x)

Schwefel ist ein natürlicher Bestandteil des Rohöls (bis zu 5%). Bei der Verbrennung entstehen SO_x (SO_2 und SO_3) Emissionen, welche schädlich für den Menschen und die Natur sind. In Verbindung mit Wasser entsteht aus SO_x hochätzende schwefelige Säure (H_2SO_3) oder Schwefelsäure (H_2SO_4), welche die Natur in Form von saurem Regen belastet. Der Tankstellendiesel enthält in Deutschland, der EU und den USA seit 2003 weniger als 15 ppm Schwefel. Außerhalb von EU, Asien, Afrika und Lateinamerika liegt die Schwefelkonzentration teilweise bei über 200-300 ppm, was die Abgasnachbehandlung erschwert. Durch die Schwefelemissionen werden die Abgasnachbehandlungssysteme wie NO_x -Speicherkatalysatoren, DOC-Katalysatoren und alle Katalysatoren mit Edelmetallbeschichtungen (Pt , Rh , Pd) in kürzerer Zeit vergiftet. Bei den Kraftstoffen für Off-Road- und Non-Road-Anwendungen kann allerdings bis zu 1000 ppm Schwefel enthalten sein. Bei Marineanwendungen kann die Schwefelkonzentration im Kraftstoff sogar bei einigen Massenprozenten liegen. Diese Arbeit befasst sich nur mit Abgasnachbehandlungstechnik bei schwefelfreien Kraftstoffen.

1.2.2 Maßnahmen zur Schadstoffreduzierung

Emissionen werden bereits allein durch stetig fortschreitende Entwicklungen des Verbrennungsprozesses deutlich reduziert. Dazu tragen sowohl elektronische Motorsteuerungselemente durch eine mengen- und zeitexakte Einspritzung und Zündung des Kraftstoffs, als auch die steigende Qualität der Kraftstoffe bei. Neue Kraftstoffe sind durch die Beigabe von Additiven dahingehend optimiert, dass sowohl Ablagerungen im Brennraum und im Kraftstoffsystem als auch die Entstehung von schädlichen Verbrennungsprodukten verringert werden. Besonders wichtig ist für die Einführung der Katalysatortechnik der Übergang auf schwefelarme Kraftstoffe ($S < 15 ppm$). Durch diese Verbesserung hinsichtlich des Schadstoffausstoßes werden die gesetzlichen Abgasrichtlinien jedoch nicht erfüllt. Daher müssen weitere Maßnahmen zur Senkung ergriffen werden.

Bei der Auswahl diverser Möglichkeiten zur Schadstoffreduzierung muss ein Gesamtkonzept verfolgt werden, welches Emissionen und Verbrauch berücksichtigt. Teilweise kann beobachtet werden, dass die Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs bzw. des CO_2 -Ausstoßes und die Verringerung der Schadstoffe im Abgas (NO_x , HC , CO , Partikel) miteinander konkurrieren.

Bei der Schadstoffreduzierung wird zwischen innermotorische Maßnahmen und Abgasnachbehandlungsmaßnahmen unterschieden.

1.2.2.1 Innenmotorische Maßnahmen

Die innermotorischen Maßnahmen zielen einerseits (NO_x -Minderung) auf die Absenkung der Verbrennungstemperatur durch späte Einspritzung, Ladeluftkühlung, Abgasrückführung und andererseits (Ruß-Minderung) auf eine Verbesserung der Gemischbildung und Verbrennung durch die Brennraumgestaltung, den Einspritzdruck, die Einspritzverlaufsformung und die Ladungsbewegung ab. Die Grenze für innermotorische Maßnahmen liegt bei den durch die Euro 3/4 Normen gegebenen Grenzwerte. Um die Grenzwerte nach Euro 6 zu erreichen, ist eine Abgasnachbehandlung unverzichtbar.

- Brennraum, Brennverfahren und Einspritzung

Bei Ottomotoren wird durch Drallerzeugung, Doppelzündung und erhöhte Wandtemperaturen die Bildungsrate von HC -Emissionen reduziert. Auch bei einer Brennraumgestaltung, welche sich durch ein kleines Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auszeichnet, werden geringere HC -, NO_x - und PM-Konzentrationen im Abgas erreicht. Bei Dieselmotoren werden durch einen erhöhten Einspritzdruck (bis 3000 bar), durch Mehrfacheinspritzungen und durch drallarme Einspritzung reduzierte PM- und HC -Emissionen erzielt.

- Abgasrückführung (AGR)

Die Abgasrückführung bei Otto- und Dieselmotoren ist die effektivste Methode für eine innermotorische NO_x -Reduzierung. Es wird eine Mischung von Frischluft mit abgekühltem Motorenabgas zugegeben. Man unterscheidet zwei Typen von AGR. Bei der Hochdruck-AGR wird das Abgas vor der Turbine, bei der Niederdruck-AGR nach der Turbine entnommen. Durch

diese Maßnahme sinkt sowohl die Menge an Sauerstoff bei der Verbrennung als auch der Temperaturanstieg bei gleichbleibender Wärmefreisetzung durch die höhere Wärmekapazität des Abgases. Dies hat niedrigere Verbrennungstemperaturen und somit niedrigere NO_x -Emissionen zur Folge. Ein weiterer Vorteil ist die Kraftstoffersparnis durch die Entlastung der Drosselklappe für das Einstellen gewünschter Drehmomente. Jedoch wird die maximale Saugluftmenge durch die AGR-Rate (AGR-Rate bedeutet das Verhältnis Abgas/Frischlufte) gemindert, sodass die Motorleistung sinkt und somit auch der Motorwirkungsgrad.

Bei Ottomotoren werden AGR-Raten von 15-20% realisiert, da bei zu großen Raten die Gefahr von Zündaussetzern steigt. Des Weiteren erfolgt durch die AGR eine fettere Verbrennung, wodurch PM- und HC-Emissionen steigen. Bei Dieselmotoren liegen die AGR-Raten bei bis zu 40%. Besonders bei mit Diesel betriebenen Motoren ist jedoch eine Erhöhung der Rußentwicklung und der CO-Konzentration aufgrund des niedrigeren Sauerstoffgehalts durch die AGR die Folge. Zudem wird die AGR nur im Teillastbereich angewandt, um die Leistung bei Volllast nicht zu schmälern.

- Ventilüberschneidung

Durch eine möglichst lange Überschneidung der Ventile kann eine innere Abgasrückführung erzielt werden. Dies ist durch variable Steuerzeiten der Ventile möglich. Ist diese Bedingung erfüllt, verläuft die NO_x -Reduzierung nach dem oben genannten Prinzip. Insgesamt liegt das NO_x -Reduzierungspotential bei mehr als 20-30%.

- Abgasturboaufladung

Abgasturbolader werden durch das abströmende Abgas angetrieben und verdichten die angesaugte Frischluft, welche zusätzlich durch den Ladeluftkühler gekühlt wird. Dadurch kann mehr Luftmasse in den Zylinder und somit mehr Brennstoff eingebracht werden. Dies hat eine deutliche Leistungssteigerung zur Folge. Des Weiteren werden durch die zusätzliche gekühlte Frischluft die effektive Verbrennungstemperatur und folglich die NO_x -Emissionen gesenkt. Der NO_x -Reduzierungseffekt bei zweistufig aufgeladenen Motoren ist noch stärker, weil die Motoren mit höherer Frischluft-

masse fahren und durch die Steigung des Wirkungsgrades des Motors weniger Kraftstoff verbraucht wird.

1.2.2.2 Abgasnachbehandlungssysteme

Bei der Nachbehandlung von Motorabgasen muss zwischen zwei Fällen unterschieden werden [Hagelücken, 2005], [Heck u. a., 2009]. Bei nahstöchiometrischem Betrieb ($\lambda = 1$), wie bei den meisten Benzinmotoren, lassen sich CO und HC katalytisch oxidieren und gleichzeitig NO_x reduzieren. Dadurch können alle Schadgase (CO , HC und NO_x) simultan entfernt werden. Dies erfolgt in den so genannten Drei-Wege-Katalysatoren.

Bei Dieselmotoren sowie bei mager betriebenen Ottomotoren liegt dagegen eine oxidierende Atmosphäre vor ($\lambda > 1$) und der Drei-Wege-Katalysator ist nicht einsetzbar. Stattdessen müssen andere Konzepte verfolgt werden.

Für mager betriebene Ottomotoren werden beispielsweise NO_x -Speicher-katalysatoren und bei direkt einspritzenden Motoren bei Bedarf auch DPF eingesetzt. Diese Kombination von Katalysatoren und Filtern ist in der Lage, sowohl CO , HC und NO_x als auch PM zu reduzieren.

Bei Dieselmotoren ist der Anteil an Sauerstoff deutlich größer. Deshalb können hier mehrere Techniken kombiniert eingesetzt werden. So können CO und HC durch Dieseloxydationskatalysatoren (DOC) in CO_2 und H_2O umgesetzt werden. Gleichzeitig werden auch Teile des gebildeten NO zu NO_2 oxidiert. Für die Entfernung der Stickoxide kommen wahlweise zwei Systeme zum Einsatz: Dies sind einerseits die Selektive-Katalytische-Reduktion (SCR) mittels NH_3 und andererseits die NO_x -Speicher-katalysatoren. Für die Beseitigung der Partikelemissionen werden zusätzlich Partikelfilter (DPF) eingesetzt.

Abbildung 1.3 zeigt die möglichen Abgasnachbehandlungskonzepte zum Erreichen der Abgasnorm EU 6 durch die Kombination von mehreren Katalysatortechniken bei Otto- und Dieselmotoren.

Otto-Motor - Abgasnachbehandlung

Bei der Abgasnachbehandlung bei Ottomotoren muss, wie vorher erwähnt, zwischen konventionellen ($\lambda = 1$) und direkteinspritzenden Ottomotoren

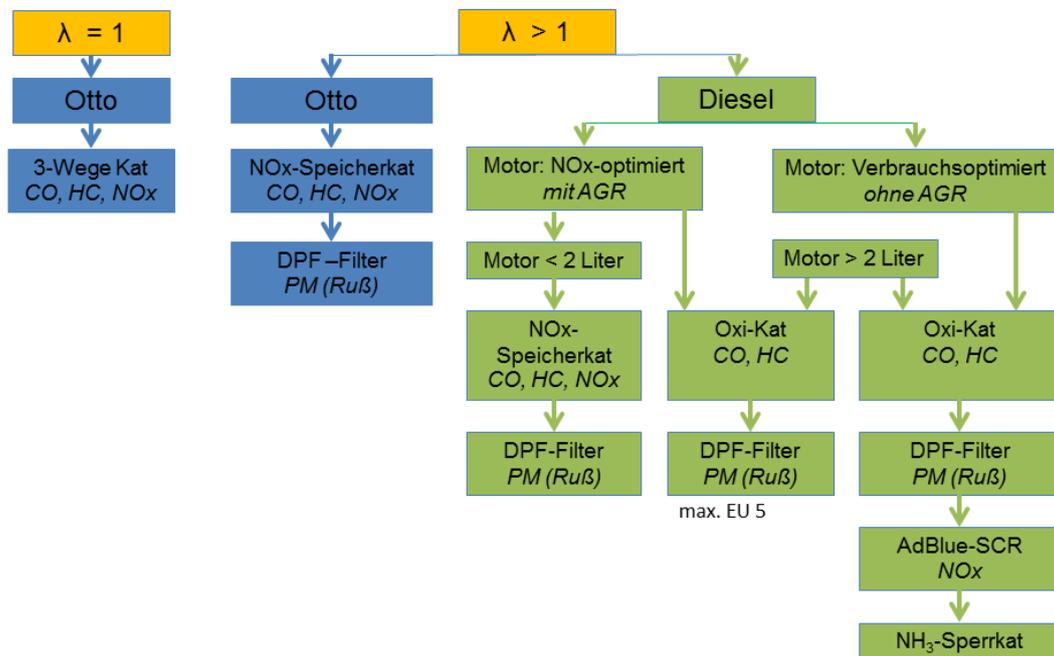


Abbildung 1.3: Abgasnachbehandlungssysteme bei Otto- und Diesel-Motoren für EU5/6

($\lambda > 1$) unterschieden werden. Während beim konventionellen Ottomotor nur durch einen Drei-Wege-Katalysator das Abgas nachbehandelt werden kann, so wird dies bei direkteinspritzenden Ottomotoren durch eine Kombination eines Oxidations- und NO_x -Speicherkatalysator realisiert. Zur Erfüllung der zukünftigen PM-Grenzwerte Euro 6 (Partikelanzahl) muss beim Otto-Motor vermutlich auch noch ein DPF nachgeschaltet werden. Grund dafür ist die Einführung von Partikelanzahlgrenzwerten in der Gesetzgebung.

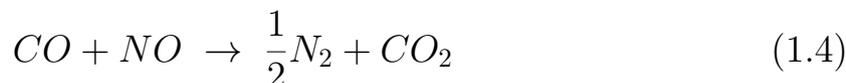
⇒ Drei-Wege-Katalysator

Drei-Wege-Katalysatoren bestehen aus einem Träger aus Al_2O_3 und einem „wash-coat“ mit Platin, Rhodium und Palladium, welche für die ablaufenden Reaktionen verantwortlich sind. Platin und Palladium unterstützen die Oxidation von HC und CO :

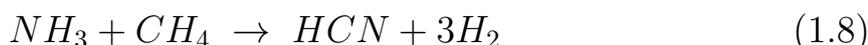
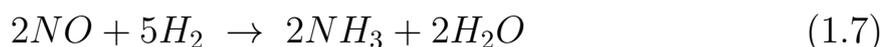
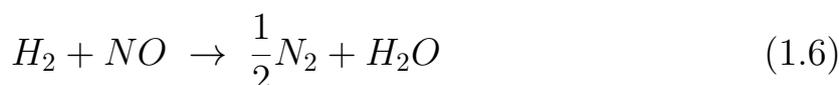




Die Reduktion von NO durch CO wird durch Rhodium möglich gemacht:



Weitere Nebenreaktionen mit vernachlässigbarer Bedeutung sind:



Eine optimale Abgasreinigung kann durch den Drei-Wege-Katalysator aber nur dann gewährleistet werden, wenn sich die Schadstoffe im richtigen Verhältnis zueinander befinden. Dies ist nur beim nahstöchiometrischen Verbrennungsluftverhältnis ($\lambda = 1$) gegeben. Bei Motoren, die mit Luftüberschuss ($\lambda > 1$) verbrennen, wird die Reduktion von Stickoxiden gehemmt und die Stickoxidkonzentrationen im Abgas steigen [[Rose u. a., 2011](#)].

Diesel-Motor – Abgasnachbehandlung

Die Abgasnachbehandlung bei Dieselmotoren ist deutlich aufwändiger und sie ist nur als Kombination von mehreren Katalysatortechniken realisierbar.

⇒ Oxidationskatalysator (DOC)

Der Oxidationskatalysator (DOC) verfügt über einen „wash-coat“ aus Edelmetallen (*Pt*, *Pd*, *Rh*) mit Träger Al_2O_3 ähnlich wie beim Drei-Wege-Katalysator. Ein Dieseloxidationskatalysator oxidiert zunächst das im Abgas befindliche *CO* und *HC*. Die zweite wichtige Aufgabe eines Oxidationskatalysators besteht darin, das Verhältnis von *NO* zu *NO₂* zu ändern. Nach dem Motor liegt das typisches *NO_x*-Verhältnis bei: 95% *NO* und nur 5%

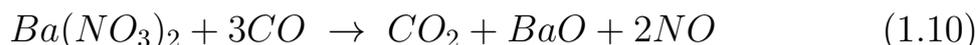
NO_2 . Im Idealfall sollte das Verhältnis NO/NO_2 nach dem Oxidationskatalysator aber bei 1:1 liegen, um die Abscheideleistung des SCR-Katalysators zu optimieren und eine passive Regeneration des DPF zu ermöglichen.

⇒ NO_x -Speicher-katalysator (LNT)

Der Aufbau des NO_x -Speicher-katalysators ähnelt dem des Drei-Wege-Katalysators. Er verfügt aber über noch zusätzliche spezielle NO_2 speichernde Zusätze, wie Bariumoxid (BaO) auf dem „wash-coat“. Da er jedoch mageren Verbrennungsprozessen nachgeschaltet ist, läuft die NO_x -Reduktion intermittierend ab. Die NO_x -Reduktion auf einem NO_x -Speicher-katalysator lässt sich in drei Schritte gliedern: Die erste Stufe beinhaltet die NO_2 -Einspeicherung, bei der NO an der Platinoberfläche zu NO_2 oxidiert und als Nitrat gebunden wird:



Aufgrund der begrenzt vorhandenen Bariumoxide nimmt die Speicherfähigkeit mit steigender Beladung ab. Sobald durch einen nachgeschalteten NO_x -Sensor registriert wird, dass die Speicherkapazität überschritten wurde, beginnt die zweite Stufe, die Ausspeicherung. Hierbei wird im Motor kurzzeitig fett gefahren ($\lambda < 1$), wodurch die Temperaturen und die HC - und CO -Konzentrationen im Katalysator steigen. Bei der Ausspeicherung läuft folgende Reaktion ab:



Anschließend folgt die dritte Stufe, in der die Zwischenprodukte schlussendlich zu N_2 reduziert werden:

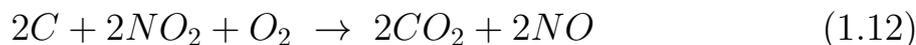


Jedoch wirkt sich beim NO_x -Speicher-katalysator der Schwefelgehalt der Kraftstoffe nachteilig aus, da die bei der Verbrennung entstehenden SO_2 -Emissionen mit dem Bariumoxid im Katalysator zu Bariumsulfat ($BaSO_4$) reagieren und somit die Speicherkapazität reduzieren. Des Weiteren ist Bariumsulfat temperaturstabil und kann nicht durch kurzzeitige fette Verbrennung ausreichend abgebaut werden. Daher muss zur Schwefelreinigung die Verbrennung über mehrere Minuten abwechselnd fett und mager betrieben werden, um das Bariumsulfat wieder zu Bariumoxid zu reduzieren. Bei dieser Reinigung, wie auch bei der Ausspeicherung, erhöht sich folglich der

Kraftstoffverbrauch. Diese Technik wird daher nur bei PKW Motoren eingesetzt, bei denen dieser Nachteil als akzeptabel hingenommen wird.

⇒ DPF-Partikelfilter

Vor allem bei der Verbrennung von Dieselmotoren kommt es zu erhöhten Partikelkonzentrationen im Abgas. Die daher nötige Partikelabscheidung erfolgt dreistufig und größenabhängig durch den Dieselpartikelfilter (DPF). Große Partikel werden aufgrund ihrer Trägheit, kleinere Partikel durch Abfangvorgänge in Wandnähe und Nanopartikel durch Diffusion aus dem Abgas abgeschieden. Da dies den Filter im Laufe der Zeit verstopft, den Gegendruck unzulässig erhöht und somit den Motorenwirkungsgrad herabsetzt, muss der Filter regelmäßig regeneriert werden. Für diese Regeneration müssen der eingelagerte Ruß abgebrannt und die daraufhin anfallende Asche in bestimmten Wartungsintervallen maschinell entfernt werden. Da die Selbstzündungstemperatur des Dieselußes im normalen Betrieb üblicherweise nicht erreicht wird, muss die Abgastemperatur durch Nach- oder Späteinspritzung erhöht werden. Als Alternative kann die Abgastemperatur durch Brenner oder durch eine Brennstoffeindüsung auf den Oxidationskatalysator erhöht werden. Eine weitere Möglichkeit bietet die Kombination aus vorgeschaltetem Oxidationskatalysator und DPF. In diesem Fall wird der Partikelfilter CRT (Continuously Regenerating Trap) genannt. Im Oxidationskatalysator (DOC) werden die CO - und HC -Schadstoffe größtenteils oxidiert und zusätzlich wird NO teilweise zu NO_2 umgewandelt, das wiederum den vorhandenen Ruß oxidiert. Dies setzt die Selbstzündtemperatur des oxidierten Rußes herab, so dass der CRT-Filter im normalen Betrieb gemäß der nachfolgenden Gleichung kontinuierlich regeneriert wird:



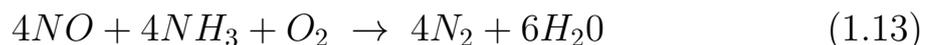
Diese kontinuierliche Regeneration erfordert aber den Einsatz von extrem schwefelarmen Kraftstoffen, um die Zuverlässigkeit des Dieseloxydationskatalysators zu gewährleisten. Zudem ist die Entstehung von Stickoxiden bei der Verbrennung für die konstante NO_2 -Versorgung problematisch. Die passiven Systeme haben klare Vorteile aufzuweisen und werden deshalb bevorzugt eingesetzt.

⇒ Selektive Katalytische Reduktion (SCR)

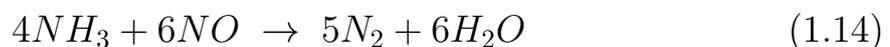
Die Selektive Katalytische Reduktion hat sich als Stand der Technik bei der Abgas- und der Rauchgasreinigung etabliert. Wegen des einfachen Funktionsprinzips und der robusten Bauweise ist diese Technik bei großen Abgasmassenströmen besonders attraktiv. Hierbei kommen sog. VWT-Waben ($V_2O_5-WO_3-TiO_2$) zum Einsatz. In dieser Kombination ist V_2O_5 ($< 3\%$) die aktive Komponente für die Entstickungsreaktion und WO_3 ($< 8\%$) sorgt für die thermische Stabilität. Das Substrat besteht üblicherweise aus TiO_2 (80-90%). Das Reduktionsmittel Ammoniak kommt aus einer ungiftigen Ammoniakvorläufersubstanz wie zum Beispiel Harnstoff. In Kapitel 2 wird in das Thema der Ammoniakaufbereitung für die SCR-Reaktion eingeführt.

Derzeit wird an Alternativen für auf Vanadium basierende Katalysatoren geforscht. Dabei stehen Zeolithe (*Fe*- und *Cu*-Zeolithe) im Fokus. Vor allem der *Cu*-Zeolith ist durch die höhere Aktivität bei niedrigen Temperaturen für die Entstickung sehr interessant. Diese Katalysatoren stehen derzeit kurz vor der Serieneinführung [Kurth u. a., 2013].

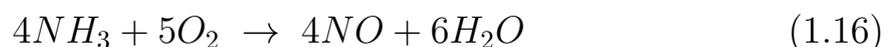
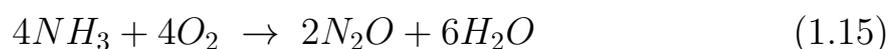
Die „Standard-SCR-Reaktion“ ist die Hauptreaktion zu Stickstoff in stickstoffdioxidarmen Abgasen [Kobel u. a., 2001]. Im Temperaturbereich zwischen $220^\circ C$ und $425^\circ C$ läuft an SCR-Katalysatoren auf Basis von Vanadium folgende Reaktion ab:



Die Reaktionsaktivität ist von der Sauerstoffkonzentration abhängig. Die Reaktion zwischen NH_3 und NO in Abwesenheit von O_2 ist als „Slow-SCR-Reaktion“ bekannt. Diese Reaktion ist um ca. zwei Größenordnungen langsamer als die Standard-SCR-Reaktion:



Bei Temperaturen oberhalb von $450 - 500^\circ C$ ist eine NH_3 -Oxidation zu erwarten. Ammoniak wird aber erst bei Temperaturen ab $500^\circ C$ in nennenswertem Ausmaß oxidiert [Devadas u. a., 2006], [Devadas, 2006]. Beim Abbau von NH_3 spielen folgende Reaktionen eine Rolle:

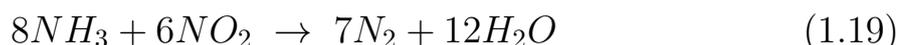




Vanadiumkatalysatoren weisen aufgrund der NH_3 -Oxidation eine Abweichung von der 1:1 Stöchiometrie erst bei höheren Temperaturen auf, d.h. um die oxidierte Menge an Reduktionsmittel zu kompensieren, muss mehr Harnstoff zugeführt werden. Die „Fast-SCR-Reaktion“ läuft auch im Temperaturbereich von $220 - 450^\circ C$ in Anwesenheit von höheren NO_2 Konzentrationen bei einer Stöchiometrie von 1 ab:



Durch die Verwendung von Oxidationskatalysatoren kann das Verhältnis von NO zu NO_2 im Abgas (Rohgas ca. 95% zu 5%) beeinflusst werden. Es wird ein NO/NO_2 -Verhältnis von 50/50 oder 70/30 bevorzugt. Ein Überschuss an Stickstoffdioxid muss vermieden werden, weil die NO_2 -Reaktion eine Größenordnung langsamer abläuft.



Bei Abgastemperaturen von $< 250^\circ C$ liegt der NO_x -Umsatz von Vanadiumkatalysatoren bei weniger als 50%. Hier können bei tiefen Temperaturen aktive Cu-Zeolithe zum Einsatz kommen [Devadas, 2006]. Bei Abgastemperaturen von mehr als $550^\circ C$ besteht die Gefahr der Zerstörung der auf Vanadium basierenden SCR-Katalysatoren. Als Alternative können temperaturbeständigere Fe-Zeolith-Katalysatoren eingesetzt werden, welche bis zu $700^\circ C$ thermisch stabil sind [Kröcher, 2007], [Kurth u. a., 2013].

1.2.3 Aktuelle Trends bei der Abgasnachbehandlung

Die künftige Zielsetzung bei den Motorenherstellern liegt in der Entwicklung von möglichst kompakten und vereinfachten Abgasanlagen. Durch die zweistufige Aufladung und die effizienteren Antriebe wird die Abgastemperatur weiter sinken. Die neuen Prüfzyklen fördern eine weitere Verbesserung der „Light-Off“-Temperatur bei Kaltstart. Die Kombination von mehreren Katalysatoren auf einem Substrat ist im Moment die einzige sinnvolle Lösung zur ökonomischen Beherrschung dieser Herausforderungen.

Die Verschärfung der Abgasgesetzgebung in Richtung stark sinkender PM-Grenzwerte und die Einführung der Partikelanzahlmessung führt zum „Aussterben“ der offenen DPF. In Zukunft werden nicht nur bei Dieselmotoren,

sondern auch bei schichtaufgeladenen Ottomotoren DPF eingesetzt [Rose u. a., 2011].

⇒ LNT & DPF & SCR

Die größten Herausforderungen werden zukünftig die kälteren Abnahme-Prüfzyklen darstellen, welche eine niedrige „Light-Off“-Temperatur des Katalysators erfordern. Dazu wurde z.B. von der VW AG ein interessantes Konzept mit E-Cat¹ >LNT>DPF>SCR präsentiert (Abbildung 1.4). Durch die Verwendung von elektrisch beheizbaren Katalysatoren kann die „Light-Off“-Temperatur schnell erreicht werden, aber das führt zu einer sehr aufwendigen Technik.

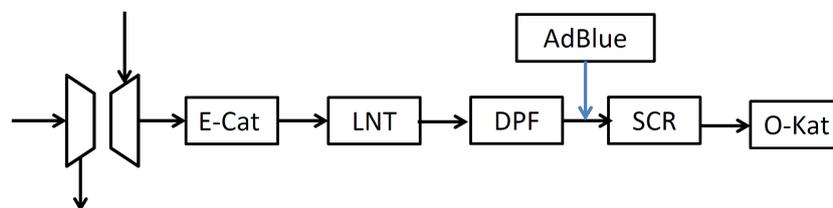


Abbildung 1.4: Abgasreinigung mittels LNT & DPF & SCR

Durch die NO_x -Speicherung (LNT) verringert sich die Notwendigkeit nach einer schnellen Aufheizung des SCR-Katalysators. Die aktive Heizung durch den E-Kat ist hier nur als Option dargestellt; häufig kann aber darauf verzichtet werden. Der Oxidationskatalysator (O-Kat) verhindert den NH_3 -Schlupf [Neusser u. a., 2013].

⇒ SCR/DPF und LNT

Die Kombination von SCR-Beschichtung und DPF erlaubt es, die Größe des Filters zu reduzieren. Die Herausforderung bei der SCR/DPF-Kombination besteht aber nicht nur in der stabilen Beschichtung auf dem DPF, sondern auch die passive Ruß-Regeneration durch NO_2 im CRT, die Vermeidung der Verblockung des Filters durch Asche und die Integration der AdBlue-Eindüseung vor dem Filter.

Wird die Eindüseung des Reduktionsmittels optimiert, kann häufig auch der zusätzliche SCR-Katalysator nach der SCR/DPF-Stufe weggelassen werden.

¹ E-Cat ist die kommerzielle Bezeichnung von elektrisch beheizbaren Katalysatoren (E-Kat)

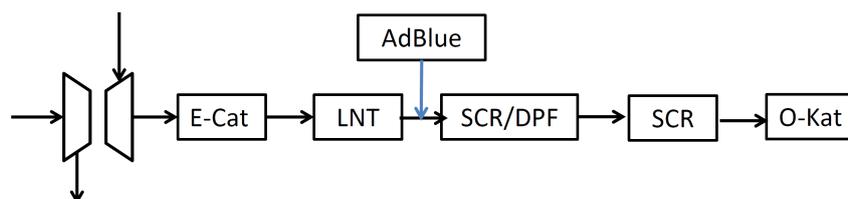


Abbildung 1.5: Abgasreinigung mittels SCR/DPF & LNT

Die Kombination SCR/DPF birgt ein großes Potential, weshalb VW und andere Hersteller planen, ab 2014 diese Lösung in Serie zu bringen [Neusser u. a., 2013], [Harth u. a., 2012].

⇒ H-Kat & SCR/DPF

Bei niedrigen Abgastemperaturen und kurzen Ansprechzeiten des Katalysators ist die ablagerungsfreie NH_3 -Aufbereitung mit AdBlue eine extrem anspruchsvolle Aufgabe.

Frühere Studien haben die Vorteile der H-Kat Technologie im Vergleich mit der klassischen Ammoniakaufbereitung gezeigt [Jacob u. Doering, 2003], [Jacob u. a., 2006], [Jacob, 2006], [Döring u. Jacob, 2001], [Jacob u. Döring, 2003], [Jacob u. Döring, 2000], [Jacob u. a., 1998].

Die H-Kat Technologie findet seit EU5 erfolgreichen Serieneinsatz bei der Fa. MAN Bus & Truck. Durch die Verwendung eines H-Kats in einem Teilstrom (Bypassstrom) steht NH_3 schon nach sehr kurzer Zeit für die SCR Reaktion zur Verfügung. Im Jahr 2012 wurde ein viel versprechendes EU6-Konzept (s. Abbildung 1.6) präsentiert. Für die Harnstoff Zersetzung wird

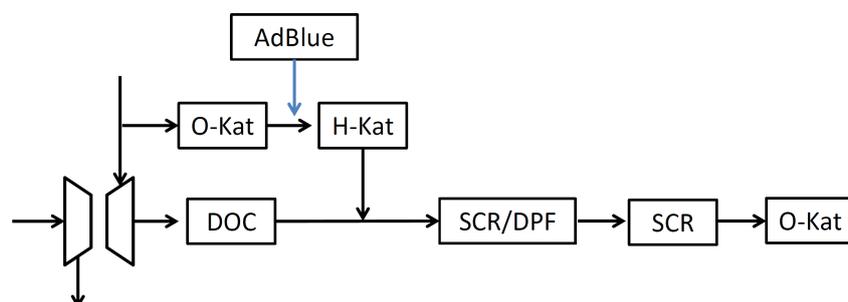


Abbildung 1.6: Abgasreinigung mittels H-Kat & SCR/DPF

ein Teilstrom ($< 20\%$) vor dem Turbolader entnommen. Bei Kaltstart wird der Abgasmassenstrom überwiegend über den H-Kat geleitet und damit verringert sich die Notwendigkeit auf eine schnelle SCR-Kat Aufheizphase. Die

Kombination SCR/DPF zeigt hohe Reduktionsleistungen und Potenzial für eine weitere Verbesserungen. Es wurde gezeigt, dass die Verringerung des EU-6-Schalldämpfervolumens auf EU3-Niveau durch Einsatz einer Kombination mit H-Kat möglich ist [Döring u. a., 2012]. Die H-Kat Technik und die NH_3 -Aufbereitung werden im nächsten Kapitel ausführlich beschrieben. Der H-Kat ist eine elegante Lösung, um eine sichere und kompakte NH_3 -Aufbereitung zu realisieren.

⇒ Pre-Turbo SCR

Die Position des SCR-Katalysators auf der Hochdruckseite zwischen HD- und ND-Turbolader, wo Temperaturen von mehr als $400^\circ C$ und Druck von 2-3 bar herrschen, ist bezüglich der SCR-Reaktion sehr vorteilhaft. Die SCR-Anlage kann wesentlich kleiner ausgelegt werden, weil die SCR unter Druck effizienter abläuft [Gläser u. a., 2013]. Diese Variante ist besonders interessant bei zweistufig aufgeladenen 4-Takt Großmotoren, welche schwefelreiche Kraftstoffe wie z.B. HFO verbrennen. Durch die zweistufige Aufladung liegen die Abgastemperaturen deutlich unter $300^\circ C$ und damit besteht die Gefahr einer Verblockung des SCR-Katalysators. Das Reduktionsmittel NH_3 reagiert mit SO_2/SO_3 auf dem SCR-Katalysator zu Ammoniumhydrogensulfat NH_4HSO_4 . Der SCR-Katalysator kann bei Temperaturen über $300^\circ C$ wieder regeneriert werden, was aber bei Großmotoren sehr schwer zu realisieren ist. Die Abgastemperaturen bei mit Schweröl betriebenen 2-Takt Motoren liegen teilweise unter $250^\circ C$ und daher kommt nur Pre-Turbo-SCR als Technologie zur $DeNO_x$ -Abgasnachbehandlung in Frage [Dreves u. a., 2013], [Bank u. a., 2013], [Fujibayashi u. Baba, 2013].

⇒ Mögliche Auswirkungen der Emissionsgesetzgebung EU 7

Im Vordergrund der Abgasnachbehandlung stand bis einschließlich EU 6 die ausgewogene Verminderung der PM- und der NO_x -Emissionen. Die aktuellen Diskussionen zur Emissionsgesetzgebung EU 7 führen zu der Vermutung, dass in der Zukunft zusätzlich mit einem CO_2 -Grenzwert $< 100 \text{ mg/km}$ zu rechnen ist. Dies führt zu einer Verschiebung des Schwerpunktes der Motorenentwicklung hin zur Optimierung der Verbrennung auf sehr geringen Kraftstoffverbrauch. Damit wird die Abgasnachbehandlung noch essentieller für die Einhaltung der sehr geringen NO_x Emissionen.

1.2.4 Problemstellung und Zielsetzung

In den letzten Jahren hat sich die Harnstoff-SCR-Technologie für die NO_x -Minderung auf dem Markt durchgesetzt. Die Problematik aktueller SCR-Systeme mit wässriger Harnstofflösung liegt einerseits bei den stoffspezifischen Eigenschaften (Temperaturstabilität und Ammoniakspeicherkapazität) von Harnstoff und andererseits bei der technischen Umsetzung. Schwierigkeiten treten bei der Eindüsung, Zerstäubung, Verdampfung und der gleichmäßigen Dispergierung des Reduktionsmittels in dem Abgas auf. Je feiner und gleichmäßiger verteilt die erzielten Tropfen sind, desto intensiver findet die Verdampfung im Abgas statt. Bei typischen transienten Motorzuständen verschärft sich die Situation noch deutlich wegen der ständigen Veränderungen von Abgasmassenstrom, -druck und temperatur. Ein weiterer Schwachpunkt der Technik ist die benötigte Zersetzungstemperatur für die Hydrolyse und die SCR-Reaktion von über $250^\circ C$, welche bei Schwachlast und im Leerlauf schwer zu erreichen ist. Aufgrund der Komplexität und aller Anforderungen ist die Betriebssicherheit der aktuellen Systeme nicht immer gewährleistet. Neue zweistufig aufgeladene Motoren erzeugen noch kältere Abgase ($< 300^\circ C$) und machen die NH_3 -Erzeugung aus Vorläufersubstanzen noch schwieriger.

Zur Vermeidung dieser Probleme bietet sich die externe Ammoniakherzeugung mit Hydrolyse-Katalysator (sog. NH_3 -Generator) unter kontrollierten Reaktionsbedingungen an. Die Ammoniakherzeugung funktioniert vom Lastpunkt (Druck, Temperatur und Massenstrom) unabhängig; das heißt, dass die Zersetzung des Reduktionsmittels immer bei optimalen Bedingungen abläuft. Die gesamte Effizienz des SCR-Katalysators steigt, weil die vollständige Reduktionsmittelzersetzung und der Phasenübergang nur im NH_3 -Generator stattfinden und der ganze SCR Katalysator nur für die SCR-Reaktionen mit Ammoniak verwendet wird.

Die wässrige Harnstoffwasserlösung friert bereits ab $-11^\circ C$ ein, was eine aufwändige Installation von Leitungs- und Tankheizungen bedingt. Auch zersetzt sich AdBlue bereits ab $40^\circ C$ selbstständig zu Ammoniak, sodass die gewünschte Lagerstabilität bei höheren Temperaturen sehr begrenzt ist. Weiterhin wirkt sich der geringe Ammoniakgehalt negativ auf das Tankvolumen aus. Aus diesem Grund wurde nach günstigen Alternativen im Hinblick auf geeignete Ammoniakvorläufersubstanzen gesucht. Im Zuge früherer For-

schungsarbeiten [Kröcher u. a., 2009], [Kröcher u. a., 2008] wurde Guanidinium Formiat in wässriger Lösung, das Guanidinsalz der Ameisensäure, als gut geeignet identifiziert. Neben einem geringeren Wasseranteil liegen der Schmelzpunkt bei ca. -30°C und der Siedepunkt bei ca. 100°C . Da jedoch die Umsetzungsreaktionen von GuFo zu Ammoniak komplexer, langsamer und nur in einem höheren Temperaturbereich effizient ablaufen, kann GuFo im Gegensatz zu AdBlue nicht direkt in den Abgasstrang eingespritzt werden, sondern muss in einem externen Reaktor/Generator zu Ammoniak umgesetzt werden.

1.2.4.1 Ammoniakgenerator für GuFo und Mischungen aus GuFo und Harnstoff

Ziel der Arbeit ist die Erprobung, Entwicklung und Optimierung von Verfahren zur Ammoniakherzeugung „On-Bord“ von Diesel-PKW mit Guanidinium Formiat Lösung, AdBlue und ternären wässrigen Lösungen aus GuFo und Harnstoff. Der Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten ist die Entwicklung eines Generators zur Erzeugung von NH_3 unter gegebenen reduktionsmittelspezifischen und motorischen Randbedingungen. Im Vordergrund stehen das gesamte Generator-SCR-Konzept, die Komponentenauswahl sowie das Thermomanagement des Generators.

⇒ Konzept des Ammoniakgenerators

Zur Verwendung von GuFo und/oder der Mischung mit Harnstoff als Reduktionsmittel für die NO_x -Reduzierung wird ein Ammoniakgenerator im Abgasteilstrom entwickelt, worunter nachfolgend ein chemischer Reaktor mit den notwendigen Fördereinrichtungen verstanden wird. Aus flüssiger, bei Umgebungstemperatur zugeführter Reduktionsmittellösung mit hohem Gehalt an Ammoniakvorläufersubstanz wird Ammoniakdampf erzeugt, der in die Abgashauptleitung eingedüst wird (s. Abbildung 1.7).

Die gleichmäßige Ammoniakverteilung wird durch einen Mischer vor dem SCR-Katalysator gewährleistet. Hauptenthalpiequelle für die Zersetzung im Generator ist heißes Abgas (weniger als 2% des Abgasmassenstroms), das vor dem Abgasturbolader entnommen wird. Bei Schwachlast oder im Leerlauf wird der Generator durch eine elektrische Heizung unterstützt.

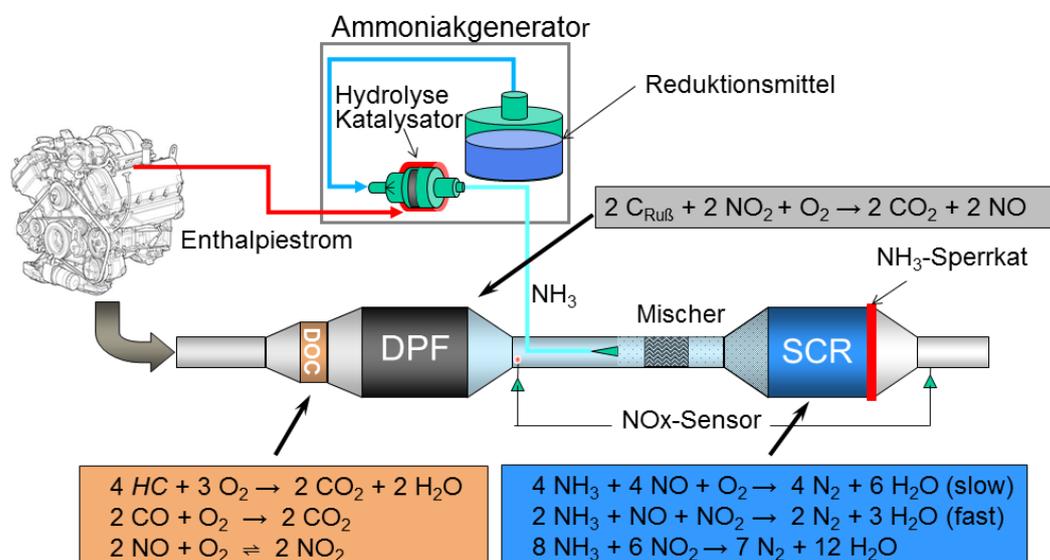


Abbildung 1.7: SCR-Konzept mit NH_3 -Generator [Toshev u. a., 2010b], [Gerhart u. a., 2010]

1.2.4.2 Projekt NORA und die Projektpartner

Im Rahmen des von der Bayerischen Forschungsförderung (BFS) geförderten Projekts „NORA“ (NO_x -Reduzierung im motorischen Abgas mit Guanidinsalzen; 823/08) wurde das oben skizzierte Konzept des Ammoniakgenerators mit Guanidinium Formiat entwickelt und erfolgreich in einem Laboraufbau und am Motorenprüfstand getestet. Diese Arbeiten wurden in enger Zusammenarbeit mit den folgenden Projektpartnern durchgeführt:

- AlzChem Trostberg GmbH war für die Koordination des Projekts zuständig. Zu den weiteren Aufgaben zählten die Versuche zu Korrosion und Toxizität von GuFo.
- Von NIGU Chemie (DE) wurden die chemischen Stoffeigenschaften und die Synthese des Reduktionsmittels geklärt. Die Projektpartner wurden von NIGU Chemie mit Reduktionsmittel beliefert.
- Am Paul-Scherrer-Institut (PSI) wurden die optimalen Reaktionsparameter wie Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung, Katalysatoren

für die Zersetzung von GuFo anhand von Versuchen an einem Synthesegasprüfstand untersucht. Neuentwickelte Hydrolyse-Katalysatoren wurden den Projektpartnern von PSI zur Verfügung gestellt. Weiterhin wurde die Messgenauigkeit der eingesetzten FTIR-Spektrometer erweitert und an das neue Reduktionsmittel angepasst.

- Der Lehrstuhl für Thermodynamik an der TU-München war das Bindeglied zwischen der Grundlagenforschung an PSI und dem Motorenprüfstand am Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen. Auf der Basis der Angaben über die optimale Zersetzung von GuFo, die motorischen Eckdaten und die Integrationsmöglichkeiten wurde das Konzept eines Ammoniakgenerators entwickelt. Am Lehrstuhl für Thermodynamik wurden am Prüfstand für NH_3 -Generatoren alle Komponenten vorab ausgewählt und der Prototyp des NH_3 -Generators untersucht. Danach wurde die Funktion des Prototyps am Motorenprüfstand nachgewiesen.
- Am Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen der TU-München wurde die Funktion des NH_3 -Generator-Prototyps auf dem Motorenprüfstand mit realen motorischen Abgasen untersucht. Die Hauptaufgabe bestand in der Erprobung des NH_3 -Generators unter transienten Bedingungen, der NH_3 -Durchmischung und der Verteilung vor dem SCR-Katalysator sowie der Sensitivitätsuntersuchung des gesamten Systems. Weiterhin sollten auch die Integrationsmöglichkeiten am Motor untersucht werden. Ein Vergleich des NH_3 -Generators im Betrieb mit GuFo und Harnstoff mit einer serienmäßigen SCR-Anlage sollte die Funktionsfähigkeit und die Effizienz des Systems beweisen.
- Für das Projekt NORA wurde schließlich Herr Dr. Eberhard Jacob als Berater gewonnen, um dessen langjährige Erfahrung im Bereich Abgasnachbehandlung zu nutzen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Ammoniakvorläufersubstanzen

Da aus Sicherheitsgründen das Mitführen von gasförmigem Ammoniak für Kraftfahrzeuge gesetzlich verboten ist, werden für mobile SCR-Systeme sogenannte Ammoniakspeichersubstanzen verwendet, aus denen der notwendige Ammoniak erzeugt werden kann. Im optimalen Fall weist eine solche Vorläufersubstanz folgende Eigenschaften auf:

- einfache Lagerung und Nachfüllung bei hoher Lagerstabilität
- gesundheitliche Unbedenklichkeit
- keine Korrosivität
- hohe Ammoniakspeicherkapazität

In [Kröcher u. a., 2009], [Kröcher u. a., 2008] wurden die Ergebnisse umfangreicher Studien zu einer Reihe von potenziellen Ammoniakvorläufersubstanzen publiziert.

- AdBlue

Stand der Technik bei der SCR-Technologie ist die Verwendung von AdBlue. AdBlue ist eine durch ISO 22241/DIN 70070/AUS32 genormte, eutektische Lösung aus Harnstoff (32.5 Massen-%) und Wasser. Ein Nachteil ist der Gefrierpunkt von -11°C . Aufgrund dessen ist im Winter eine Zusatzheizung notwendig. Bei der Zersetzung bei niedrigen Abgastemperaturen besteht die Gefahr der Bildung fester Rückstände bei verzögerter Verdampfung. Die Ammoniakspeicherkapazität ist mit ca. $0.2 \text{ kg NH}_3/\text{kg}$ Lösung relativ gering. Die Lagerstabilität bei höheren Temperaturen ist auch sehr begrenzt: Schon ab 50°C beginnt das Entweichen von Ammoniak mit der entsprechenden Entwicklung eines stechenden Geruchs.

- Ammonium Formiat (AF)

AF, das Salz der Ameisensäure, kann ebenfalls als Lösung (32.5 Massen-%) verwendet werden. Der Gefrierpunkt liegt bei -50°C , weshalb Ammonium Formiat aus dieser Hinsicht AdBlue vorzuziehen ist. Ein wesentlicher Vorteil im Gegensatz zu AdBlue ist, dass auch bei langsamer Verdampfung keine festen Rückstände gebildet werden. Ein Ausschlusskriterium für die Verwendung dieser Lösung ist die Entstehung von giftigen (z.B. Blausäure) und korrosiven Verbindungen bei der katalytischen Umsetzung. Der Anteil an aktivem NH_3 liegt mit $0.13 \text{ kg NH}_3/\text{kg}$ noch niedriger als bei AdBlue.

- Denoxium

Denoxium ist der Markenname eines Gemischs aus AdBlue, AF und Wasser mit einem Massenverhältnis von 0.20:0.26:0.45. Es weist einen Gefrierpunkt von -30°C auf. Der NH_3 -Anteil liegt zwischen dem von AdBlue und AF. Damit ist Denoxium für den Einsatz im Winter prädestiniert, da so auf das Heizen, wie bei AdBlue nötig, verzichtet werden kann. Die ungünstigen Eigenschaften von Ammonium Formiat machen allerdings auch Denoxium schwer einsetzbar.

- Methanamid (MA)

Die hochkonzentrierte Lösung (80 Massen-%) und der Gefrierpunkt von -28°C sind einige positive Eigenschaften, die für Methanamid sprechen. Die Methanamid-Lösung ist selbst auf lange Zeit sehr stabil und es entstehen keine Rückstände bei der Verdampfung. Der Gehalt an Ammoniak ist um 50% größer als bei AdBlue. Ein großer Nachteil ist aber das teratogene Verhalten der Lösung und damit ist Methanamid ähnlich wie Denoxium und Ammonium Formiat schwer einsetzbar.

- Fester Harnstoff

Fester Harnstoff stellt eine Alternative zu flüssigen Vorläufersubstanzen dar. Er weist einen sehr hohen Anteil an aktivem NH_3 auf ($0.57 \text{ kg NH}_3/\text{kg}$). Die Harnstoff-Pellets können gut gelagert und transportiert werden. Aus

energetischer Sicht ist das sehr günstig, weil dem Abgas keine Enthalpie für die Verdampfung entnommen wird. Eine große Herausforderung ist die aufwändige Förderung, Dosierung und Verteilung im Abgasstrang. Die Aufmahlung und die Aufbereitung des Aerosols machen diese Technik schwer beherrschbar. Die hydroskopischen Eigenschaften führen zur Verstopfungsneigung aller Teile des Mahl- und Zufuhrsystems. Dieses Problem hat bisher den Serieneinsatz von festem Harnstoff verhindert.

Es wurden in den letzten Jahren weitere Ammoniakvorläufersubstanzen wie Cyanursäure, Ammonium Carbamat [Lacin u. a., 2011] ect. untersucht, aber aus unterschiedlichen Gründen konnte hier keine Serienreife erreicht werden.

- Guanidinium Formiat (GuFo)

Guanidinium Formiat $C(NH_2)_3HCO_2$ stellt eine sehr attraktive Alternative zu AdBlue dar. Guanidinium Formiat hat eine Molmasse von 105 g/mol [Gerhart u. a., 2012b].

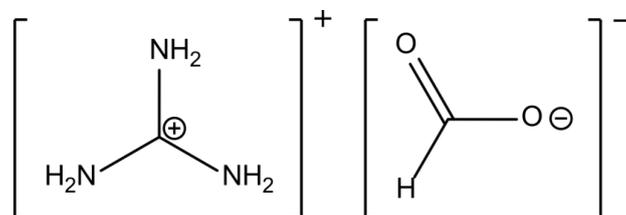


Abbildung 2.1: Guanidinium Formiat

GuFo ist für die SCR-Technik eine bisher noch nicht eingeführte Ammoniakvorläufersubstanz. GuFo verfügt über eine hohe Wasserlöslichkeit von bis zu 6149 g/l (20°C) und kann ohne Phasenübergang bis zu -30°C unterkühlt werden. Ein Vorteil von GuFo ist, dass die wässrige Lösung gesundheitlich unbedenklich ist und keine Korrosionswirkung aufweist.

In Tabelle 2.1 sind die Stoffeigenschaften von GuFo60, AdBlue und ternären Lösungen GuFo 37/18 (37% Guanidinium Formiat und 18% Harnstoff) und GuFo43/19 (43% Guanidinium Formiat und 19% Harnstoff) dargestellt. Bei der Gegenüberstellung von AdBlue und GuFo zeigt sich der erhöhte Ammoniak-Gehalt von GuFo; d.h. dass die Nachfüllintervalle mit GuFo verlängert werden können. Aus energetischer Sicht ist ein niedriger Wassergehalt vorteilhaft, da die Wasserverdampfung den Großteil der aufgebracht-

Tabelle 2.1: Vergleich der Temperaturstabilität und NH_3 -Speicherkapazität von GuFo, AdBlue und ternären Lösungen

Substanz	Zusammensetzung [%]			Temperaturstabilität [$^{\circ}C$]		NH_3 -Kapazität	
	Harnstoff	GuFo	H_2O	Schmelzpunkt	Siedepunkt	kg/kg	kg/l
AdBlue	32,5	-	67,5	-11,5	Zersetzung	0,18	0,20
GuFo60	-	60	40	-5	~ 105	0,29	0,34
GuFo37/18	18	37	45	-28		0,28	0,33
GuFo43/19	19	43	38	-11		0,32	0,38

ten Energie verbraucht. Des Weiteren ist das Einsatzspektrum des Guanidinium Formiats größer, da sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Temperaturen eine bessere Stabilität der flüssigen Lösung erreicht wird.

Die physikalischen Eigenschaften von GuFo38/15, GuFo37/18, GuFo43/19 und GuFo41/16 unterscheiden sich nur geringfügig. In Tabelle 2.2 sind die physikalischen Stoffeigenschaften von GuFo-Lösungen im Vergleich zu AdBlue dargestellt.

Tabelle 2.2: Physikalische Eigenschaften von GuFo und AdBlue

Parameter	GuFo60	GuFo38/15	AdBlue
Volumenausdehnungsfaktor bei $30^{\circ}C$ [$1/K$]	0,000473	0,000478	0,0004705
Volumenausdehnungsfaktor, einfrieren	-2%	+2%	+7%
Viskosität [cP] bei $20^{\circ}C$	5	4	1,4
Oberflächenspannung [$10^3 N/m$] bei $20^{\circ}C$	64,7	61,7	65
Elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]	117	105	1,97
Spez. Wärmekapazität $C_p(T)$ bei $20^{\circ}C$ [$J/g.K$]	2,7	2,87	3,5
Schmelzenthalpie [J/g]	210,7	203,5	270
Dampfdruck [hPa] bei $40^{\circ}C$	40	47	70

2.2 Chemische Grundlagen

Da der zu entwickelnde NH_3 -Generator sowohl mit Harnstoff als auch mit GuFo funktionieren soll, ist es notwendig, die jeweiligen Zersetzungsmechanismen miteinander zu vergleichen.

2.2.1 Zersetzung vom Harnstoff

Prinzipiell kann Harnstoff ohne oder mit Katalysator zersetzt werden. Im Folgenden werden die beiden Zersetzungsabläufe bei typischen Motorentemperaturen vorgestellt.

⇒ Katalysatorfreie Harnstoff Zersetzung

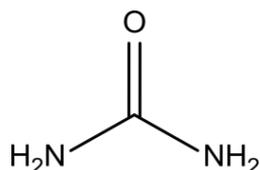


Abbildung 2.2: Harnstoff

Bei hohen Temperaturen und genügend Wasser entstehen aus 1 mol Harnstoff 2 mol NH_3 und 1 mol CO_2 . Die Zersetzung kann auf zwei Teilreaktionen aufgeteilt werden, die Thermolyse mit der Bildung von Isocyanensäure und die anschließende Hydrolyse von Isocyanensäure ($HNCO$):

Thermolyse von Harnstoff:



Hydrolyse von Isocyanensäure:



Die Zersetzung von Harnstoff ist temperaturabhängig und bei Abgastemperaturen unter $500^\circ C$ entstehen ungewünschte feste Ablagerungen wie Ammelin, Ammelid, Biuret, Melamin. Diese Ablagerungen können den Abgas kanal vollständig verstopfen und sind daher zwingend zu vermeiden.

Folgende Umsetzungsprozesse und Phasenwechsel sind von Bedeutung [[Schaber u. a., 2004](#)]:

- Ab einer Temperatur von $193^\circ C$ erfolgt die Zersetzung von Biuret. Der Zerfall beginnt schon direkt nach dem Aufschmelzen bei dieser Temperatur.

- Bei einer Temperatur von 250°C sind Harnstoff und Biuret vollständig verdampft bzw. zersetzt. Die Gesamtmasse verringert sich um ca. 70%.
- Ab 320°C existieren Melamin, Harnstoff und Biuret nicht mehr.
- Ab 310°C bzw. 340°C sublimieren Ammelid und Ammelin. Die Hydrolyse findet auch ohne Katalysator statt. Die Ausgangsmasse wird um mehr als ca. 95% vermindert.
- Die Zersetzung der Cyanursäure wird bei $375 - 380^{\circ}\text{C}$ abgeschlossen.
- Die Ammelinzersetzung und Verdampfung ist bei 435°C abgeschlossen.
- Die komplette Zersetzung von Ammelid erfolgt bei 600°C .
- Die komplette Zersetzung von Ammelin erfolgt erst über 700°C .

[Eichelbaum u. a., 2010] und [Yang u. a., 2011] bestätigen die Ergebnisse der Studien von [Schaber u. a., 2004] über die Harnstoff-Pyrolyse (katalysatorfrei). Es wurden ähnliche Zusammenhänge bei allen drei Studien beobachtet (s. Abbildung 2.3).

Typische Abgastemperaturen bei Dieselmotoren liegen bei $200 - 500^{\circ}\text{C}$ und damit kann die vollständige Harnstoff Zersetzung nicht immer garantiert werden. Nur bei Volllast überschreitet die Abgastemperatur 500°C .

⇒ Hydrolyse Katalysator (TiO_2) für die Zersetzung von Harnstoff

In [Steinbach, 2007] wurde gezeigt, dass durch die Hydrolysekatalysator Beschichtung die vollständige Harnstoffzersetzung schon bei $T < 300^{\circ}\text{C}$ möglich ist. Es wurden als Träger unterschiedliche Metallträgerstrukturen der Fa. Emitec verwendet. Besonders erfolgreich war die Verwendung von beschichteten LS/PE- und MX-Strukturen. Die Hydrolysekatalysator Beschichtung besteht aus TiO_2 (ca. 100 g/l) der amorphen Form Anatas, welche eine sehr große und poröse Oberfläche für die Zersetzungsreaktion zur Verfügung stellt.

In [Steinbach u. a., 2007] wurde die Thematik des Phasenübergangs und Leidenfrosteffekts bei der Verdampfung von AdBlue untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Hydrolysekatalysator-Beschichtung mit TiO_2 nicht nur die chemische Zersetzung unterstützt, sondern auch die Verdampfung des Harnstoffs.

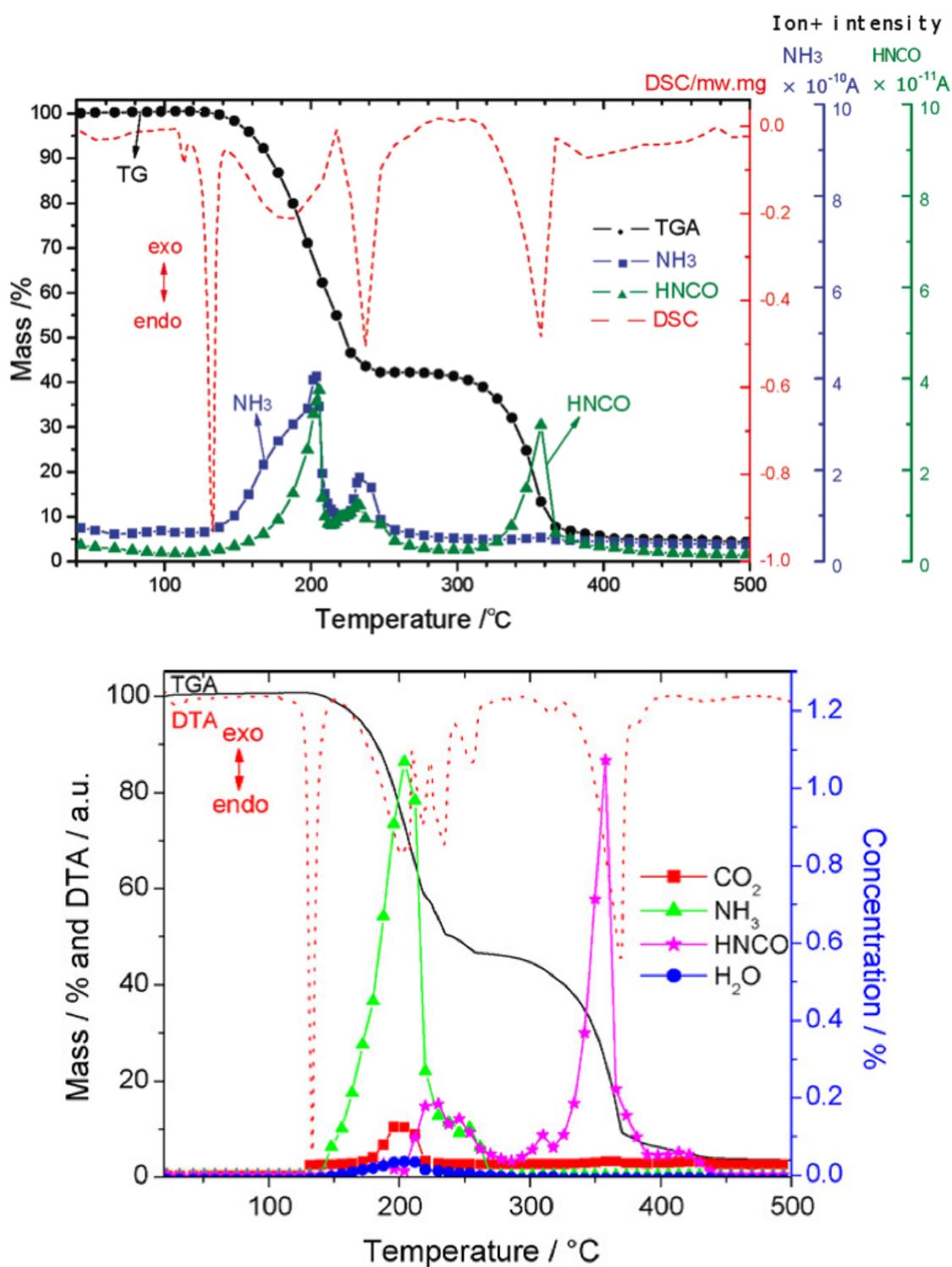


Abbildung 2.3: TGA/DSC-MS der Harnstoff Pyrolyse nach [Yang u. a., 2011] (oben); TGA,DTA, GC/MS Harnstoff Pyrolyse nach [Eichelbaum u. a., 2010] (unten)

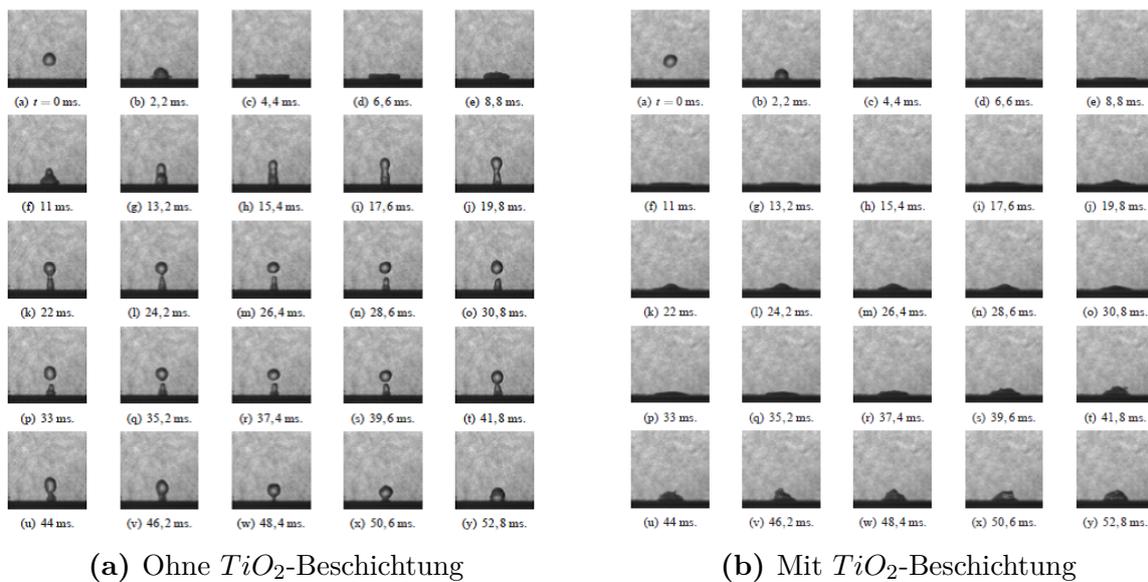


Abbildung 2.4: Filmsieden auf beschichteten (a) und unbeschichteten (b) Oberflächen [Steinbach, 2007]

Weiterhin wurde festgestellt, dass auf beschichteten Oberflächen die Tropfen deutlich besser verdampfen. Die Tropfen benetzen die katalytisch beschichteten Oberflächen und die Zersetzung von Harnstoff läuft wesentlich effizienter ab. Zu beobachten ist, dass beim Kontakt zwischen Tropfen und unbeschichteter Oberfläche durch Mikrodampfexplosionen die Verdampfung des Harnstoffs erschwert wird. Weiterhin wurde gezeigt, dass die poröse TiO_2 -Beschichtung die Verdampfung durch ein Anheben der Leidenfrosttemperatur wesentlich beschleunigt. Dieser Effekt tritt nur bei Substraten auf, bei welchen die Oberflächentemperaturen deutlich oberhalb der Siedetemperatur von AdBlue liegen. Bei einer Unterkühlung der Substratoberfläche aufgrund des Phasenübergangs und der Spraykühlung verdampft die Harnstoff-Wasser-Lösung langsamer und es bildet sich eine Filmströmung auf der Substratoberfläche, was einen wesentlichen Einfluss auf den Verdampfungsmechanismus hat. Es dominiert in dem Fall die Verdampfung durch den Wärmeübergang zwischen heißer Strömung und Wandfilm.

Experimentelle Studien von [Bernhard u. a., 2012], [Bernhard u. a., 2011] zeigen (s. Abbildung 2.5), dass bei der Verwendung von Hydrolysekatalysatoren mit TiO_2 (Anatas) die Zersetzung von Harnstoff schon bei Temperaturen von ca. $230^\circ C$ und einer Raumgeschwindigkeit von $100.000 h^{-1}$ vollständig abgeschlossen ist. Bei diesen Studien wurde allerdings nur die reine chemische Seite der Zersetzung ohne Berücksichtigung des Pha-

senübergangs bei der Verdampfung der Harnstoff-Wasser-Lösung betrachtet.

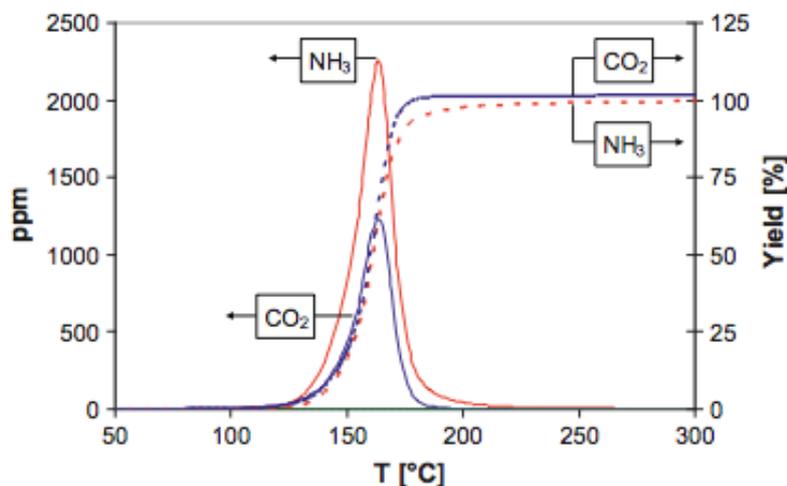


Abbildung 2.5: Hydrolyse von Harnstoff an einem Hydrolysekatalysator [Bernhard u. a., 2012]

Weitere Studien von [Bernhard u. a., 2011] zeigen, dass im Vergleich zum Fall ohne katalytische Beschichtung auch die Nebenprodukte auf der Katalysatoroberfläche bei deutlich niedrigeren Temperaturen umgesetzt werden.

Das Wissen zum Einfluss von Hydrolysekatalysatoren auf die Harnstoffzerersetzung lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Ohne Hydrolysekatalysator ist eine ablagerungsfreie Zersetzung von Harnstoff erst bei Abgastemperaturen über 450°C möglich.
- Die Beschichtung von Hydrolysekatalysatoren verbessert die Zersetzung von Harnstoff. Bei Abgastemperaturen von $230 - 250^{\circ}\text{C}$ ist die Harnstoff-Umsetzung zu NH_3 und CO_2 vollständig abgeschlossen.
- Die TiO_2 -Beschichtung beschleunigt die Verdampfung durch die Anhebung der Leidenfrosttemperatur.
- Eine Unterkühlung des Substrats führt zur Verlängerung der Verdampfungszeit und steigert die Gefahr der Ablagerungsbildung. Der Phasenübergang muss besonders bei kurzer Harnstoff-Verdampfungsstrecke berücksichtigt werden.

- Bei zweistufig aufgeladenen Motoren sind die Abgastemperaturen bei Teillast deutlich unter 400°C . Die Beseitigung der Ablagerungen kann entweder durch eine zyklische Anhebung der Abgastemperatur oder durch die Verwendung von Hydrolysekatalysatoren erfolgen.

2.2.2 Zersetzung von Guanidinium Formiat

Die größte Herausforderung bei der Zersetzung von GuFo stellt die Notwendigkeit eines effizienten Hydrolysekatalysators dar. Die GuFo-Moleküle sind stabiler im Vergleich zu Harnstoff. Damit wird die thermische Zersetzung wesentlich komplexer. GuFo kann nicht, wie bei AdBlue üblich, direkt in den Abgasstrang eingedüst werden, da sich bei den üblichen hohen Raumgeschwindigkeiten keine vollständige Zersetzung einstellen kann. Die Verwendung von GuFo als Ammoniakvorläufersubstanz kann nur in einem Teilstromverfahren (H-Kat-Reaktor bzw. NH_3 -Generator) realisiert werden, wo genügend Verweilzeit für die Zersetzung auf dem Hydrolysekatalysator zur Verfügung steht [Kröcher u. a., 2009].

Ein weiterer Nachteil der GuFo-Lösung ist die im Gegensatz zu AdBlue noch höhere Neigung zur Ablagerungsbildung. Vor allem beim Kontakt mit kühleren und unbeschichteten Oberflächen entstehen unerwünschte feste Ablagerungen wie Triazine. Diese Ablagerungen können die Funktionsweise des Generators dramatisch beeinträchtigen und zur Verblockung des Katalysators führen.

Im Rahmen des Projekts NORA wurden am Paul-Scherrer-Institut (PSI) die optimalen Bedingungen für die Zersetzung von Guanidinium Formiat untersucht. In diesem Zusammenhang wurde die katalytische Wirkung von unterschiedlichen Katalysatoren wie $\text{Fe} - \text{ZSM}5$, $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, ZrO_2 und TiO_2 erforscht [Kröcher u. a., 2009], [Kröcher u. a., 2008], [Peitz, 2012]. Die höchste Hydrolyse-Effizienz wurde beim klassischen Hydrolysekatalysator mit TiO_2 -Beschichtung gemessen.

Die Versuche am Synthesegasprüfstand zeigen, dass NH_3 vollständig von Formiaten wie Guanidinium Formiat umgesetzt werden kann. Nach der Freisetzung von NH_3 muss die ebenfalls entstandene Ameisensäure (HCOOH) thermisch zu CO und H_2O oder katalytisch zu CO_2 und H_2 umgesetzt werden. Es wurde gezeigt (s. Abbildung 2.6), dass mit dem Hydrolysekatalysa-

tor die NH_3 -Umsetzung schon bei $260^\circ C$ und einer Raumgeschwindigkeit GHSV von $< 20.000 h^{-1}$ abgeschlossen ist, aber unter diesen Bedingungen keine vollständige Zersetzung von $HCOOH$ möglich ist. Dem entsprechend wurden als Nebenprodukte geringe Konzentrationen $< 10 ppm$ von Blausäure (HCN), Ameisensäure ($HCOOH$) und Methanamid (CH_3NO Formamid) detektiert.

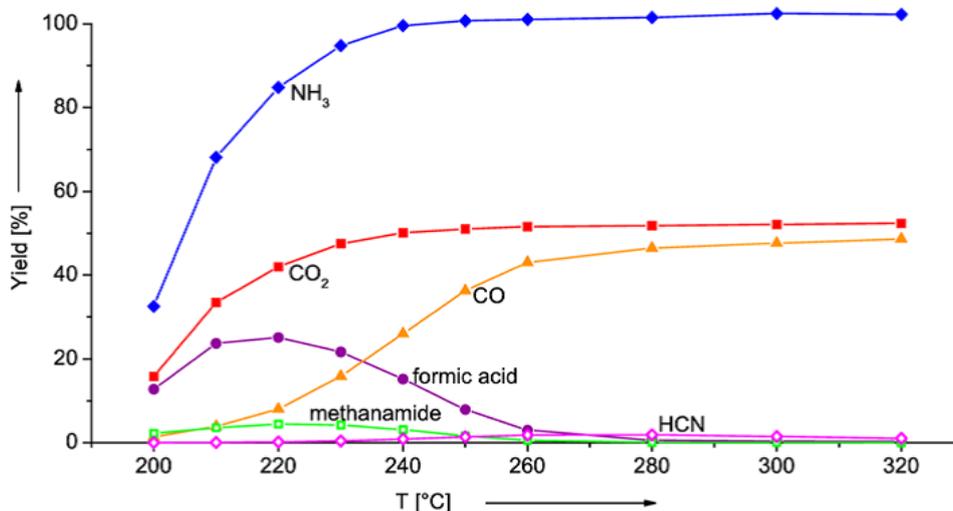


Abbildung 2.6: GuFo Zersetzung auf $TiO_2 - H$ -Kat, GHSV $< 20.000 h^{-1}$ [Peitz, 2012]

Auf der Suche nach Katalysatoren für die Hydrolyse von HCN , $HCOOH$ und CH_3NO wurde herausgefunden, dass die Dotierung der Oberfläche mit Gold (1,5% auf TiO_2) zu einer ausreichenden Aktivität zur Oxidation des Formiat-Anions führt.

Erst damit konnte eine vollständige Umsetzung von GuFo60 bei Temperaturen über $260^\circ C$ zu NH_3 und CO_2 erreicht werden. Eine Bildung von Nebenprodukten wurde über $220^\circ C$ nicht festgestellt. Der 1,5%- Au/TiO_2 -Kat zeigt überraschendeweise keine NH_3 -Oxidationswirkung und die Aktivität bleibt auch nach einer thermischen Alterung (5h bei $800^\circ C$) erhalten. Es wurde festgestellt, dass die Funktion des Katalysators durch SO_2 leicht beeinflusst werden kann, aber die NH_3 -Ausbeute weiterhin bei $250^\circ C$ ca. 98% erreicht. Die Umsetzung wird durch die folgenden Globalreaktionen bestimmt.

Wasserverdampfung:



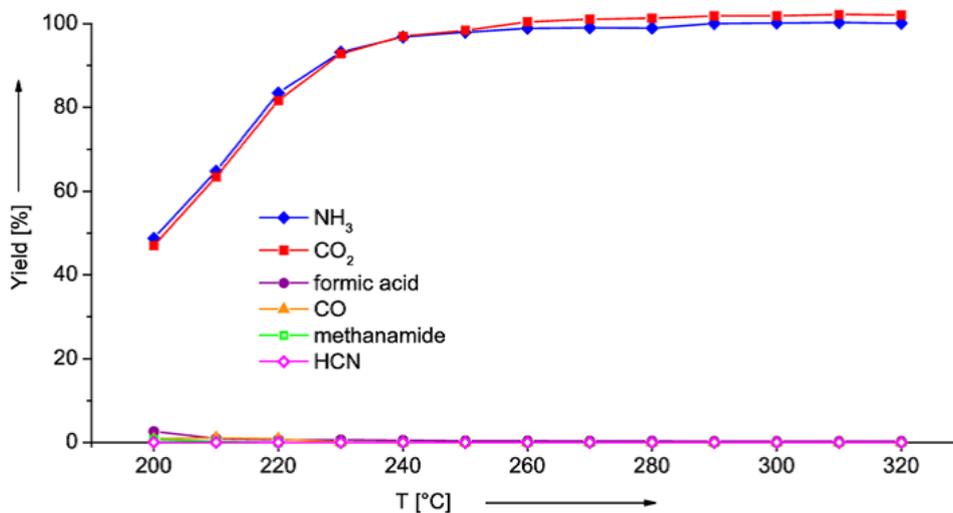


Abbildung 2.7: GuFo Zersetzung auf 1, 5%-Au/TiO₂-Kat, GHSV < 20.000 h⁻¹ [Peitz, 2012]

Zersetzung von Guanidium Formiat:



Unerwünschte Nebenreaktionen:



Durch die Möglichkeit der TiO₂/Au-Beschichtung werden Ammoniakvorläufersubstanzen wie Ammonium Formiat, Denoxium und Methanamid wieder attraktiver für ihren Einsatz im Zusammenhang mit der SCR-Technologie. Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Vorläufer aber nicht untersucht.

2.3 Chemische Reaktionstechnik und numerische Studien

Die Zersetzung der Ammoniakvorläufersubstanz lässt sich in 7 Schritte gliedern:

- Transport durch Konvektion in Strömungsrichtung
- Transportvorgänge durch Diffusion in radialer Richtung (Filmdiffusion)
- Diffusion der chemischen Spezies innerhalb des Katalysators (Porendiffusion)
- Adsorption gasförmiger Spezies auf dem Katalysator (Mikrokinetik)
- Reaktion der Spezies auf den Katalysator (Mikrokinetik)
- Transport der Produkte durch Diffusion
- Konvektion in die Gasphase

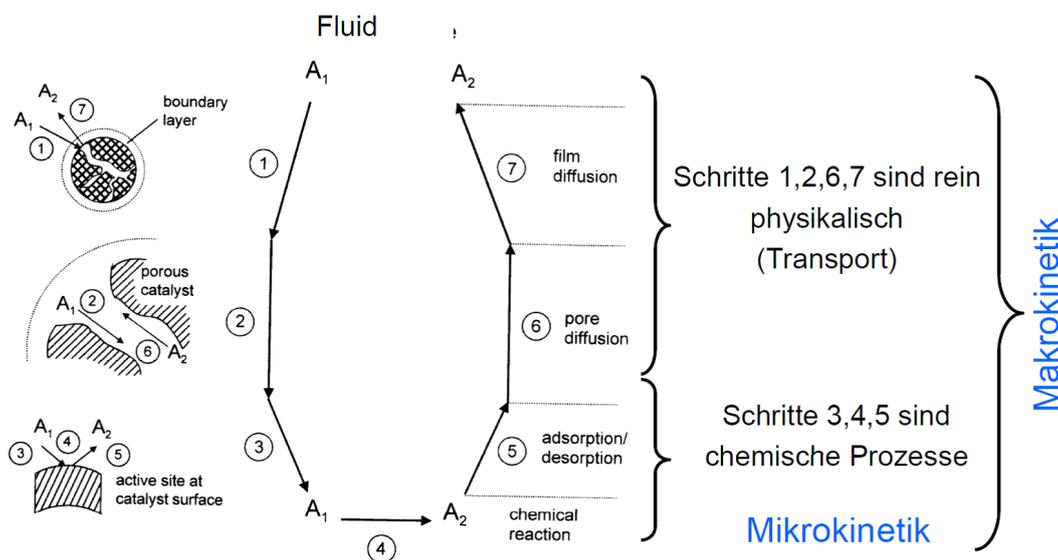


Abbildung 2.8: Heterogene Katalyse Reaktionskinetik [Lechler, 2009]

⇒ Numerische Studien

Auf der Basis von kommerziell verfügbarer Software kann die heterogene Katalyse im Bereich Abgasnachbehandlung simuliert werden. Die SCR-Reaktion wurde in den letzten 20 Jahren umfangreich untersucht und es war möglich, die theoretischen Modelle mit experimentellen Daten zu validieren. Ein Nachteil der kinetischen Modelle ist die Verwendung von globalkinetischen Ansätzen zur Beschreibung der heterogenen Katalyse. Damit sind die Vorhersagen über den gesamten Prozess nicht einfach, weil die physikalischen und die chemischen Vorgänge nicht vollständig berücksichtigt werden. Es ist vor allem schwierig, die Transport- und die Reaktionskinetik bei unterschiedlichen Betriebszuständen zu beschreiben. Üblicherweise werden viele Vereinfachungen in den Modellen gemacht, welche zu einer Vermischung von Stofftransport und Reaktionskinetik führen. Ein weiterer Nachteil dieser Modelle ist, dass die globalkinetischen Parameter oft die unterschiedlichen Diffusionsregime wie Film- und Porendiffusion oder Mikrokinetik nicht umfangreich beschreiben können [Mladenov, 2010].

Die Modellierung des Wabenkörpers kann durch die Betrachtung eines repräsentativen Einzelkanals durchgeführt werden. Eine Voraussetzung dafür ist, dass keine radialen Konzentrations-, Geschwindigkeits- oder Temperaturgradienten am Eingang des Katalysators vorliegen und adiabatische Randbedingungen herrschen. Häufig wird angenommen, dass die Einströmung am Eingang laminar und zylindersymmetrisch ist. Der Übergangsbereich beim Katalysatoreintritt wird vernachlässigt. Als Annahme gilt eine pfropfenartige Strömung (Plug-Flow) oder ein s.g. ideales Strömungsrohr. Das Modell des realen Strömungsrohres beschreibt Transport- und Strömungsprozesse durch die Navier-Stokes-Gleichungen und für den Stofftransport wird ein Multikomponentenmodell verwendet [Knoezinger u. a., 2008].

2.3.1 Identifikation der Regime durch den Arrhenius Plot

Es ist von besonderer Bedeutung, die Art der Limitierung des Umsatzes aus experimentellen Daten rechnerisch bestimmen zu können. Dabei wird die Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsrate von der Reaktionstemperatur als Indikator benutzt [Schmidt, 2004], [Broadbelt, 2003]. Die Basis für die

Bestimmung der Abgrenzung der einzelnen Regime gegeneinander ist der Arrheniussansatz

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \tag{2.9}$$

Logarithmieren liefert die Grundlage für den Arrheniusplot:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \tag{2.10}$$

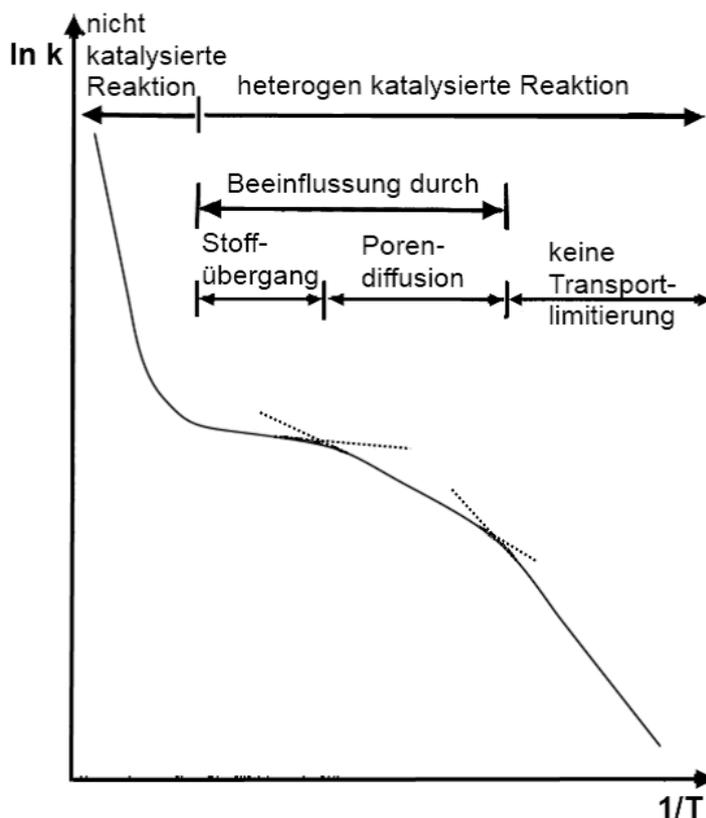


Abbildung 2.9: Arrhenius-Plot zur Separation der Regime [Lechler, 2009]

Beim Arrheniusplot wird die Reaktionsrate logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen und die Steigung der Kurve ist proportional zur beobachteten Aktivierungsenergie. Im Bereich der Filmdiffusionslimitierung ist bekannt, dass die Abhängigkeit von der Temperatur sehr schwach ist. Der Diffusionskoeffizient hängt nur von der Geschwindigkeit ab und ist sehr schwach temperaturabhängig. Im Bereich der Porendiffusion zeigt sich dagegen eine starke Temperaturabhängigkeit mit etwa der halben Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion. Bei noch niedrigeren Temperaturen, also größeren $1/T$, läuft die Oberflächenreaktion so langsam ab, dass sie den limitierenden Faktor darstellt. Man misst nun die Aktivierungsenergie der Mikrokinetik.

Abbildung 2.9 zeigt ein Beispiel für den Arrheniusplot als Funktion der Temperatur und die daraus ableitbaren Vorhersagen zur Dominanz der unterschiedlichen Regime.

2.3.2 Beschreibung des Berechnungsmodells für einen katalytischaktiven Einzelkanal

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Zersetzung von Harnstoff mit einem angepassten Modell unter Nutzung von Comsol Multiphysics untersucht. Das Modell basiert auf den üblicherweise für SCR-Katalysatoren [Shaub u. a., 2003] benutzten Ansätzen. Der Hydrolysekatalysator besteht zu 100% aus TiO_2 , wodurch eine Analogie zum SCR-Katalysator besteht.

⇒ Ansatz auf der Basis der Navier-Stokes Gleichung

[Bird u. a., 2007] beschreiben mit der Hilfe der Navier-Stokes Gleichungen die chemisch reaktive, zylindersymmetrische Strömung wie folgt.

- Kontinuität:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r v) = 0 \quad (2.11)$$

- Spannungen bei Newtonschen Flüssigkeiten:

$$\tau_{rr} = -2\mu \frac{\partial v}{\partial r} + \mu \frac{2}{3} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rv) + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad (2.12)$$

$$\tau_{zz} = -2\mu \frac{\partial u}{\partial z} + \mu \frac{2}{3} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(vv) + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad (2.13)$$

$$\tau_{zr} = \tau_{rz} = -\mu \frac{\partial u}{\partial z} - \mu \frac{\partial v}{\partial z} \quad (2.14)$$

- Impuls z-Richtung:

$$\begin{aligned} \rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial u}{\partial r} + r \mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right) + \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} \left(2\mu \frac{\partial u}{\partial z} - \mu \frac{2}{3} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv) + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right) (+S_z) \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv) = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial r}{\partial v} v + \frac{\partial v}{\partial r} r \right) = \frac{v}{r} + \frac{\partial v}{\partial r} \quad (2.16)$$

Wird Gleichung (2.16) in Gleichung (2.15) eingesetzt, erhält man die Gleichung für Impuls in z-Richtung (2.17).

$$\begin{aligned} \rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right) + \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{4}{3} \frac{\partial u}{\partial z} - \mu \frac{2}{3} \left(\frac{v}{r} + \frac{\partial v}{\partial r} \right) \right) (+S_z) \end{aligned} \quad (2.17)$$

- Impuls r-Richtung:

$$\begin{aligned} \rho u \frac{\partial v}{\partial z} + \rho v \frac{\partial v}{\partial r} &= -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(2r \mu \frac{\partial v}{\partial r} - r \mu \frac{2}{3} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv) + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right) + \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial r} + \mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) (+S_r) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Wird Gleichung (2.16) in Gleichung (2.18) eingesetzt, erhält man die Gleichung für Impuls in r-Richtung (2.19).

$$\begin{aligned} \rho u \frac{\partial v}{\partial z} + \rho v \frac{\partial v}{\partial r} &= -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{4}{3} \frac{\partial v}{\partial r} - \mu \frac{2}{3} v - r \mu \frac{2}{3} \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial r} + \mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) (+S_r) \end{aligned} \quad (2.19)$$

- Energie:

$$q_r = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \quad (2.20)$$

$$q_z = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.21)$$

$$\rho u \frac{\partial i}{\partial z} + \rho v \frac{\partial i}{\partial r} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q_r) + \frac{\partial q_z}{\partial z} (+S_i) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \lambda \frac{\partial T}{\partial z} (+S_i) \quad (2.22)$$

$$\partial h = \partial i + \partial \left(\frac{p}{\rho} \right) \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial i}{\partial z} = \frac{\partial h}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{p}{\rho} \right) \xrightarrow{\rho = \text{konstant}} \frac{\partial i}{\partial z} = \frac{\partial h}{\partial z} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial i}{\partial r} = \frac{\partial h}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{p}{\rho} \right) \xrightarrow{\rho = \text{konstant}} \frac{\partial i}{\partial r} = \frac{\partial h}{\partial r} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} \quad (2.25)$$

Die Gleichung (2.26) für die Enthalpie h wird aus der Gleichung für die Innere Energie i (2.22) abgeleitet. Liegt ein räumlich homogenes Dichtefeld vor, tritt eine weitere Vereinfachung durch die Annahme $\rho \approx \text{konstant}$.

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial z} + \rho v \frac{\partial h}{\partial r} \approx u \frac{\partial p}{\partial z} + v \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \lambda \frac{\partial T}{\partial z} + (S_h) \quad (2.26)$$

- Spezies:

$$\rho u \frac{\partial Y}{\partial z} + \rho v \frac{\partial Y}{\partial r} = -\frac{\partial j_z}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (r j_r)}{\partial r} + (S_s) \quad (2.27)$$

$$j_z = -\rho D \frac{\partial Y}{\partial z} \quad (2.28)$$

$$j_r = -\rho D \frac{\partial Y}{\partial r} \quad (2.29)$$

$$S_s = \bar{M} \dot{w} \quad (2.30)$$

$$\rho u \frac{\partial Y}{\partial z} + \rho v \frac{\partial Y}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho D \frac{\partial Y}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\rho D \frac{\partial Y}{\partial r} \right) + \bar{M} \dot{w} \quad (2.31)$$

Durch die Randbedingungen werden an der Kanalwand die Oberflächen- und die Gasphasenreaktionen miteinander gekoppelt. Durch die Randbedingungen wird festgelegt, dass der Stofftransport durch die Diffusion in die Gasphase der Adsorption und der Desorption an der Kanaloberfläche entspricht. Es werden folgende Annahmen getroffen: $T = T_w$ (Wandtemperatur) und $u=0, v=0$.

$$\frac{\partial u}{\partial y} \gg \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \gg \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \frac{\partial v}{\partial x} \approx \frac{\partial v}{\partial y} \approx \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \approx \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \approx 0$$

⇒ Grenzschichtgleichungen

Da die Strömung im betrachteten Kanal Grenzschichtcharakter aufweist, können die Navier-Stokes Gleichungen zu den Grenzschichtgleichungen [Gläser u. a., 2013] vereinfacht werden. Die Strömungsgeschwindigkeit liegt im Katalysator kanal unter 10 m/s und damit herrscht eindeutig eine laminare Strömung (Re -Zahl < 2300). Durch die Grenzschichtnäherungen werden die Transportgleichungen wesentlich vereinfacht. Die radialen Druckgradienten und die axiale Diffusion werden vernachlässigt und man erhält:

- Masse:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v)}{\partial r} = 0 \quad (2.32)$$

- Impuls z-Richtung:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + (S_x) \quad (2.33)$$

- Impuls r-Richtung:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (2.34)$$

- Enthalpie:

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial z} + \rho v \frac{\partial h}{\partial r} \approx u \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + (S_h) \quad (2.35)$$

- Spezies:

$$\rho u \frac{\partial Y}{\partial z} + \rho v \frac{\partial Y}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\rho D \frac{\partial Y}{\partial r} \right) + (S_s) \quad (2.36)$$

Die Modellierung der Diffusionsprozesse ist von entscheidender Bedeutung für die präzise Berechnung des Umsatzes. Die Diffusionsstromdichte in radialer Richtung an der Washcoat-Phasengrenze wird wie folgt berechnet:

$$j_r = \eta s M F_{cat/gco} \quad (2.37)$$

⇒ Porendiffusion

In der Katalysatortechnik ist die Beschreibung der Porendiffusion eine anspruchsvolle Aufgabe. Da oft die katalytisch aktiven Zentren nicht immer nur die Katalysatoroberfläche benetzen, sondern sich innerhalb der Struktur befinden, sind die chemisch reaktiven Spezies einer weiteren Transportlimitierung ausgesetzt. Laufen die Reaktionen im Katalysatorkorn an den katalytisch aktiven Zentren ab, dann bilden sich im Korn örtlich veränderte Konzentrationsverläufe entlang der Pore aus. Das Phänomen muss so beschrieben werden, dass die gemittelten Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet werden können. Die wichtigsten Arten der Diffusion sind die molekulare, die Knudsen- und die sog. konfigurale Diffusion.

- Molekulare Diffusion

Ist der Porendurchmesser d_p deutlich größer als die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Stoffe, dann herrscht die molekulare Diffusion D_{mol} vor. Die Pore behindert die Diffusion des Moleküls nur sehr geringfügig, weil eine Kollision mit der Porenwand sehr unwahrscheinlich ist. Um den Einfluss der Porengröße zu berücksichtigen, wird ein effektiver Diffusionskoeffizient mit der Hilfe von binären Gasdiffusionskoeffizienten D_{AB} , der Porosität ϵ_p und dem Labyrinthfaktor τ ermittelt.

$$D_{mol} = \frac{D_{AB}\epsilon_p}{\tau} \quad (2.38)$$

- Knudsen-Diffusion

Im Bereich der Knudsen-Diffusion D_{Kn} entspricht die mittlere freie Weglänge ungefähr dem Porendurchmesser d_p , wobei die Moleküle vermehrt mit der Porenwand zusammenstoßen. Der Diffusionskoeffizient sinkt entsprechend im Vergleich zur molekularen Diffusion. Die Wahrscheinlichkeit, dass diffundierende Moleküle häufiger mit der Porenwand zusammenstoßen, ist bei kleinen Porendurchmessern größer.

$$D_{Kn} = \frac{\epsilon_p d_p}{\tau} \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2.39)$$

- Konfigurable Diffusion

Die konfigurable Diffusion tritt im Fall von sehr kleinen Poren ein, welche die molekulare Dimensionen annehmen. Der Diffusionskoeffizient sinkt sehr stark um einige Größenordnungen im Vergleich mit der Molekularen- und Knudsen-Diffusion. Typisches Beispiel für konfigurable Diffusion ist der Stofftransport innerhalb des Porensystems von Zeolithen.

Im technischen Bereich wird häufig ein gewichteter Diffusionskoeffizient aus molekularer und Knudsen-Diffusion verwendet, der wie folgt berechnet wird:

$$D_{eff} = \frac{\epsilon_p}{\tau} \frac{1}{\frac{1}{D_{mol}} + \frac{1}{D_{Kn}}} \quad (2.40)$$

2.4 Thermo- und fluiddynamische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Prozesse: Zerstäubung, Verdampfung, Verdunstung, Kontakttemperatur und Wärmebilanzen diskutiert. Diese Größen sind wichtig für die Funktionsweise des Ammoniak Generators, weil dort neben den chemischen Abläufen noch die thermo- und die fluiddynamischen Transportprozesse entscheidend sind.

2.4.1 Zerstäubung

Die feine Eindüsung des Reduktionsmittels ist für die optimale Reduktionsmittelaufbereitung von großer Bedeutung [Wozniak, 2003], [Richter, 2003], [Lefebvre, 1989] [Kufferath, 2002].

2.4.1.1 Theoretische Grundlagen

Unter dem Begriff „Zerstäubung“ versteht man das Zerteilen von Flüssigkeiten in feine Tropfen. Das Ziel ist, eine höhere Kontaktfläche zu erhalten, um technische Prozesse zu intensivieren. Bei der energetischen Betrachtung kann die Zerstäubung als Konkurrenz zwischen der Vergrößerung der freien Oberfläche der Flüssigkeit und der Oberflächenspannung beschrieben werden. Die dazu notwendige Arbeit stammt je nach der Art der Zerstäubung aus potenzieller oder kinetischer Energie und wird durch die freie Grenzflächenenergie in kinetische und thermische Energie der Tropfen umgewandelt. Um die Vorgänge der Tropfenbildung zu charakterisieren, wird üblicherweise ein Model für den Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles betrachtet, welcher aus einer zylindrischen Lochdüse austritt. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen zwei Vorgängen:

- Primärzerfall beim Austritt der Düse
- Sekundärzerfall durch Wechselwirkung der Flüssigkeitsfragmente mit der Umgebung

Entscheidend für den Zerfall der Tropfen ist die Austrittsgeschwindigkeit des Strahls. Das Kollektiv der entstehenden Tropfen wird als Spray bezeichnet. Als Tropfenkoaleszenz beschreibt man die Agglomeration von Tropfen.

2.4.1.2 Kennzahlen

Für die Beschreibung des Zerstäubungszustandes werden üblicherweise die Reynolds(Re)-, Weber (We)- und Ohnesorgezahl (Oh) verwendet:

- Die Reynoldszahl (Re) beschreibt das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften:

$$Re = \frac{d\rho u}{\mu} \quad (2.41)$$

- Die Weberzahl (We) beschreibt das Verhältnis von Trägheits- zu den Oberflächenkräften. Durch die Berechnung der Weberzahl lässt sich vorhersagen, ob ein weiterer Zerfall überhaupt stattfinden kann.

$$We = \frac{u^2 \rho d}{\sigma} \quad (2.42)$$

- Die Ohnesorgezahl (Oh) beschreibt den Einfluss der Zähigkeit auf die Verteilungsvorgänge und ist eine vom Strömungszustand unabhängige Größe.

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\mu}{\sqrt{\sigma d \rho}} \quad (2.43)$$

⇒ Primärzerfall

Durch das Ohnesorge-Diagramm 2.10 kann die Zerfallskinetik beim Primärzerfall erklärt werden. In dem doppeltlogarithmischen Ohnesorge-Diagramm werden die Zerfallsbereiche in Abhängigkeit von Oh -Zahl und Re -Zahl aufgetragen. Durch gerade Linien sind die verschiedenen Zerfallsbereiche abgegrenzt, welche einer konstanten We -Zahl entsprechen. Bei bekannten Stoffdaten und fluiddynamischen Größen beschreibt das Ohnesorge-Diagramm den jeweils vorliegenden Zerfallsbereich.

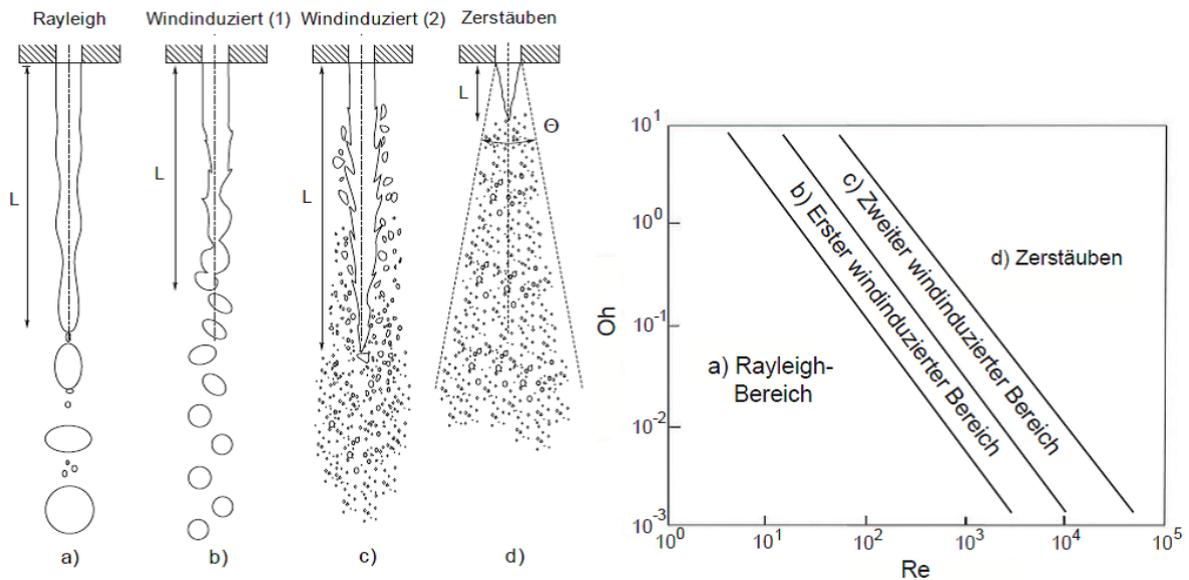


Abbildung 2.10: Ohnesorge-Diagramm

a) Rayleighbereich: Rayleighzerfall (We -Zahl > 8) tritt bei sehr niedrigen Re -Zahlen auf und ist auch als „Zertropfen“ bekannt. Die Flüssigkeit verlässt die Öffnung zuerst als kompakter Strahl. Kleine Störungen, welche durch Wechselwirkungen zwischen den konvektiven und den Oberflächenspannungskräften induziert werden, zerteilen den Strahl in Tropfen. Die Zerfallslänge L entspricht einem Vielfachen des Düsendurchmessers und ist proportional zur Austrittsgeschwindigkeit. In diesem Bereich entspricht der entstehende mittlere Tropfendurchmesser etwa dem Zweifachen des Strahldurchmessers.

b) Windinduzierter Zerfall 1. Art: Wird die Austrittsgeschwindigkeit gesteigert, tritt der windinduzierte Zerfall 1. Art auf, welcher auch als „Zerwellen“ bekannt ist. In diesem Bereich ist der Zerfall wesentlich von der Gasphase abhängig. Der Einfluss der aerodynamischen Effekte nimmt aufgrund der höheren Relativgeschwindigkeiten zwischen der Strahl- und der Umgebungsluft zu. Die Zerfallslänge L erreicht zwischen a) und b) ihr Maximum. Der mittlere Tropfendurchmesser entspricht etwa dem Strahl- bzw. Düsendurchmesser.

c) Windinduzierter Zerfall 2. Art: Steigt die Austrittsgeschwindigkeit weiter, tritt der windinduzierte Zerfall 2. Art auf. Der Bereich ist als Übergangsbereich zwischen Zerwellen und Zerstäubung bekannt. Liegt die Re -Zahl über > 2300 , treten halbturbulente und turbulente Strömungen

auf. Durch die Turbulenz steigen die Wechselwirkungen zwischen Umgebungsluft und Zerstäubungsmedium. Die Übertragung von Scher- und Druckkräften, die der Oberflächenspannung entgegen wirken, führen zu einem intensiven Flüssigkeitszerfall. Die Tropfengröße hier liegt bereits weit unterhalb der Düsenbohrung und des Strahldurchmessers.

d) Zerstäubung: Der wichtigste Tropfenbildungsmechanismus in der Technik ist die Zerstäubung. Durch weitere Steigung der Austrittsgeschwindigkeit kommt es zu einer vollturbulenten Strömung am Düsenaustritt. Bereits nach sehr kurzem Abstand L von der Düsenbohrung zerfällt der Strahl direkt am Düsenaustritt. Der Strahl besitzt gleich nach dem Verlassen der Bohrung eine konische Form. Die Einflüsse von Kavitation, von aerodynamischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Phasen und von Turbulenz auf den Zerfall können nicht voneinander getrennt werden. Es entstehen allgemein sehr feine Tropfen mit breitem Tropfenspektrum.

⇒ Sekundärzerfall

Beim Sekundärzerfall werden die beim Primärzerfall entstandenen Tropfen aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen der Gas- und Flüssigphase weiter zerteilt. Dabei trifft das Gas mit einer ausreichend großen Relativgeschwindigkeit auf die Tropfenoberfläche und führt zu einer weiteren „Nachzerteilung“. Hier spielt die Weber-Zahl als Funktion der aerodynamischen Kräfte erneut die entscheidende Rolle. Sekundärzerfall tritt auf, bis eine kritische Weber-Zahl erreicht ist. Es werden mehrere Tropfenzerfallsmechanismen als Funktion der Weber-Zahl beobachtet (s. Abbildung 2.11).

	Schwingungszerfall	$We < 12$
	Blasenzerfall	$12 < We < 50$
	Keulenzzerfall	$50 < We < 100$
	Scheibenzerfall	$100 < We < 350$
	Katastrophischer Zerfall	$350 \ll We$

Abbildung 2.11: Sekundäre Tropfenzerfallsmechanismen [Schmalzing, 2001]

Im Einzelnen unterscheidet man:

- Schwingungszерfall: Die Tropfen oszillieren mit einer Eigenfrequenz. Dieser Effekt führt zum Zerfall in mehrere kleine Tropfen.
- Blasenzerfall: Der Tropfen schrumpft in Strömungsrichtung. Es entsteht ein Epsilon-Loch bzw. eine Tasche. Die Tasche zerfällt, wobei feinere Tropfen im Taschenbodenbereich entstehen und grobere am Rand.
- Keulenzерfall: Am Anfang verzweigen sich die Tropfen in Strömungsrichtung. Danach erfolgt eine Bildung von zopfartigen Fragmenten mit anschließendem Zerfall in kleine Tropfen.
- Scheibenzerfall: Kurze Wellen bilden sich auf der Windseite des Tropfens mit großen Amplituden aus. Dabei werden feine Tropfen abgeschneuert.
- Katastrophischer Zerfall: Dieser beginnt mit der Entstehung von Wellen auf der Tropfenoberfläche, welche nach mehreren Stufen zu einer sehr feinen Zerstäubung führen.

In der Realität haben weitere Größen einen starken Einfluss auf die Sekundärzerstäubung wie zum Beispiel das Dichteverhältnis von Gas- zu Flüssigphase, das Viskositätsverhältnis von Gas- zu Flüssigphase, die Turbulenzintensität, der Phasenübergang, die Wärme- und Stoffübertragung und anderes mehr.

Zusammenfassend kann man den Sekundärzerfall vereinfacht auf drei dominierende Effekte zurückführen:

- Aerodynamische Kräfte erreichen die Größenordnung der Oberflächenkräfte, die den Tropfen stabilisieren.
- Die Deformation der Tropfen erreicht einen kritischen Wert.
- Die aerodynamischen Kräfte verursachen auf der Oberfläche des Tropfens Oszillationen in der Nähe des Eigenfrequenzbereichs der Tropfen und führen damit zum Zerfall.

2.4.2 Tropfenverdunstung

Um die physikalischen und chemischen Vorgänge im Ammoniak Generator besser zu verstehen, ist es nötig, die Tropfentemperatur und die Lebensdauer der Tropfen in der heißen Umgebung berechnen zu können. Der Tropfenverdampfungsvorgang ist geprägt von gekoppelter Stoff- und Wärmeübertragung in einem Mehrphasensystem. Aus der umgebenden heißen Gasatmosphäre wird die Wärme auf die Tropfen übertragen. Die zugeführte Wärme wird dabei zur Aufwärmung und zur Verdampfung des Tropfens verwendet. Durch die Aufwärmung steigt der Dampfdruck an der Tropfenoberfläche an und die Flüssigkeit fängt an, zu verdunsten. Bei der Verdunstung entstehender Dampf wird durch Diffusion und Konvektion in das Abgas transportiert.

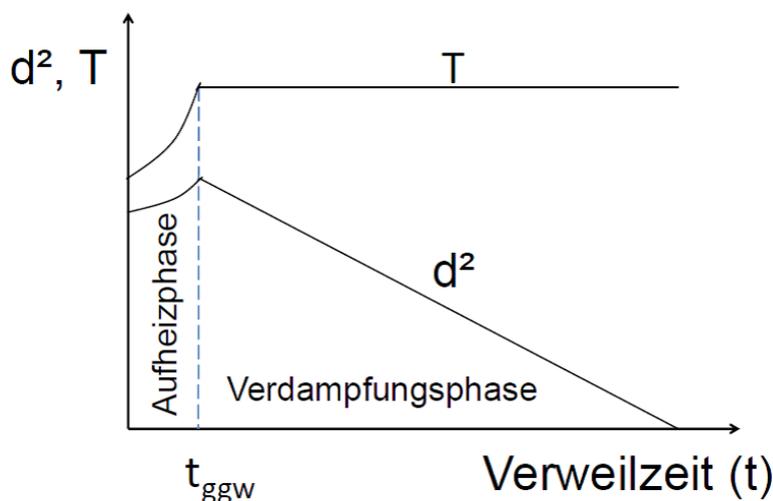


Abbildung 2.12: Tropfenverdampfungsvorgang [Steinbach, 2007]

Die zugeführte Wärmemenge \dot{Q}_{zu} für die Verdampfung ist die Summe zweier Teilprozessen bzw. zweier Phasen, die Aufheiz- und die Verdampfungsphase, wie Abbildung 2.12 illustriert.

$$\dot{Q}_{zu} = \dot{Q}_A + \dot{Q}_V \quad (2.44)$$

In der ersten Stufe wird ein Teil des zugeführten Wärmestroms zur Erwärmung \dot{Q}_A des Tropfens bis zum Erreichen der Gleichgewichtstemperatur t_{ggw} (Sättigungstemperatur) benötigt. In dieser Phase ist die Tropfen-

verdunstung anfangs noch vernachlässigbar gering. Durch die Ausdehnung der Flüssigkeit tritt in dieser Phase eine leichte Tropfenvergrößerung auf. Bei kleinen Tropfen wird die Aufheizphase aufgrund der geringen Masse nach sehr kurzer Verweilzeit abgeschlossen.

In der zweiten Phase dominiert die Verdunstung des Tropfens. Der dazu benötigte Wärmestrom \dot{Q}_V wird ausschließlich für den Phasenübergang verwendet. Die Tropfentemperatur steigt nicht mehr. In dieser stationären Verdunstungsphase sind die Tropfentemperatur und damit die Massenstromdichte an der Tropfenoberfläche gebildeten Dampfes konstant. In [Lefebvre, 1989] wird eine analytische Näherungslösung für die Änderung des Tropfendurchmessers während der Verdampfung abgeleitet. Das d^2 -Gesetz beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen der Änderung des Quadrats des Durchmessers und der Zeit.

$$-\frac{d(d^2)}{dt} = K_V \quad (2.45)$$

$$d^2(t) = d_0^2 - K_V t \quad (2.46)$$

Mit Gleichung (2.46) kann das Quadrat des Tropfendurchmessers d^2 als Funktion der Anfangstropfengröße d_0^2 , der Verdampfungskonstante K_V und die Zeit für die Verdampfung t berechnet werden.

Das d^2 -Gesetz beruht in seiner Grundform auf folgenden Annahmen [Lefebvre, 1989]:

- Es wird ein kugelsymmetrischer Verdampfungsvorgang angenommen.
- Die Tropfen bestehen aus einer Komponente.
- Es bildet sich kein Temperaturprofil im Tropfen aus.
- Konzentrationsänderungen in der Gasphase werden vernachlässigt
- Der Wärmeübergang durch Strahlung wird vernachlässigt
- Die Abkühlung der Gasphase wird vernachlässigt.
- Die Diffusion zwischen Tropfen und Umgebung ist einseitig.
- Die Tropfengeschwindigkeit ist gleich der Luftgeschwindigkeit.

Für die Berechnung der Verdampfung werden zwei Größen [Steinbach, 2007] verwendet. Die Größe B_T beschreibt die Treibkraft des Wärmeübergangs und B_M die Treibkraft des Stoffübergangs, wobei die Größe Y der Massenbruch der verdunstenden Komponente auf die Tropfenoberfläche ist.

$$B_M = \frac{Y}{1 - Y} \quad (2.47)$$

$$B_T = \frac{C_p(T_\infty - T_0)}{h_V} \quad (2.48)$$

Der den Tropfen zugeführte Wärmestrom kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\dot{Q}_{zu} = \alpha A \Delta T = Nu \pi d \lambda (T_\infty - T_0) \quad (2.49)$$

Die Korrelation für die Nußelt-Zahl Nu kann mit der sog. Ranz-Marschall Gleichung erläutert werden, in der die mit der Differenzgeschwindigkeit zwischen den Tropfen und der Umgebung gebildete Reynoldszahl eingeht. An dieser Stelle geht der konvektive Wärmeübergang ein.

Die für die Verdampfung aufgewendete Wärmemenge \dot{Q}_V wird mit dem Verdampfungsmassenstrom \dot{m}_V und der Verdampfungsenthalpie h_V berechnet:

$$\dot{Q}_V = \dot{m}_V h_V \quad (2.50)$$

Der Verdampfungsmassenstrom wird wie folgt berechnet:

$$\dot{m}_V = Nu \pi d \frac{\lambda}{C_p} \ln(1 + B_M) \quad (2.51)$$

Mit den Gleichungen (2.44), (2.49) und (2.50) lässt sich der zur Aufwärmung benötigte Wärmestrom \dot{Q}_A berechnen:

$$\dot{Q}_{zu} = \dot{Q}_A + \dot{Q}_V = Nu \pi d \lambda (T_\infty - T_0) \quad (2.52)$$

$$\dot{Q}_V = \underbrace{Nu \pi d \frac{\lambda}{C_p} \ln(1 + B_M)}_{\dot{m}_V} h_V \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Q}_A = \dot{Q}_{zu} - \dot{Q}_V &= Nu\pi d\lambda \left[(T_\infty - T_0) - \frac{\ln(1 + B_M)}{C_p} h_V \right] = \\
 &= Nu\pi d\lambda \ln(1 + B_M) \left(\frac{T_\infty - T_0}{\ln(1 + B_M)} - \frac{h_V}{C_p} \right)
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

Es wird über die *Potenzreihe* $\ln(1 + B_M)$ für $B_M \ll 1$ elimiert:

$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3}; \text{ für } -1 < x < 1$$

Für $B_M \ll 1$ gilt $\ln(1 + B_M) \approx x$ und wird folgende Gleichung (2.55) abgeleitet:

$$\begin{aligned}
 \dot{Q}_A &= Nu\pi d\lambda \ln(1 + B_M) \left(\frac{T_\infty - T_0}{B_M} - \frac{h_V}{C_p} \right) = \\
 &= Nu\pi d\lambda \ln(1 + B_M) \left(\frac{B_T h_V}{B_M C_p} - \frac{h_V}{C_p} \right) = \\
 &= Nu\pi d\lambda \frac{h_V}{C_p} \ln(1 + B_M) \left(\frac{B_T}{B_M} - 1 \right)
 \end{aligned} \tag{2.55}$$

Nach Einsetzen von Gleichung (2.51) erhält man:

$$\dot{Q}_A = \dot{m}_V h_V \left(\frac{B_T}{B_M} - 1 \right) \tag{2.56}$$

Diese Gleichung illustriert, welchen Anteil \dot{Q}_A am übertragenen Wärmestrom hat: Am Anfang der Tropfenaufheizung dominiert \dot{Q}_A , weil B_M noch sehr klein und B_T maximal ist. Nach Erreichen des stationären Zustands ist dagegen $B_M = B_T = B$. Die Tropfentemperatur entspricht dann der Sättigungstemperatur an der Tropfenoberfläche, die sich nach der Aufheizphase eingestellt hat.

Für die Verdampfungskonstante K_V gilt nach [Polifke u. Kopitz, 2009]:

$$d^2 = d_0^2 - \underbrace{\left(\frac{8\lambda \ln(1 + B_M)}{C_p \rho} \right)}_{K_V} t \tag{2.57}$$

Wird in der Gleichung (2.46) $d = 0$ eingesetzt, erhält man die Zeit für die vollständige Tropfenverdampfung t :

$$t = \frac{d_0^2}{K_V} = \frac{d_0^2 C_p \rho}{8\lambda \ln(1 + B_M)} \quad (2.58)$$

Das reine Wasser besitzt einen höheren Verdampfungsdruck im Vergleich zum flüssigen Harnstoff und Guanidinium Formiat. Bei Mehrkomponenten-Systemen wie AdBlue, GuFo60 oder GuFo41/16 wird ein verlängerten Verdampfungsvorgang im Vergleich zu reinem Wasser erwartet. Es verdampft zuerst das Wasser und danach die Komponente mit dem höheren Verdampfungsdruck. In [Birkhold, 2007], [Birkhold u. a., 2006], [Grünwald, 2007], [Grünwald u. a., 2007] wurde die Verdampfung von AdBlue umfangreich untersucht und es wurde festgestellt, dass nach der vollständigen Wasserverdampfung der Harnstoff in flüssiger Form vorliegt. Ab einer Temperatur von 133°C wird Harnstoff in technisch relevanten Mengen verdampfen. Unter einer Tropfentemperatur von 133°C wird die Harnstoffverdunstung als vernachlässigbar gering betrachtet.

Die Stoffeigenschaften von GuFo und Harnstoff sind sehr ähnlich; daher wird ein vergleichbares Verdampfungsverhalten erwartet. Es existieren aber zwei Unterschiede hinsichtlich der Wasserkonzentration und der thermischen Stabilität. Die GuFo60-Lösung enthält 27,5% weniger Wasser im Vergleich zu AdBlue. Dies ist günstig für die schnelle Wasserverdampfung. Andererseits liegt der Siedepunkt der GuFo-Lösung bei 105°C und damit höher im Vergleich zu Adblue. Auf Grund dessen wird bei GuFo60 eine etwas verlängerte Verdunstungszeit erwartet.

Eine untergeordnete Rolle spielt noch die Kristallisation und die Krustenbildung bei der Harnstoffverdampfung [Grünwald, 2007]. Durch die Entstehung einer Feststoffkruste auf der Tropfenoberfläche wird der Verdampfungsvorgang beeinflusst. Der Einfluss der Kristallisation kann aber aufgrund der feinen Tropfen und der großen Temperaturgradienten vernachlässigt werden. Bei GuFo fehlen leider Literaturangaben über das Kristallisationsverhalten völlig. Daher wird im Verlauf der Arbeit die Tropfenverdampfung der wässrigen Phase ohne Berücksichtigung der Kristallisation betrachtet.

2.4.3 Kontakttemperatur

Die Kontakttemperatur tritt an den Stellen auf, an denen die Tropfen und der Katalysator miteinander in Berührung kommen. In Abbildung 2.13 ist die Ausbildung der Temperaturfelder über der Zeit nach dem Kontakt schematisch gezeigt.

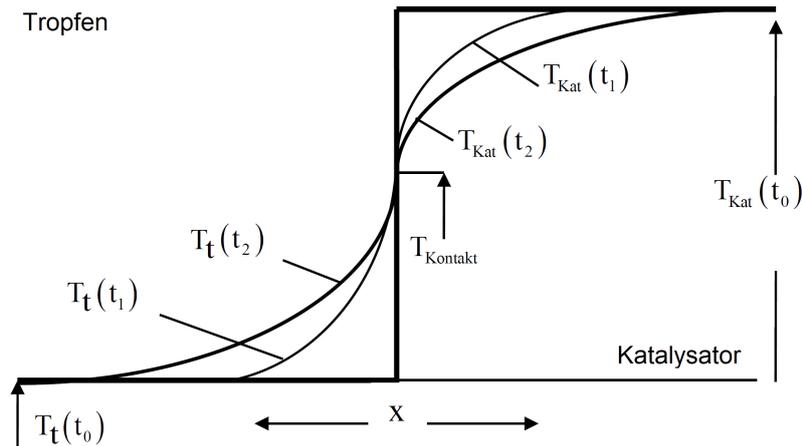


Abbildung 2.13: Kontakttemperatur zwischen Katalysator und Tropfen

Die katalytische Zersetzung ist stark von der Temperatur abhängig, weshalb eine genaue Berechnung der Kontakttemperatur von Bedeutung ist. Gemäß [Polifke u. Kopitz, 2009] lässt sich die Kontakttemperatur wie folgt berechnen:

$$\frac{T - T_{Kontakt}}{T_{t \leq 0} - T_{Kontakt}} = f(t, x) \quad (2.59)$$

$$\frac{T_{Kontakt} - T_{t(t \leq 0)}}{T_{Kat(t \leq 0)} - T_t} = \frac{b_{Kat}}{b_t} \neq f(t) \quad (2.60)$$

$$\frac{dT}{dt} - a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = f(x, t) \quad (2.61)$$

$$a = \frac{\lambda}{\rho c}; \quad b = \sqrt{\lambda \rho c} \quad (2.62)$$

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{4at}} \quad (2.63)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \eta} - 2\eta \frac{d^2 T}{d\eta^2} = f(\eta) \quad (2.64)$$

Die Kontakttemperatur wird von den Wärmeeindringtiefen b bestimmt, die Funktionen der Stoffeigenschaften sind. Nach dem Lösen der Differentialgleichung (2.64) bekommt man eine einfache lineare Gleichung (2.65). Die Kontakttemperatur kann so als Funktion der Temperaturen und der Wärmeeindringtiefekoeffizienten b von Katalysator und Tropfen beschrieben werden:

$$T_{Kontakt} = \frac{T_{Kat}b_{Kat} + T_t b_t}{b_{Kat} + b_t} \quad (2.65)$$

2.4.4 Globale Energiebilanz

Die Zersetzungsreaktionen im Ammoniak Generator sind temperaturabhängig und die genaue Berechnung des Energiehaushalts ist essentiell. Um eine sichere Funktion des Generators bei optimalen Zersetzungstemperaturen zu gewährleisten, muss die genaue Bestimmung der Wärmeverluste über die Wände unter Berücksichtigung der Enthalpie- und der Stoffströme berechnet werden (s. Abbildung 2.14).

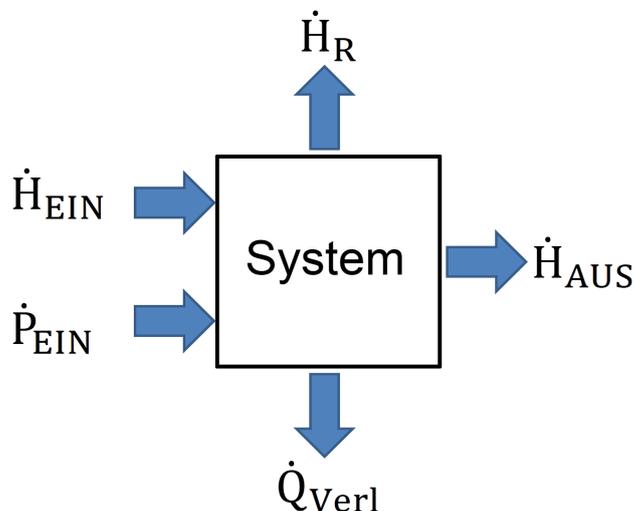


Abbildung 2.14: Wärmebilanz Ammoniak Generator

Als Hauptenthalpiequelle \dot{H}_{EIN} dient das Abgas, das vor dem Turbolader entnommen wird. Der Generator ist zusätzlich mit einem elektrisch beheizbarem Katalysator mit Leistung \dot{P}_{EIN} ausgestattet, falls die Abgasenthalpie bei Lastwechsel und/oder Kaltstart nicht ausreichend wäre. Die

Wärmeverluste über die Wände werden durch \dot{Q}_{Verl} beschrieben. Die notwendige Energie für die vollständige Verdampfung und Zersetzung des Reduktionsmittels ist als Zersetzungsenthalpie \dot{H}_R bekannt.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik liefert folgende Bilanz:

$$\dot{H}_{EIN} + \dot{P}_{EIN} = \dot{H}_{AUS} + \dot{Q}_{Verl} + \dot{H}_R \quad (2.66)$$

Der gesamte Enthalpiestrom \dot{H}_{EIN} setzt sich aus dem Enthalpiestrom des Abgases $\dot{H}_{Abgas-Turbolader}$ und der Zerstäubungsluft der Zweistoffdüse $\dot{H}_{Luft-Duese}$ zusammen. Durch die kalte Zerstäubungsluft wird der gesamte Enthalpiestrom am Eintritt geringfügig abgekühlt.

$$\dot{H}_{EIN} = \dot{H}_{Luft-Duese} + \dot{H}_{Abgas-Turbolader} \quad (2.67)$$

Der Enthalpiestrom wird ausschließlich über die Zersetzungsenthalpie \dot{H}_R für die Umwandlung des Reduktionsmittels (GuFo oder Harnstoff) zu NH_3 und CO_2 abgekühlt, wobei eine minimale Zersetzungstemperatur nicht unterschritten werden darf. Das System verliert durch die Wände und die Isolierung Energie. Diese Wärmeverluste müssen auch betrachtet werden.

2.4.4.1 Wärmeverluste

Die Wärmeverluste durch die Wände des Generators und die Isolierung müssen berücksichtigt werden. Die Wärmeverluste \dot{Q}_{Verl} können durch die Péclet-Gleichung für Reihenschaltung der Widerstände gemäß Abbildung 2.15 dargestellt werden.

2.4.4.2 Wärmeverluste \dot{Q}_{Verl} durch die Wand des Generators

Unter die Berücksichtigung des Wärmedurchgangskoeffizienten k , der Oberfläche des Reaktors $F = \pi L d_a$ und der Temperaturdifferenz $T_i - T_a$ kann der Wärmeverluststrom \dot{Q}_{Verl} wie folgt berechnet werden.

$$\dot{Q}_{Verl} = k \pi L d_a (T_i - T_a) \quad (2.68)$$

Bei einem Wärmefluss von innen nach außen gilt folgende Beziehung:

$$\frac{1}{k} = \frac{d_a}{d_i \alpha_i} + \frac{d_a}{2\lambda} \ln \frac{d_a}{d_i} + \frac{1}{\alpha_a} \quad (2.69)$$

Für die Nußeltzahl gelten in der Auslegung des NH_3 -Generators entsprechenden Bereich von $Re < 2300$ und $d/L > 0,1$ die folgenden Beziehungen [Herr, 2004]:

$$Nu = 0,664 \sqrt{Re \frac{d_i}{L}} \sqrt[3]{Pr} \quad (2.72)$$

Die Reynoldszahl wird mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$Re = \frac{4\dot{m}}{\pi \rho u d} \quad (2.73)$$

Prandtlzahl ist wie folgt definiert:

$$Pr = \frac{\eta C_p}{\lambda} \quad (2.74)$$

2.4.4.4 Wärmeübertragungskoeffizient α_a auf der Außenseite

Vereinfachend wird nur der Wärmeübergang durch freie Konvektion auf der Außenseite der Rohrwand berücksichtigt. Da in diesem Temperaturbereich die Wärmeverluste durch die Strahlung sehr gering sind, können diese vernachlässigt werden. Für ein senkrecht stehendes Rohr, welches sich in ruhender Umgebungsluft befindet, kann die Nußeltzahl wie folgt berechnet werden [Herr, 2004]:

$$Nu = \left(0,825 + 0,378(Ra f_1(Pr))^{\frac{1}{6}}\right)^2 + 0,97 \frac{L}{d_a} \quad (2.75)$$

$$f_1(Pr) = \left[1 + \left(\frac{0,492}{Pr}\right)^{\frac{9}{16}}\right]^{-\frac{16}{9}} \quad (2.76)$$

Darin taucht die Rayleighzahl Ra auf, mit welcher sich die vorhandene Strömung hinsichtlich Turbulenz einordnen lässt:

$$Ra = Gr Pr \quad (2.77)$$

Befindet sich die Rayleighzahl Ra im Bereich $10^{-4} < Ra < 10^9$, handelt es sich um eine laminare Strömung. Die Rayleighzahl wird über die Graßhofzahl Gr berechnet:

$$Gr = \frac{g \beta L^3 (T_w - T_a)}{\nu^2} \quad (2.78)$$

$$\beta = \frac{1}{T_a - 273,15} \quad (2.79)$$

Durch Umstellung der Definitionsgleichung für die Nußeltzahl kann schlussendlich der äußere Wärmeübergangskoeffizient α_a berechnet werden:

$$\alpha_a = \frac{Nu\lambda}{L} \quad (2.80)$$

Wird die äußere Oberfläche mit einem Isolationsmaterial versehen, muss die Wärmeleitfähigkeit und die Dicke des Isolationsmaterials in Gleichung (2.70) berücksichtigt werden.

3 Prüfstände für den Test von Ammoniak Generatoren und deren Komponenten

Für die Entwicklung und Erprobung von Ammoniak Generatorkonzepten wurden ein Heißgasprüfstand und ein Düsenprüfstand aufgebaut. Damit konnten alle Komponenten wie Düsen und Katalysator, die Zersetzungsleistung und allgemein neue Konzepte getestet und validiert werden, bevor Messungen mit realem Abgas am Motorenprüfstand durchgeführt werden.

3.1 Heißgasprüfstand

3.1.1 Aufbau des Prüfstandes

Der Prüfstand lässt sich in vier Funktionsbereiche aufteilen:

⇒ Luftbeheizung

Die Aufgabe des Funktionsbereichs "Luftbeheizung" ist die Bereitstellung eines gewünschten kontinuierlichen Enthalpiestroms mit bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt, welcher der Zusammensetzung der motorischen Abgase entspricht. Es wird Druckluft vom Netz entnommen und zuerst durch einen Öl- und Wasser-Absorptionstrockner der Fa. Zander (Typ KA-MT) gereinigt. Danach folgt ein Massendurchflussregler der Fa. Bronkhorst (Typ EL-Flow), der mit 4 *bar* beaufschlagt wird. Die gewünschte Luftmenge durchströmt hierauf einen umgebauten Lufterhitzer der Fa. Leister (Typ 10000S) und wird dabei erwärmt. Die max. Heizleistung beträgt 10KW. Der Lufterhitzer ist mit einem Temperatursensor der Fa. Omega (TypK Model HQ) ausgestattet, der bei einer Überschreitung der Höchsttemperatur die Abschaltung des Gerätes vornimmt. Das Gerät ist mit zwei weiteren Temperatursensoren ausgerüstet, welche die Luftaustrittstemperatur regeln. Die Stromversorgung wird über Transformatoren und eine Regeleinheit realisiert.

Die notwendige Luftfeuchtigkeit wird durch Wasserzugabe konditioniert. Mittels einer Dosierpumpe der Fa. KNF (Typ FEM 1.02/1.09) wird destilliertes Wasser aus einem Reservoir zum Lufterhitzergehäuse transportiert. Die Menge wird durch eine elektronische Waage der Fa. Kern /Typ PCB/ kontrolliert. Das Wasser wird durch eine Düse in das heiße Lufterhitzergehäuse kurz vor dem Austritt des Lufterhitzers gespritzt. Die Austrittstemperatur des Luftstroms wird schließlich mittels eines Temperatursensors der Fa. Omega (Typ K Model HQ) ermittelt und mit dem Sollwert verglichen. Bei Abweichungen vom Sollwert erfolgt eine Nachregelung der Heizleistung.

⇒ Dosiereinheit

Im Funktionsbereich „Dosiereinheit“ wird der Ammoniak Generator mit dem Reduktionsmittel versorgt. Durch einen Massendurchflussregler (Typ EL-Flow) wird die Zweistoffdüse mit Luft versorgt. Dieser liefert einen konstanten Zerstäubungsluftmassenstrom von bis zu 20 Nl/min bei max. 2 bar garantiert. Für die Versorgung der Düse mit Reduktionsmittel wird keine zusätzliche Pumpe benötigt. Das GuFo-Reservoir steht unter einem Überdruck von 4 bar und das nachgeschaltete, über Pulsweitenmodulation (PWM) angesteuerte Harnstoff Dosierventil Denoxtronik 2 (Typ Dosiermodul DNOX PC/LD) der Fa. Bosch regelt den GuFo-Massenstrom zum Generator. Der Verbrauch an eingesetzter Lösung wird durch eine Waage der Fa. Kern (Typ PCB) kontrolliert. Die Dosiereinheit wird detailliert im Kapitel 4.2.2.1 beschrieben.

⇒ Ammoniak Generator und Zweistoffdüse

Im Funktionsbereich „Ammoniak Generator und Zweistoffdüse“ werden das Reduktionsmittel, die Zerstäubungsluft für die Zweistoffdüse und die befeuchtete Luft vom Lufterhitzer zusammengeführt. Alle drei Stoffströme werden in die Verdampfungszone des NH_3 -Generators geleitet. In der Verdampfungszone muss das Wasser der Vorläufersubstanzlösung komplett verdampfen. Danach strömt das Gemisch von Luft und Reduktionsmittel zur Frontfläche des Katalysators. Das Gemisch durchströmt zuerst den elektrisch beheizbaren Katalysator der Fa. Emitec (Typ EmiCat) und daraufhin einen Metallträger-Katalysator. Die Heizleistung beträgt ca. 1.5 KW und wird durch eine Batterie mit Steuereinheit geregelt. Alle Metallträger sind mit Hydrolyse-Beschichtung versehen. Um die Temperaturen im Generator überwachen zu können, sind sowohl vor und nach dem elektrisch

beheizbaren Katalysator, als auch am Generatorausgang Temperatursensoren der Fa. Omega (TypK Model HQ) installiert. Die Konstruktion und die Funktionsweise des Generators werden in Kapitel 4 detailliert erläutert.

⇒ Messeinheit

Nach dem Generatorausgang gelangt das Luftgemisch in den Funktionsbereich "Messeinheit". Es wird ein Teil der im Generator erzeugten Zersetzungsprodukte angesaugt. Der abgezweigte Strom gelangt zu einer Verdünnungseinheit der Fa. Palas (Typ KHG 2010), welche mit Luft von 2,5 bar Überdruck (Druckminderer an der Verdünnungseinheit) beaufschlagt wird. Die Verdünnungsluft und die gesamte Verdünnungseinheit wird elektrisch beheizt (150°C), um mögliche Kondensation und/oder Ablagerungen zu verhindern. Das Gerät kommt normalerweise bei der Verdünnung von Aerosolen zum Einsatz, welche deutlich schwerer als reine Gase zu verdünnen sind. Der Verdünnungsgrad von 1:10 wurde mit Prüfgasen (NH_3 , CO_2 und CO) verifiziert. Die Verdünnung ist notwendig, um das IR-Spektrometer (FT-IR) vor zu hohen Konzentrationen zu schützen.

Im Anschluss an die Verdünnungseinheit kommt ein 3-Wege-Ventil zum Einsatz, um die nachgeschaltete Gas-Zelle des IR-Spektrometers zwischen den Messreihen mit Stickstoff spülen zu können. Das FT-IR-Spektrometer der Fa. Thermo Fischer ermöglicht es, mehr als zehn Spezies gleichzeitig zu detektieren. Nach dem FT-IR-Spektrometer kommen ein Durchflussregler der Fa. Bronkhorst, ein Pulsationsdämpfer und eine Vakuumpumpe der Fa. KNF (Typ N 0100 ST.26) zum Einsatz. Der Durchflussregler ist mit einem Drucksensor der Fa. Kistler verbunden, der den Druck innerhalb der FT-IR-Gaszelle misst. Die Gaszelle des FT-IR wird bei einem bestimmten Druck kalibriert und für die korrekte Messung muss im Spektrometer der Zelle immer dieser Druck (687 mbar) herrschen. Nach der Vakuumpumpe wird der Luftstrom ebenfalls der Abluft zugeführt.

3.1.2 Messdatenaufzeichnung und Prüfstandssteuerung

Für die Steuerung des Prüfstands wird die Software LabView 8.5 verwendet. Die Steuerung der Dosierpumpen, Heizregler und Temperaturerfassung erfolgt im Normalfall ebenfalls durch LabView, aber einige Komponenten können auch manuell gesteuert werden. Als Schnittstelle zwischen den Sen-

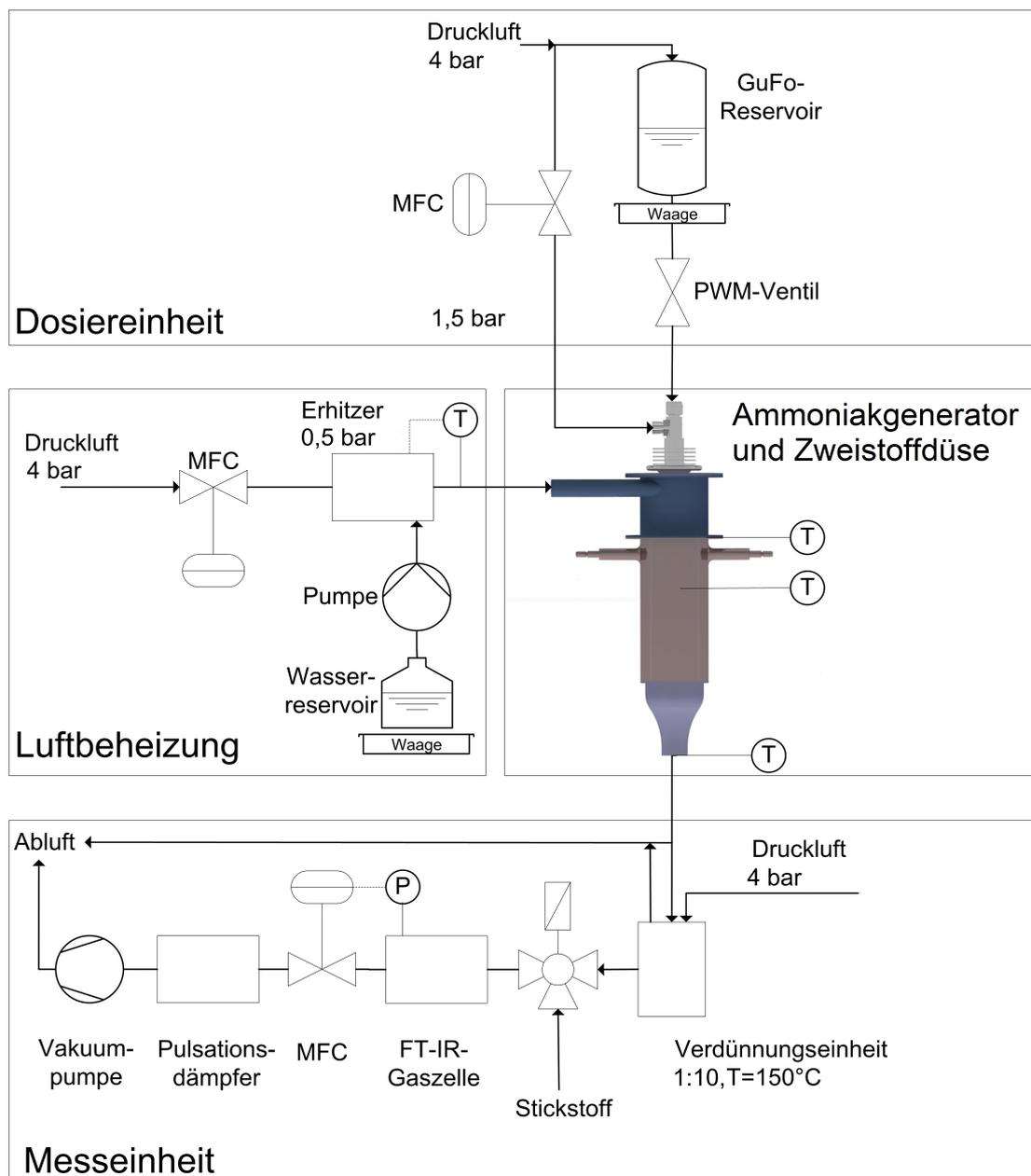


Abbildung 3.1: Heißgasprüfstand für Ammoniak Generatoren

soren und der Software LabView 8.5 kam der I/O-Anschlussblock für Datenerfassungsgeräte „NI SCB-68“ der Firma National Instruments zum Einsatz. Der Reduktionsmittelverbrauch wurde mit einer elektronischen Waage aufgenommen und durch LabView gespeichert. Die Einstellung des Dosierventils für die Reduktionsmittellösung wird durch einen von LabView angesteuerten Pulsweiten Modulator Generator übernommen. Die Heizleistung des elektrisch beheizbaren Katalysator wurde manuell eingestellt, da der

Aufwand für die automatische Steuerung der hohen Ströme als zu hoch erschien.

3.2 Düsenprüfstand

Für eine ganze Reihe unterschiedlicher Dosiersysteme wurde die Zerstäubung der verwendeten Reduktionsmittellösungen untersucht, um die funktionsrelevanten Daten wie Spraywinkel, Kegel und Tropfengröße zu ermitteln. Da die Reduktionsmittelaufbereitung für die störungsfreie Funktion des Generators von entscheidender Bedeutung ist, musste in diesem Zusammenhang ein Düsenprüfstand (s. Abbildung 3.2) beschafft werden.

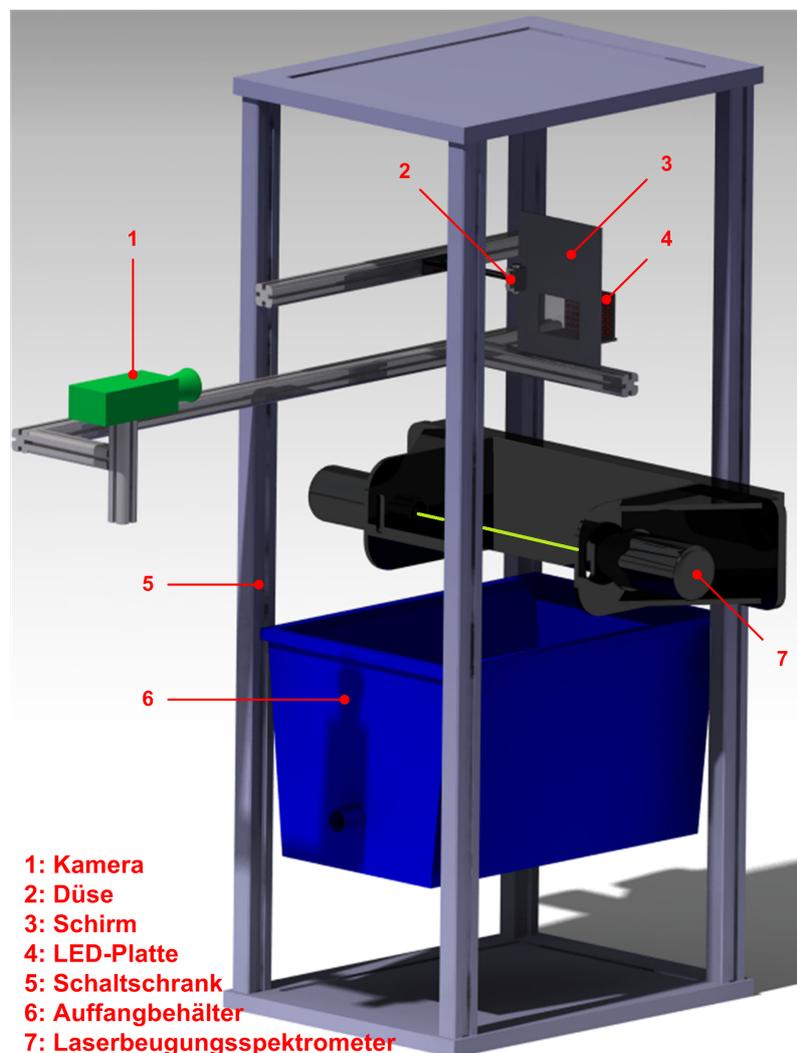


Abbildung 3.2: Düsenprüfstand

Zur Untersuchung des Sprayverhaltens der Zweistoffdüsen wurde eine Kamera vom Typ Flashcam der Fa. PCO Computer Optics GmbH mit schwarzweiß-CCD-Sensor und elektronischem Kurzzeitverschluss verwendet. Wichtig sind die Belichtungszeiten für die Aufnahmen der Tropfen: Die verwendete Kamera ermöglicht Belichtungszeiten von 0,001 bis 1 *ms*. Die Kamera ist mit einem Objektiv mit variabler Brennweite von 12,5 bis 75 *mm* ausgerüstet. Über eine Schnittstelle vom Typ RS232 wurde die Kamera mit einem PC verbunden und mit Hilfe der vom Hersteller zur Verfügung gestellten Software wurden die Daten ausgelesen.

Zur Ermittlung der Tropfengrößenverteilungen wurde die Laserbeugungsspektrometrie verwendet. Hierfür wurde ein Gerät der Modellreihe Insitec Spray der Fa. Malvern verwendet. Es arbeitet mit einem Helium-Neon-Laser mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ und kann Partikel im Bereich von 0.1 μm bis 2000 μm registrieren. Der Durchmesser des Laserstrahls beträgt ca. 10 *mm* und die Partikelgröße wird bei allen Düsen 50*mm* nach dem Austritt aus der Düsenöffnung gemessen. Durch die Auswertungssoftware „Real-Time-Sizer“ können aus dem gemessenen Signal das Tropfenkollektiv und die charakteristischen Tropfengrößenverteilung (d_{32}, d_{10}, d_{90}) bestimmt werden.

3.3 Messmethoden und Messtechnik

Im folgenden Abschnitt werden die an den beiden Prüfständen eingesetzten optischen bzw. spektroskopischen Messverfahren eingeführt.

- Die Gaszusammensetzung und die Umsatzraten der verschiedenen Ammoniakvorläufersubstanzen wurden mittels eines FT-IR-Spektrometers ermittelt.
- Qualität der Zerstäubung der Reduktionsmittellösungen erfolgte mit der Laserbeugungsspektrometrie zur Ermittlung der Tropfengrößenverteilung und der Schattentechnik zur Analyse von Sprayausbreitung und Spraybild.

3.3.1 Fourier-Transform-Infrarotspektrometer

Die Konzentration der Gaskomponente wird mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Thermo Fischer, Modell „Nexus“ analysiert. In den letzten Jahren hat sich die Verwendung von FT-IR-Messgeräten als Stand der Technik bei der Abgasmesstechnik etabliert. Der Vorteil dieser Messtechnik gegenüber anderen Messgeräten liegt in der Möglichkeit, gleichzeitig die Konzentration von mehreren Komponenten zu erfassen. Die Infrarot-Spektroskopie beruht im Allgemeinen darauf, dass Moleküle durch Infrarotstrahlung zu Schwingungen angeregt werden können [Gremich u. Günzler, 2003]. Die Besonderheit der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie besteht nun darin, dass die Probe nicht, wie bei der gewöhnlichen IR-Spektroskopie, nacheinander von Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge durchstrahlt wird, sondern dass eine IR-Lichtquelle mit einem breiten Wellenlängenspektrum benutzt wird. Die Wellenlängenselektion erfolgt seriell durch einen beweglichen Spiegel in einem Michelson-Interferometer, welches das Spektrum über die Fourier-Transformation des gemessenen Interferogramms berechnet.

Die Gasprobe wird von einer Vakuumpumpe (180 l/h) angesaugt, welche nach dem FT-IR platziert ist. Um die FT-IR-Gaszelle vor Verschmutzung zu schützen, passiert die Gasprobe zuerst durch einen Edelstahlfilter (Fa. Swagelok) mit 10 μm Porengröße. Die Gaszelle verfügt über vergoldete Spiegel mit einer optischen Länge von 2 Metern und 240 ml Volumen. Die Verweilzeit in der Gaszelle beträgt 5 sec. Die Gaszelle ist mit ZnSe-Fenstern ausgerüstet, welche im Gegensatz zu KBr gegen Wasser und Säureabgase resistent sind. Der MCT-Detektor erfasst die IR-Strahlung nach der Gaszelle. Der Detektor besteht aus einer Mischung von Quecksilber-Cadmium-Tellurium und wird durch flüssigen Stickstoff gekühlt.

Nachteil des FT-IR-Messgerätes ist die aufwändige Kalibrierung durch Prüfgase. Die Kalibrierung im in Tabelle 3.1 angegebenen Bereich wurde mit Unterstützung des Paul-Scherrer-Instituts [Peitz, 2012] durchgeführt. Die beiden Messgeräte am Paul-Scherrer-Instituts und am Lehrstuhl für Thermodynamik verfügen über identische Gaszellen, ZnSe Fenster und MCT Detektoren. Das Messgerät des PSI vom Typ Antaris IGS ist damit vergleichbar mit dem Typ Nexus. Nexus ist ein etwas älteres Messgerät, aber der Unterschied liegt laut Hersteller nur bei der Software. Vom PSI wurde

ein sehr genauer Messalgorithmus mit Quantpad (Version 6.1) entwickelt und in Omnic (Version 8.0) implementiert.

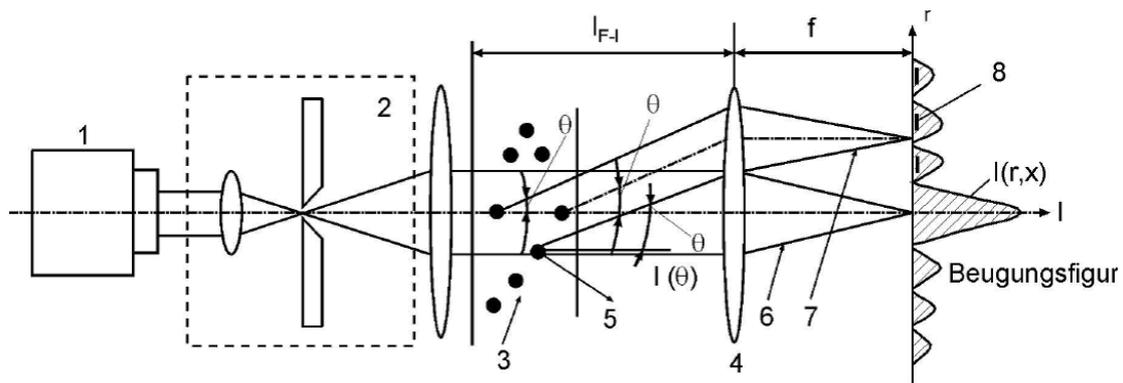
Tabelle 3.1: Kalibration des FT-IR-Spektrometers [Peitz, 2012]

	Detektionslimit [<i>ppm</i>]	Messtoleranz [<i>ppm</i>]	Messbereich [<i>ppm</i>]
<i>CO</i>	0,4	1,2	40-1600
<i>CO₂</i>	0,9	2,6	63-2500
<i>NO</i>	1,1	3,8	25-1000
<i>NO₂</i>	0,2	0,8	16-1000
<i>N₂O</i>	0,1	0,5	10-200
<i>NH₃</i>	1,3	2,2	40-6300
<i>H₂O</i>	241	796	400-160000
<i>HNO₂</i>	0,2	0,9	300
<i>HNCO</i>	0,1	0,2	10-800
<i>CHOOH</i>	0,1	0,4	100-2000
<i>HCN</i>	0,5	1,8	50-400
<i>CHOH</i>	0,8	2,5	120
<i>CH₂NO</i>	1,8	4,9	35

3.3.2 Laserbeugungsspektrometrie

Die durch die untersuchten Düsen erzeugten Tropfengrößen liegen in dem Bereich, in dem die Laserbeugung eingesetzt werden kann. Es wird die Intensität des gestreuten Lichts eines Laserstrahls gemessen, der eine dispergierte Partikelprobe durchdringt. Anhand dieser Daten wird dann die Größe der Partikel aus dem erzeugten Beugungsmuster berechnet.

Abbildung 3.3 zeigt die schematische Darstellung der Laserbeugungsspektrometrie. Durch einen He-Ne-Laser (1) wird ein monochromatischer Lichtstrahl erzeugt. Dieser wird aufgeweitet und parallel gerichtet (2), bevor er das Tropfenspray (3) durchkreuzt. Der Lichtstrahl wird durch die Tropfen unterschiedlicher Größe unterschiedlich stark gebeugt und es entsteht ein bestimmtes Beugungsmuster. Über die Fourier-Linse (4) wird das integrale Beugungsbild des gesamten Tropfenkollektivs vom Detektor (8) aufgezeich-



- 1 Laser
- 2 Strahlaufweitungseinheit
- 3 Teilchenensemble
- 4 Fourier Linse
- 5 Streulicht, welches nicht von der Fourier-Linse aufgefangen wird
- 6 Direkter Strahl
- 7 Streustrahl
- 8 Ringdetektor

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Laserbeugungsspektrometrie [Wozniak, 2003]

net. Die Methode liefert somit stets die Größenverteilung aller im Laserstrahl befindlichen Tropfen. Lokale Messungen sind nicht möglich.

3.3.3 Schattentechnik

Die Schattentechnik ist eine einfache Technik zur optischen Erfassung von Tropfensprays [Ofner, 2001].

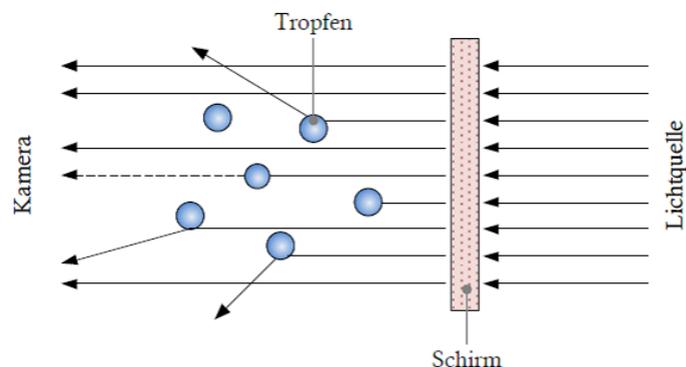


Abbildung 3.4: Prinzip der Schattentechnik für die Analyse von Sprays

Bei der Schattentechnik wird das Tropfenkollektiv durchleuchtet und im Gegenlicht betrachtet. Die auf das Spray treffenden Lichtstrahlen werden teilweise reflektiert und absorbiert), wodurch hinter den Tropfen ein Schattenbild entsteht. Mittels Kameraaufnahmen können das Spraybild und die Tropfenverteilung analysiert werden. Abbildung 3.4 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Messtechnik. Ein Raster aus 100 weißen LEDs (Durchmesser 5 *mm*; Helligkeit: 14000 – 25000 *mcd*), befestigt hinter einem lichtdurchlässigen Schirm, sorgt für eine gleichmäßige Lichtverteilung. Durch den milchigen Schirm wird das Licht vollständig homogenisiert.

4 Ergebnisse und Diskussionen

Nachfolgend wird auf die experimentelle Entwicklung des Ammoniakgenerators eingegangen. Die Ergebnisse wurden teilweise schon in [Toshev u. a., 2010a], [Toshev u. a., 2010b], [Gerhart u. a., 2011b], [Gerhart u. a., 2010], [Peitz u. a., 2011], [Wachtmeister u. a., 2012], [Heubuch u. a., 2012b], [Heubuch u. a., 2012a], [Gerhart u. a., 2011a], [Gerhart u. a., 2012a] präsentiert.

4.1 Randbedingungen

4.1.1 Motorische Randbedingungen

Die Eckdaten für die Auslegung des Ammoniakgenerators ergeben sich durch den am LVK vorhandenen Versuchsmotor. Es wurde festgelegt, dass der Ammoniakgenerator im Stationärbetrieb für folgende Betriebspunkte ausreichend Ammoniak erzeugen soll:

- BMW M57 Tü2 (170 KW) [Brüne u. a., 2009], [Matters u. a., 2004]
- Emissionen EU 4
- Abgastemperatur im AGR-Bereich von $412\text{-}594^{\circ}\text{C}$ vor dem Abgasturbolader
- Drehzahlbereich von 1000 bis 2500 min^{-1}
- Maximale Leistung von 50 kW im Bereich mit AGR
- Rohemissionen des Motors im Bereich von $0,7\text{ g}$ bis 2 g NOx/kWh

Eine Auslegung auf die Emissionen bei maximalem Mitteldruck außerhalb des AGR-Bereichs würde einen wesentlich leistungsfähigeren Generator erfordern. Dieses Ziel wird nicht verfolgt, weil derart hohe Lasten außerhalb der derzeitigen Testzyklen liegen und bei üblichem Nutzerverhalten selten auftreten. Daraus ergibt sich der Reduktionsmittelverbrauch im AGR-Bereich:

- GuFo 60 und GuFo 41/16 oder GuFo 38/15: Max. ca.160 g/h
- GuFo45: Max. ca. 200 g/h
- AdBlue: Max. ca. 250 g/h

Bei der Analyse der Fahrzyklen NEFZ und FTP75 im AGR-Bereich Abbildung 4.1 wurde festgestellt, dass der NH_3 -Generator nur maximal 35 g/h bei 83%, 50 g/h bei 93% und 80 g/h bei 95% der Betriebspunkte GuFo60 zersetzen muss. Das bedeutet, dass der Reaktor die oben genannten, maximalen Mengen an Reduktionsmittel nur während etwa 7% des Testzyklus liefern muss.

Bei den Versuchen am Paul Scherrer Institut konnten folgende Parameter für die optimale Zersetzung von GuFo identifiziert werden:

- Zersetzungstemperatur:
 - Mindestens 260°C mit TiO_2 Katalysator
 - Mindestens 250°C mit TiO_2 Katalysator mit 1,5% Au-Dotierung
- Raumgeschwindigkeit: $< 20.000 h^{-1}$
- Die Luftfeuchtigkeit: $> 5\%$ Wasser für die Hydrolyse

Bei der klassischen TiO_2 -Hydrolyse-Beschichtung wurde festgestellt, dass unerwünschte Nebenprodukte wie Kohlenmonoxid, Blausäure, Formamid und Ameisensäure in geringen Konzentrationen auftreten. Durch die Dotierung des Katalysators mit 1,5% Au können die Entstehung dieser Nebenprodukte fast vollständig verhindert und die Temperatur für die Gasphasenreaktionen etwas reduziert werden.

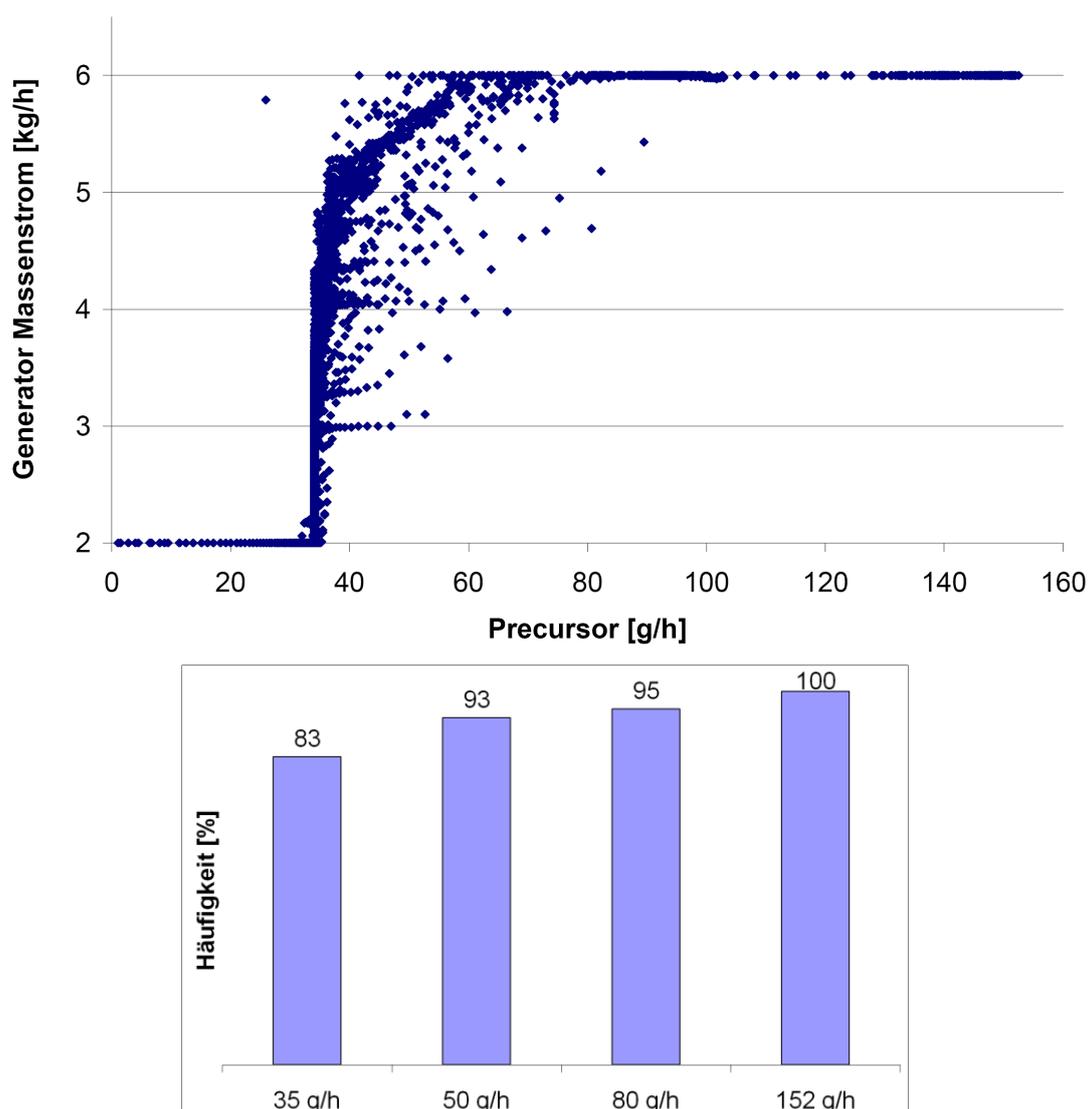


Abbildung 4.1: Abgasmassenstrom (oben) und Häufigkeit der prozentualen Belastung des NH_3 -Generators mit GuFo60-Massenstrom (unten)

4.2 Komponentenauswahl

4.2.1 Katalysator

Im Rahmen einer Vorstudie wurden verschiedene Katalysator-trägervarianten wie Pellets, Schüttung, Keramik, Metallschaum und Metallträger getestet (s. Abbildung 4.2). Ein wichtiges Kriterium ist bei der Trägersauswahl die Möglichkeit zur Verwendung einer elektrischen Heizung, weshalb Metallträger favorisiert wurden. Diese bieten einerseits

eine hohe Zelldichte in Kombination mit hoher radialer Wärmeleitung und andererseits die Möglichkeit der Temperaturanhebung durch die Verwendung einer elektrischen Widerstandsheizung.

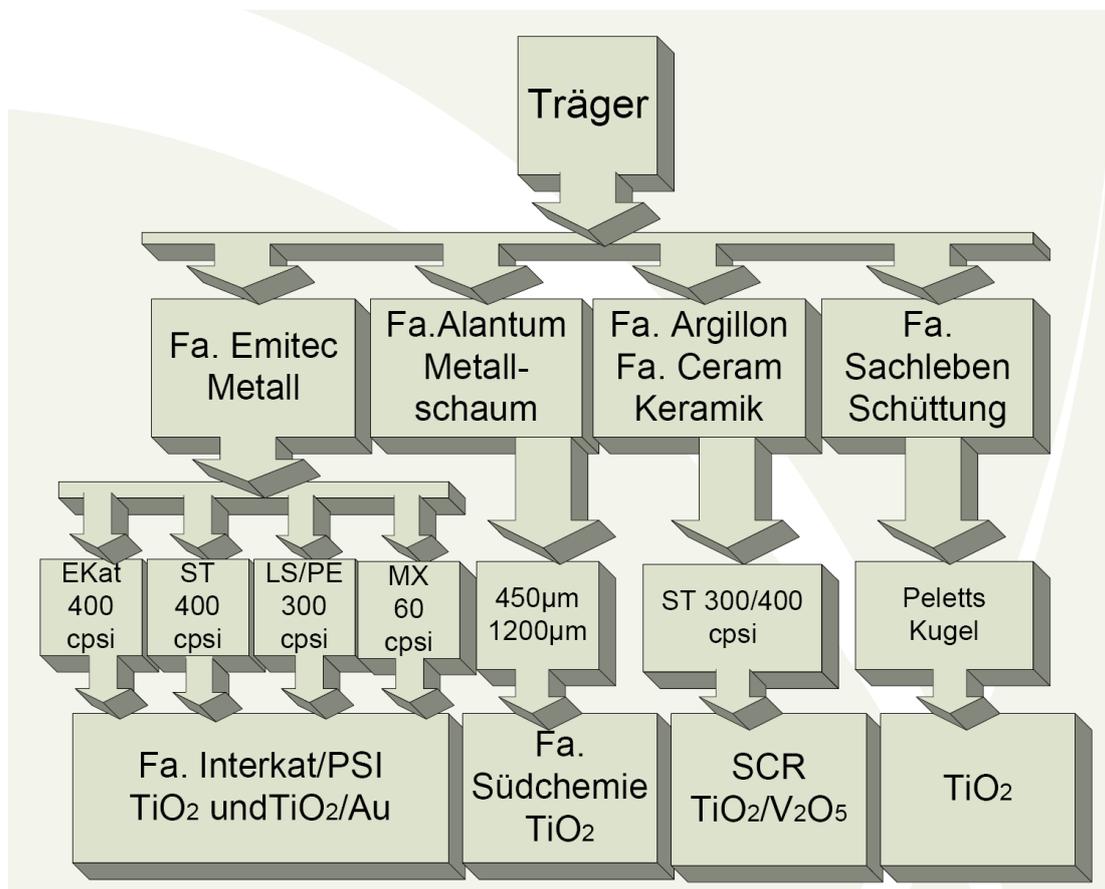
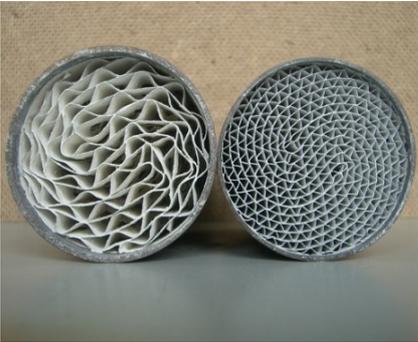


Abbildung 4.2: Auswahlmatrix von H-Kat Katalysatoren

Die ersten Versuche mit reinen Metallträgern ergaben bei der Reduktionsmitteleindüsung eine unerwünschte Unterkühlung der Frontfläche und des stromauf gelegenen Endes des Katalysators. Diese Unterkühlung entsteht aufgrund des Phasenübergangs und der Zersetzungsenthalpie des Reduktionsmittels und führt bei hohen Massenströmen und niedrigen Enthalpieströmen zur unvollständigen Zersetzung. Das Problem mit der Unterkühlung besteht bei höheren Precursor-Massenströmen und Abgastemperaturen von $< 350^{\circ}\text{C}$. Als erfolgreiche Lösung des Problems wurde der elektrisch beheizbare Katalysator (E-Kat) gefunden (s. Tab.4-1). Hierdurch ist es möglich, die Frontflächentemperatur nach Wunsch zu steuern und die Unterkühlungsprobleme vollständig zu beseitigen.

Die elektrische Heizung ist nur bei Kaltstart und bei sehr geringen Abgastemperaturen vor dem Turbolader notwendig. Die Leistungsbilanzen in Kapitel 4.4 zeigen, dass bei Abgastemperaturen von mehr als 400°C im stationären Fall die zusätzliche Heizung nicht notwendig ist.

Tabelle 4.1: Katalysatorauswahl. E-Kat und Mischer

	E-Kat (EmiCat), ST-Struktur	Mischer LS/PE
TiO_2		
Au/TiO_2		

Letztlich hat sich die Kombination von E-Kat mit LS/PE Mischer als die effizienteste Anordnung für den Katalysator erwiesen. Die Träger mit Au/TiO_2 -Beschichtung unterscheiden sich durch die Färbung (lila) im Vergleich zur weißen TiO_2 -Beschichtung optisch deutlich vom TiO_2 -Katalysator. Auf die Metallträger von der Fa. Emitec wurden von der Fa. Interkat übliche H-Kat Beschichtungen mit ca. 100 g/l TiO_2 (Anatas) aufgetragen. Für den Funktionstest des NH_3 -Generators mit $1,5\%$ - Au/TiO_2 wurden diese Katalysatoren am Paul-Scherrer-Institut mit Au nachbeschichtet.

4.2.2 Zerstäubung

Auf der Suche nach einer passenden Zerstäubungseinheit wurden zahlreiche konventionelle AdBlue-Düsen (s. Abbildung 4.3) getestet. Da sich wässrige Lösungen von GuFo und AdBlue und reines Wasser im physikalischen Verhalten ähneln, können die Versuche mit Wasser auf GuFo übertragen werden. Grundsätzlich ist sowohl der Einsatz von Einstoff- als auch Zweistoffdüsen möglich.

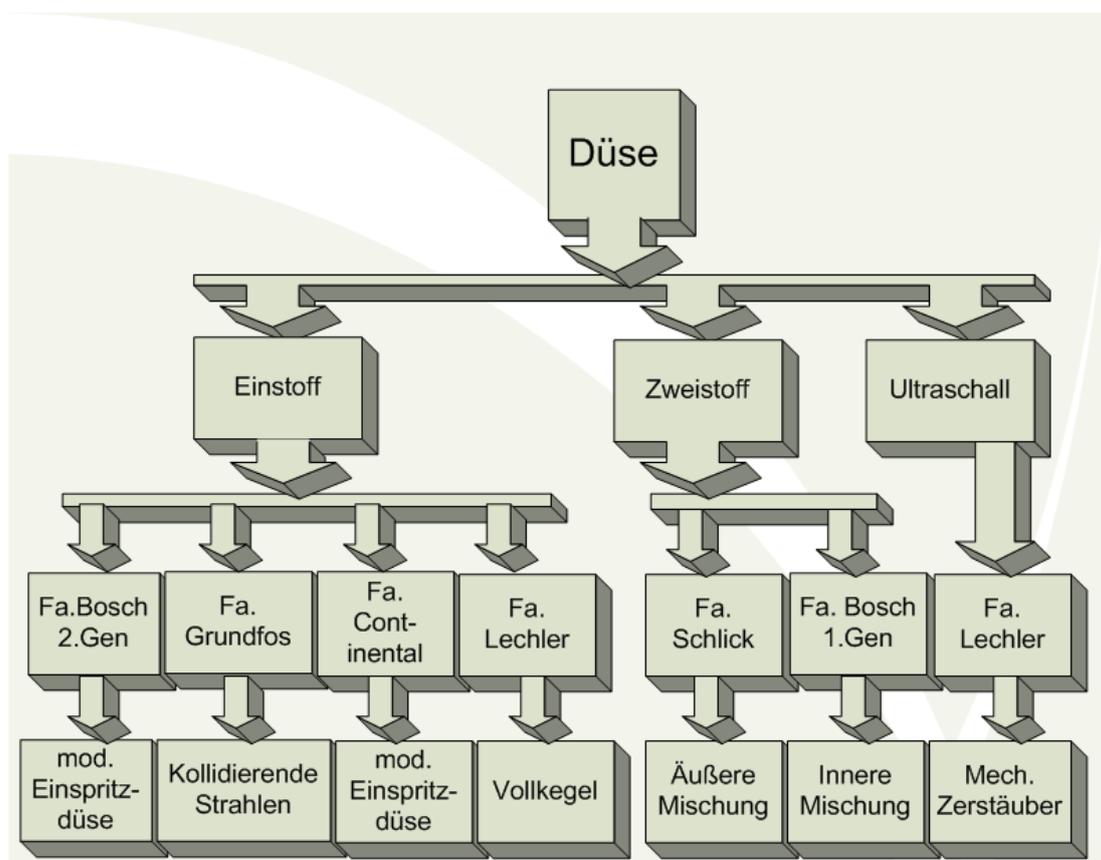


Abbildung 4.3: Auswahlmatrix Zerstäubungseinheit

Einstoffdüsen finden in der Automobilindustrie bei der Kraftstoffdosierung Verwendung, woraus die hohe Akzeptanz solcher Systeme resultiert. Ein wichtiger Systemvorteil ist, dass zur Zerstäubung keine Pressluft benötigt wird. Ein Nachteil ist aber der zur Erzeugung feiner Tropfen benötigte hohe Druck. Bisher bekannte AdBlue-Systeme werden mit deutlich geringeren Druckniveaus ($< 10 \text{ bar}$) als bei der Kraftstoffzerstäubung üblich betrieben. Die erzeugten Sprays sind entsprechend grob, besitzen eine ausgeprägte Eigendynamik und sind in SCR-Systemen deshalb schwer zu beherrschen.

In einer Messkampagne mit einem Prototyp des NH_3 -Generators wurde eine Einstoffdüse der Fa. Continental getestet. Die Zerstäubung mit AdBlue war erfolgreich, aber bei der Zerstäubung mit GuFo60 wurde eine Verstopfungsneigung der Düsen Spitze beobachtet. Weitere Informationen hierzu sind im Abschnitt 4.3.2.3 zu finden. Wegen der groben Zerstäubung ($d_{32} > 50\mu m$), der schlechten Sprayqualität und der beobachteten Verstopfungsanfälligkeit mit GuFo wurden Einstoffdüsen systeme letztlich als ungeeignet für den Generator eingestuft.

Zweistoffdüsen. Es wurde entschieden, im Ammoniakgenerator Zweistoffdüsen einzusetzen. Zweistoffdüsen sind Stand der Technik bei Harnstoff-SCR-Anlagen im Kraftwerksbereich. Zweistoffdüsen haben in der Vergangenheit deutliche Vorteile im Vergleich zu Einstoffdüsen gezeigt. Diese Systeme bieten eine hohe Flexibilität hinsichtlich der Zerstäubungsgüte und bei ausreichendem Druck ($< 4\text{ bar}$) des Treibgases lässt sich eine wesentlich feinere Zerstäubung erreichen als mit den bei SCR-Verfahren häufig eingesetzten Einstoffdüsen. Zweistoffdüsen gestatten eine feine Zerstäubung ($d_{32} < 20\mu m$), eine einfachere Ausführung und bieten eine hohe Betriebssicherheit. Die feinere Zerstäubung ist ein wichtiger Parameter für die Optimierung des Reaktors, da die Tropfenverdampfung bzw. die Zersetzung des Reduktionsmittels beschleunigt wird. Ein wesentlicher Nachteil von Zweistoffdüsen liegt in der Notwendigkeit von Dosierpumpe und Pressluft.

4.2.2.1 Vereinfachungspotential von Zweistoffdüsen auf Systemebene

Der Hauptsystemnachteil von Zweistoffdüsen, die Verwendung sowohl von Pressluft als auch die Notwendigkeit einer Dosierpumpe für die Zerstäubung, wurde durch die Modifizierung einer marktüblichen Düse (Fa. Schlick 970, Bohrung $0,3\text{ mm}$) beseitigt. Für die Zerstäubung und Dosierung wird nur noch Pressluft benötigt. Die Dosierung erfolgt über ein handelsübliches, mittels Pulsweitenmodulation getaktetes Ventil (Bosch Denoxtronik 2.0).

Abbildung 4.4 zeigt einen Vergleich zwischen den Systemkomponenten bei Verwendung einer Einstoffdüse und einer Zweistoffdüse nach dem vereinfachten Betriebskonzept mit Druckluft. Die Besonderheit hierbei ist, dass für die Zerstäubung keine Pumpe mehr, sondern nur noch Pressluft von $< 2\text{ bar}$ benötigt wird. Die Pressluft übt Druck auf den Behälter mit der Flüssigkeit aus und ein Magnetventil regelt den benötigten Massenstrom.

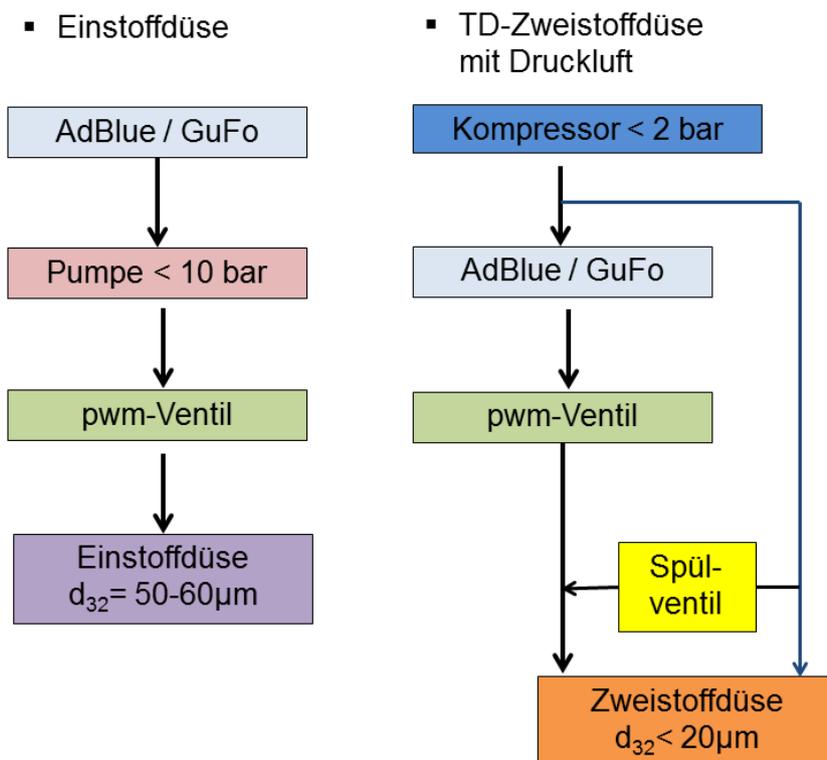


Abbildung 4.4: Vergleich der Systemkomponenten bei Verwendung von Einstoffdüsen und von nach dem pumpenlosen Konzept betriebenen Zweistoffdüsen

Die Flüssigkeitszufuhr wird nach dem Ausschalten mit Pressluft durchgespült, womit eine mögliche Verstopfung zuverlässig verhindert wird. Eine Tropfengröße unter $20 \mu m$ ist mit der so betriebenen Zweistoffdüse leicht zu erreichen.

Die TD-Zweistoffdüse basiert auf einer außenmischenden Düse der Fa. Schlick, die entsprechend modifiziert und an den Ammoniakgenerator angepasst werden soll. Die vereinfachte und optimierte Zweistoffdüse ist neben der konventionellen Zweistoffdüse von Fa. Schlick in Abbildung 4.5 präsentiert. Die Hauptvorteile von außenmischenden Düsen bleiben von der Modifikation unbeeinflusst. Die modifizierte Düse weist eine Geometrie mit Kühlrippen, welche eine bessere Abkühlung der Düse ermöglichen, auf. Durch eine Minimierung des Totvolumens im gesamten Flüssigkeitszufuhrsystem wird eine kürzere Ansprechzeit erreicht. Die exakte Flüssigkeitsmenge wird durch ein Ventil mit Pulsweitenmodulation geregelt, das auch in der AdBlue Dosiereinheit Denoxtronik 2.0 von Bosch

eingesetzt wird. Die Gewichtsreduktion der modifizierten Düse gegenüber der konventionellen Düse beträgt 50%.

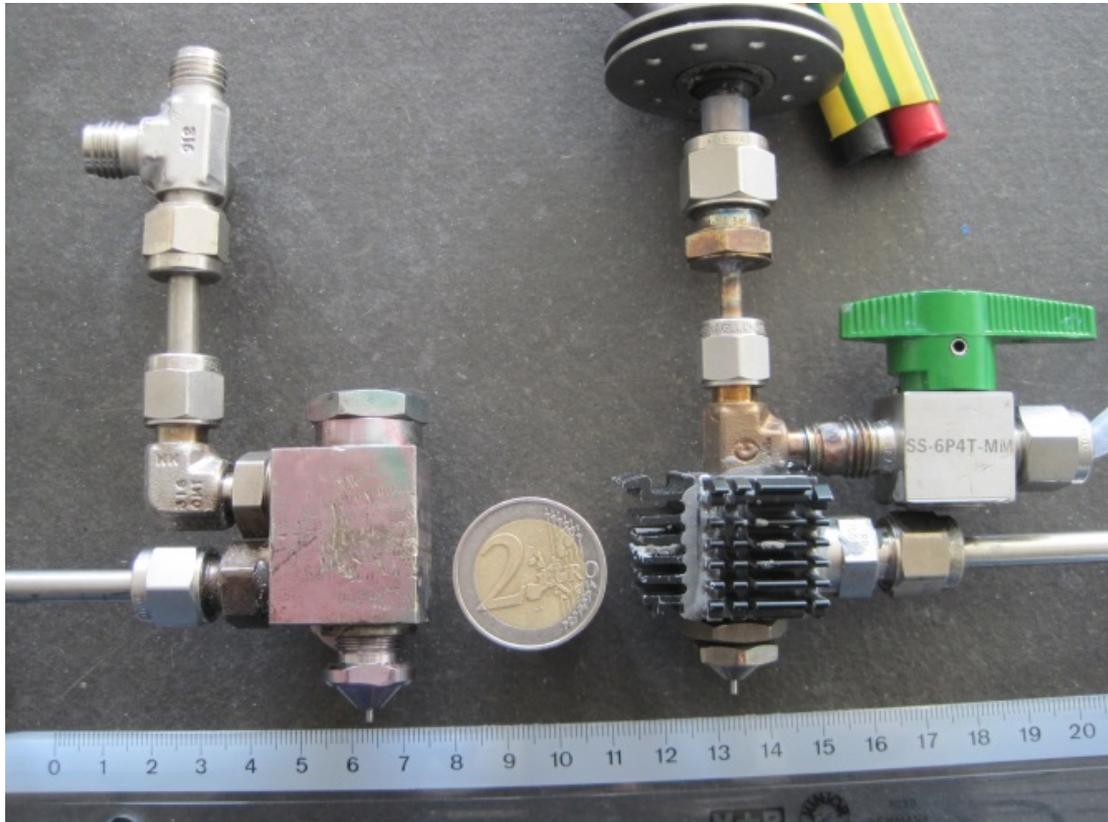


Abbildung 4.5: Zweistoffdüse Schlick 970 (links) und TD 1.0 (rechts)

Einen wichtigen Vorteil der TD 1.0-Düse stellt die komplette Entkopplung der Reduktionsmittelzufuhr von heißen Oberflächen dar. Durch die außenmischende Konstruktion wird das Reduktionsmittel von der Zerstäubungsluft gekühlt und schützt die Düse vor möglichen Verstopfungen durch Überhitzung. Es besteht keine Verstopfungsgefahr wie sie bei Einstoffdüsen sowohl bei Verwendung von GuFo, AdBlue als auch ternären Lösungen beobachtet wurde. Durch die Luftspülung beim Ausschalten wird die Gefahr einer Verstopfung der Düse bei längeren Stillstandszeiten verhindert.

Beim Einsatz im PKW wird üblicherweise vorgesehen, dass das Reduktionsmittel nur bei Inspektion nachgefüllt werden muss. Aufgrund dessen ist das in Abbildung 4.4 rechts gezeigte Konzept mit Reduktionsmittel im kleinen Druckbehälter realisierbar. Da die NH_3 -Speicherkapazität von GuFo

höher ist als von AdBlue, kann der Behälter entsprechend kleiner ausgelegt werden.

4.2.2.2 Spray- und Zerstäubungsqualität

Wie bereits in Abschnitt 3.2 beschrieben wurde, wurden zur Untersuchung der Zerstäubung und des Spray-Verhaltens die Schattenmesstechnik und die Laserbeugungsspektrometrie eingesetzt.

In Abbildung 4.6 sind (von links nach rechts) die Sprays bei 1,0 bar, 1,5 bar und 2,0 bar Luftüberdruck zu sehen. Der Sprühwinkel beträgt für alle Drücke etwa 30° . Es wird die gewünschte Charakteristik mit Vollkegelspray erreicht. In den Schattenaufnahmen ist kein Unterschied zwischen der Zerstäubung von AdBlue und GuFo60 zu erkennen.

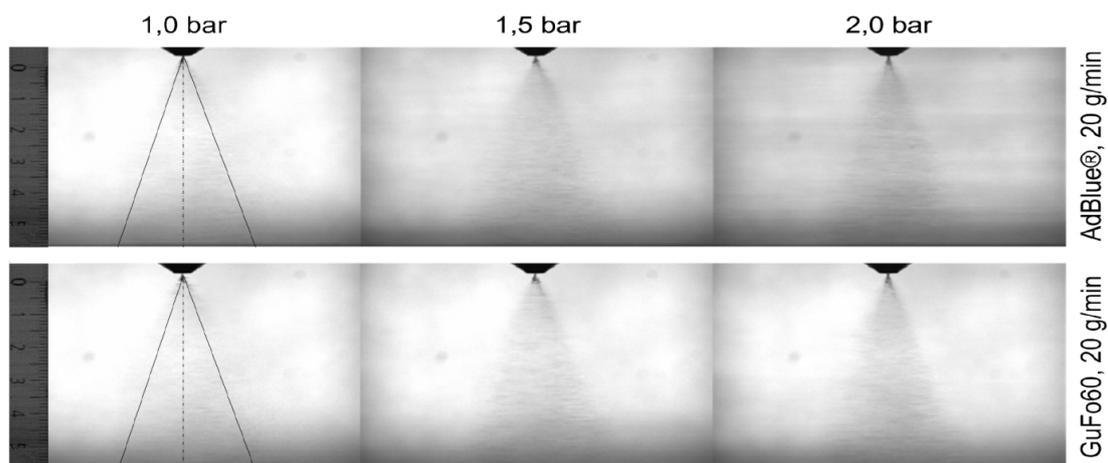


Abbildung 4.6: Schattentechnik mit GuFo60 und AdBlue

Für beide Reduktionsmittel wurde eine sehr feine und gleichmäßige Zerstäubung beobachtet. Das Spraybild zeigt eine sehr geringe Sensitivität gegen die physikalischen Eigenschaften der zerstäubten Flüssigkeiten. Der hohe Reduktionsmittelstrom von 20 g/min wurde ausgewählt, um das Spray sichtbar zu machen. Bei typischen Massenströmen im NH_3 -Generator von $< 250\text{ g/h}$ ist das Spray mit der eingesetzten Messtechnik nur schwer zu identifizieren.

Es wurden die Tropfengrößenverteilungen von vier unterschiedlichen, mit der Zweistoffdüse zerstäubten Flüssigkeiten untersucht (Wasser, AdBlue, GuFo60 und exemplarisch die ternäre Lösung GuFo38/15). Die Tropfen-

größenverteilungen in Abhängigkeit vom Zerstäubungsdruck sind in Tabelle 4-2 in Form charakteristischer Durchmesser der Tropfengrößenverteilungen dargestellt. Generell wurden sehr feine Tropfen mit $d_{32} < 20 \mu m$ für alle Flüssigkeiten gemessen. Die Verteilungen sind vergleichsweise schmal, wie die d_{90} -Werte von unter $32 \mu m$ zeigen.

Tabelle 4.2: Tropfengrößenverteilungen der Zweistoffdüse TD 1.0

Luft	Red.Mittel	$d_{10}[\mu m]$	$d_{50}[\mu m]$	$d_{90}[\mu m]$	$d_{32}[\mu m]$
1 bar 12 l/min	Wasser	11,17	19,04	31,99	17,25
	AdBlue	10,64	17,74	30,84	16,21
	GuFo60	10,81	17,70	30,63	16,24
	GuFo38/15	8,35	15,73	31,51	14,29
1,5 bar 16 l/min	Wasser	10,52	11,68	24,27	12,74
	AdBlue	9,48	11,55	23,42	12,42
	GuFo60	10,55	12,07	25,32	13,57
	GuFo38/15	7,93	11,38	25,41	11,90
2 bar 20 l/min	Wasser	9,78	11,12	11,97	11,02
	AdBlue	9,27	10,71	11,87	10,57
	GuFo60	9,15	11,17	18,40	11,61
	GuFo38/15	7,44	10,16	19,58	10,85

Mit steigendem Druck und damit steigender Austrittsgeschwindigkeit der Luft und abnehmender Beladung nimmt der für Verdunstungsvorgänge besonders relevante Sauterdurchmesser ab. Mit einem Druck von nur 2 bar sind bereits Sauterdurchmesser von ca. $10 \mu m$ zu erzielen. Der Sauterdurchmesser skaliert ungefähr mit der Quadratwurzel des Druckes.

Wie Abbildung 4.7. verdeutlicht, unterscheiden sich die Tropfengrößenverteilungen von Wasser und den Ammoniakvorläufersubstanzen nur wenig voneinander, was primär auf die ähnlichen Oberflächenspannungen zurückzuführen ist. Auffällig sind die bimodalen Verteilungen bei niedrigem Druck der Zerstäubungsluft. Eine Erhöhung des Drucks bringt den Groß-Tropfenanteil völlig zum Verschwinden. Dem entsprechend verringert sich die Verteilungsbreite.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass alle Flüssigkeiten mit der Zweistoffdüse extrem fein zerstäubt werden können. Es wurde gesehen, dass

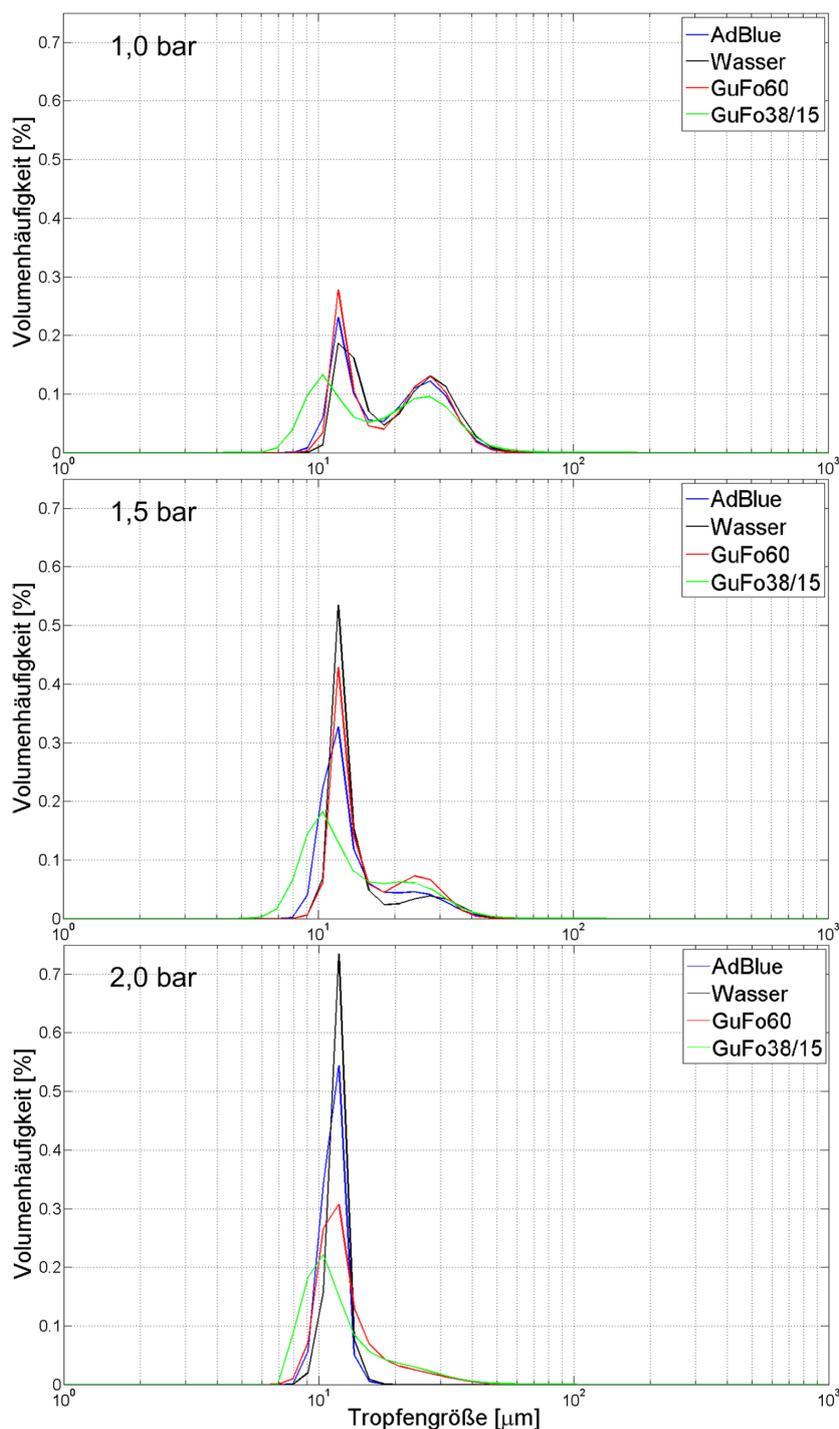


Abbildung 4.7: Mit der TD 1.0 Düse erreichte Tropfengrößenverteilungen

sich mit steigendem Zerstäubungsdruck eine feinere Zerstäubung ergibt. Der Spraywinkel bleibt bei unterschiedlichen Bedingungen unverändert.

Zum Vergleich mit der Literatur kann z.B. die empirische Gleichung für Zweistoffdüsen von Ritz und Lefebvre [Lefebvre, 1989] verwendet werden.

$$\frac{d_{32}}{d} \approx 0,48 \left(\frac{\sigma}{\rho d u^2} \right)^{0,4} \left(1 + \frac{1}{\mu} \right)^{0,4} + 0,15 \left(\frac{\eta^2}{\sigma \rho u^2} \right)^{0,5} \left(1 + \frac{1}{\mu} \right) \quad (4.1)$$

Diese liefert für eine Austrittsgeschwindigkeit von $u=200 \text{ m/s}$ und eine Düsenbohrung von $d=0,3 \text{ mm}$ einen mittleren Tropfendurchmesser $< 20 \mu\text{m}$. Die mit der untersuchten Düse erzeugten Tropfengrößen entsprechen also den zu erwartenden Werten. Die Zerstäubung ist deutlich feiner als bei konventionellen AdBlue-Einstoffdüsen, was von besonderer Relevanz für die Auslegung des NH_3 -Generators ist.

4.3 Test von Prototypen des Ammoniakgenerators

Nach der Auswahl der Komponenten für den NH_3 -Generator wurde die Funktion des Ammoniakgenerators auf dem Heißgasprüfstand untersucht. Im Laufe der Entwicklung wurden unterschiedliche Prototypen getestet, deren Aufbau nachfolgend beschrieben wird.

Herzstück des Generators ist der Katalysator, der aus zwei beschichteten Metallträgern, einem E-Kat und einem anschließenden Katalysator mit einer Zelldichte von 400 cpsi , besteht. In der späteren Entwicklungsphase wurden Katalysatoren mit Mischerstrukturen (MX und LS/PE von Emitec) eingesetzt, um einen möglichen Aerosolaustrag zu vermeiden. Die gleichmäßige radiale Reduktionsmittelverteilung wird durch die Zweistoffdüse gewährleistet. Die Heizluft wird als Hauptenthalpiequelle für die Zersetzung verwendet. Der E-Kat fungiert nur als Zusatzheizung. Die Zersetzungstemperatur wird durch Temperaturfühler an unterschiedlichen Stellen der Katalysatorstruktur überwacht. Eine hochwertige mikroporöse Isolation reduziert die Wärmeverluste.

4.3.1 Prototyp 1 und Prototyp 2: Vorversuche mit AdBlue

Am Anfang der Entwicklung wurden zwei Prototypen (Abbildung 4.8) entwickelt, um die ersten Erfahrungen zu gewinnen und das Zusammenspiel

aller Komponenten zu untersuchen. Zunächst wurde die Umwandlung von AdBlue untersucht.

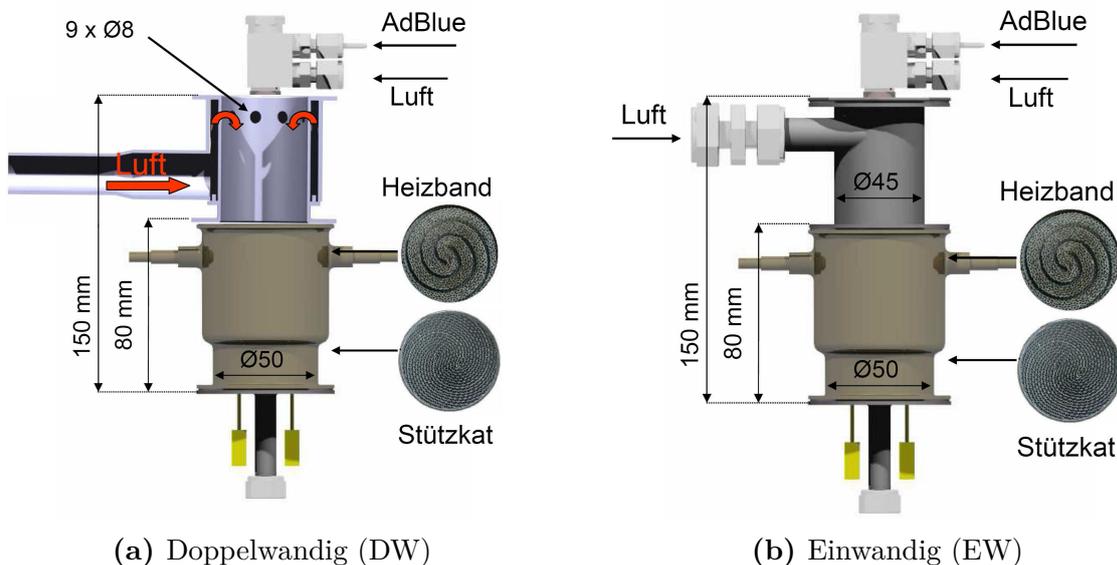


Abbildung 4.8: NH_3 -Generator: Doppelwandiger Prototyp 1 mit Zufuhr des Abgastroms durch einen Ringspalt und einwandiger Prototyp 2 mit tangentialer Zufuhr

Tabelle 4.3: Betriebsbereich der Prototypen 1 und 2 in den Versuchen

	Doppelwandige Variante	Einwandige Variante
\dot{m}_{Luft} [kg/h]	5,36	5,36
$\dot{m}_{Luft-Duese}$ [kg/h]	0,765	0,765
\dot{m}_{AdBlue} [kg/h]	von 80 bis 320	von 80 bis 320
GHSV [h^{-1}]	30.000	30.000
Temperatur [°C]	350	350 und 400
V_{Kat} [ml]	166	166

Die ersten zwei Reaktorkonstruktionen unterscheiden sich nur durch die Heißluft- bzw. Abgaseinströmung. Die Besonderheit bei Prototyp 1 (DW) ist, dass die Heißluft zuerst den doppelwandigen Aufbau durchströmt und danach durch einen Ringverteiler in den Reaktorraum fließt. Damit können die Wärmeverluste im Verdampfungsraum des Generators deutlich reduziert und gleichzeitig die Lufteinströmung verbessert werden. Der Prototyp 2 (EW) zeichnet sich durch eine vereinfachte Konstruktion mit nur einer tangentialen Einströmung aus. Durch die tangentiale Einströmung wird das Spray nicht beeinflusst wie bei der doppelwandigen Version. Ein weiterer

Vorteil ist die Sprayaufbereitung und gleichmäßige Beaufschlagung der Frontfläche.

Als nominelle Raumgeschwindigkeit in den Test wurde 30.000 h^{-1} gewählt. Dieser Wert führt zu optimalen Zersetzungsbedingungen für Harnstoff. Der AdBlue-Massenstrom wurde im Bereich von 80 g/h bis auf 320 g/h variiert. Die Messungen wurden bei Eintrittstemperaturen von 350°C und 400°C durchgeführt. Dies entspricht dem ungünstigsten Fall, weil der Versuchsträger des LVK im stationären Betrieb stets Abgase einer Temperatur von über 412°C vor dem Turbolader erzeugt.

4.3.1.1 Temperaturverläufe

Abbildung 4.9 zeigt anhand zweier Beispiele die Temperaturverläufe bei Massenströmen von 130 g/h (links) und 250 g/h (rechts). Der E-Kat erlaubt, die Katalysatortemperatur im Eintrittsbereich des Katalysatorsatzes zu kontrollieren und die Temperaturen überall über 250°C zu halten, womit optimale Bedingungen geschaffen werden. In der Katalysatorstruktur sind auf unterschiedlichen Stellen entlang des Katalysators Temperaturfühler positioniert, um die Temperaturen im NH_3 -Generator zu überwachen. In der Abbildung 4.9 sind exemplarisch folgende Temperaturen aufgetragen:

- T-Stirn: Frontflächentemperatur des Katalysators (blaue Linie)
- T-80: Temperatur in Mitte der Katalysatorstruktur nach dem E-Kat (grüne Linie)
- T-Aus: Austrittstemperatur aus dem Reaktor (rote Linie)

Es konnte in den Tests gezeigt werden, dass die vollständige Harnstoff-Zersetzung sogar bei Temperaturen von 220°C erreichbar ist und dass 100W Heizleistung nicht überschritten werden.

4.3.1.2 Umsatzraten

Die Umsätze mit der doppelwandigen Version überschreiten leicht die mit dem Generator mit der tangentialen Einströmung erreichten Umsätze. Die

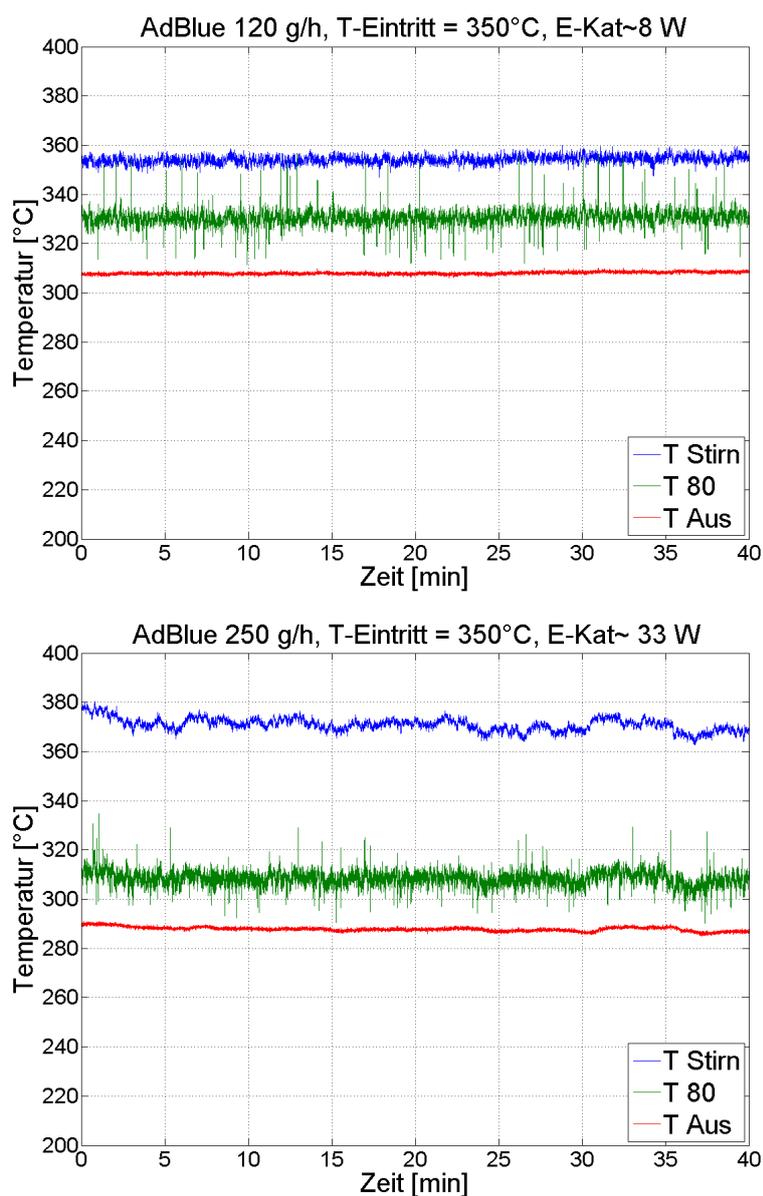


Abbildung 4.9: Temperaturverläufe in den Katalysatoren

Differenz beträgt jedoch nur 2-3%, womit nachgewiesen ist, dass beide Reaktoren eine ähnliche Zersetzungsleistung erreichen (Abbildung 4.10).

In den Tests wurde eine nahezu vollständige ablagerungsfreie AdBlue-Zersetzung erreicht. Es wurde keine Isocyanosäure detektiert, was die vollständige Zersetzung bedeutet. In Abbildung 4.10 ist aber auch deutlich zu sehen, dass mit steigenden Reduktionsmittelmassenströmen die Umsätze absinken. Mögliche Erklärungen wären entweder die Überbelastung des Katalysators oder ein Harnstoff-Aerosolaustrag aus dem NH_3 -Generator. Da

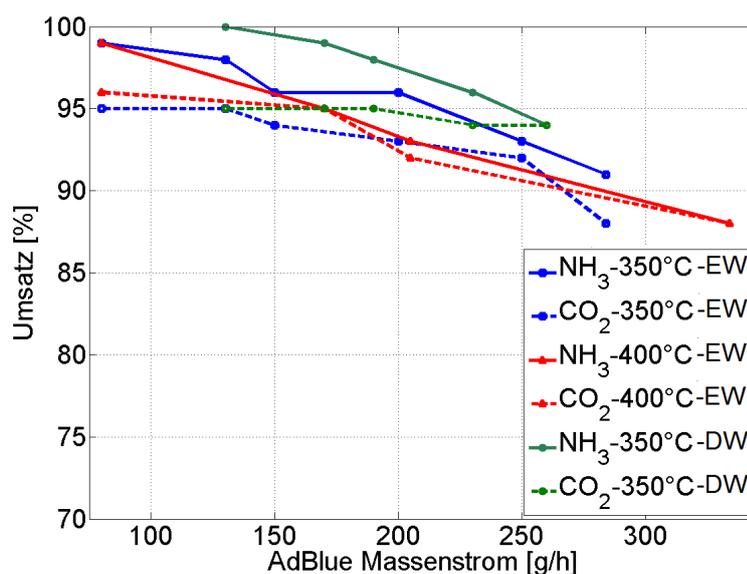


Abbildung 4.10: Doppelwandige(DW) und Einwandige(EW) Variante: Umsatzraten zu NH_3 und CO_2 mit AdBlue

in den beiden Prototypen feinzellige Katalysatoren ohne Mischerstrukturen verwendet wurden, erscheint die zweite Erklärung wahrscheinlicher. Damit stellt sich die Frage, ob bei Katalysatoren mit Mischerstrukturen der verbesserte Stofftransport zu einer Verbesserung der Umsätze bei hohen Belastungen führt. Für solche Untersuchungen bieten sich z.B. Katalysatoren mit Mischerstrukturen vom Typ MX oder PE/ST (Emitec Bezeichnung) an.

In den bisher beschriebenen Tests ohne Wassereindüsung zur Simulation des bei der Verbrennung erzeugten Wassers stand für die Hydrolyse nur das Wasser aus der Lösung und die Umgebungsfeuchte zur Verfügung. Trotzdem wurden Umsätze zu NH_3 und zu CO_2 von mehr als 92-93% erreicht. Durch den Wassergehalt von 8% in realem motorischem Abgas ergeben sich günstigere Reaktionsbedingungen als sie in diesen Tests vorlagen, was zu einer weiteren Verbesserung führen sollte.

4.3.2 Prototyp 3

Die Konstruktion des Prototyps 3 basiert auf den mit den beiden Prototypen 1 und 2 gemachten Erfahrungen. Der Prototyp 3 hat folgende Eigenschaften:

- Tangentiale Zuführung des Enthalpiestroms: Es wird auf doppelwandige Ausführung verzichtet. Die Beaufschlagung der Frontfläche des Katalysators wurde durch die Zugabe von Farbstoff mit kalter Luft untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Verteilung der Tropfen auf der Stirnfläche des Katalysators bei tangentialer Einströmung deutlich gleichmäßiger ist. Dagegen wurden bei der doppelwandigen Version Spuren des Harnstofftropfenkontakts auf den Wänden entdeckt. Es ist bekannt, dass bei Kontakt von GuFo mit unbeschichteten Oberflächen Ablagerungen entstehen würden, was bei der doppelwandigen Ausführungen nicht auszuschließen wäre.
- Verlängerte Verdampfungsstrecke auf 100 mm: Die Berechnungen der Tropfenverdampfung (Abschnitt 5.3) haben gezeigt, dass der Mischraum zwischen der Düse und dem Katalysator bei den Prototypen 1 und 2 nicht ausreichend ist. Die Verweilzeit für die Tropfen bis zum Kontakt mit dem Katalysator muss größer sein, um eine optimale Wasserverdampfung zu gewährleisten.

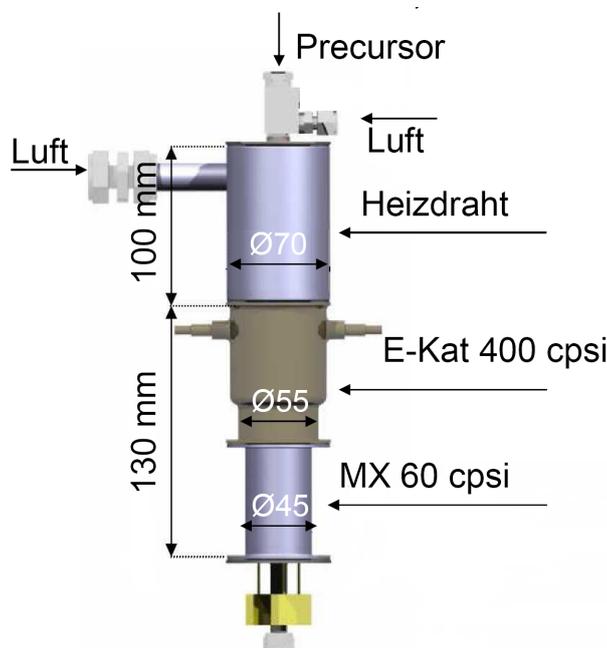


Abbildung 4.11: Prototyp 3: NH_3 -Generator mit MX-Mischer

Um den Mischraum wurde noch ein Heizdraht gewickelt, um eine zusätzliche Wandbeheizung zu ermöglichen. Im Laufe der Messkampagne wurde aber festgestellt, dass diese zusätzliche elektrische Heizung nicht notwendig war.

Tabelle 4.4: Betriebsbereich von Prototyp 3 in den Versuchen

	Experimentparameter
\dot{m}_{Luft} [kg/h]	5,36
$\dot{m}_{Luft-Duese}$ [kg/h]	0,765
\dot{m}_{GuFo45} [kg/h]	von 80 bis 220
\dot{m}_{GuFo60} [kg/h]	von 50 bis 190
$\dot{m}_{GuFo41/16}$ [kg/h]	von 50 bis 160
GHSV [h^{-1}]	20.000
Temperatuten [$^{\circ}C$]	350; 400
V_{Kat} [ml]	166 ml E-Kat & 80 ml Mischer

Bei den ersten Versuchen mit dem dritten Prototyp wurde die Leistungsdichte des Generators bei $30.000 h^{-1}$ mit AdBlue untersucht. Danach wurde der Ammoniak-Generator mit Guanidium Formiat untersucht. Gemäß der Erfahrungen des Paul-Scherrer-Instituts darf die Raumgeschwindigkeit für die Zersetzung von GuFo nicht über $20.000 h^{-1}$ erhöht werden. Um den Stofftransport zu optimieren und die Raumgeschwindigkeit anzupassen, wurde nach dem E-Kat ein Mischer mit H-Kat Beschichtung vom Typ MX 60 *cpsi* eingebaut. Damit wurde das Katalysatorvolumen um 80 ml auf $\sim 250 ml$ vergrößert.

Mit dem Prototyp 3 wurden zwei Messreihen bei einer Gaseintrittstemperatur von $350^{\circ}C$ und $400^{\circ}C$ durchgeführt. Dabei wurde auch der anspruchsvolle Einsatz des Reaktors mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln wie GuFo45, GuFo60, GuFo41/16 geprüft. In den Tests wurde eine Katalysatorstemperatur von $350^{\circ}C$ mittels E-Kat eingestellt.

4.3.2.1 Umsatzraten mit GuFo45, GuFo60 und GuFo41/16

Bei einer Raumgeschwindigkeit von $20.000 h^{-1}$ und 10% Luftfeuchte wurde die Zersetzung von GuFo45, GuFo60 und GuFo41/16 untersucht. Es wurden Umsatzraten zu NH_3 von über 97% und zu CO_x ($CO + CO_2$) von ca. 95% erreicht. In Abbildung 4.12 ist deutlich zu erkennen, dass mit steigendem Reduktionsmittelmassenstrom die Umsätze absinken. Die Umsätze zu CO_2 liegen bei über 100%. Die Erklärung dafür ist die Teiloxidation von CO zu CO_2 .

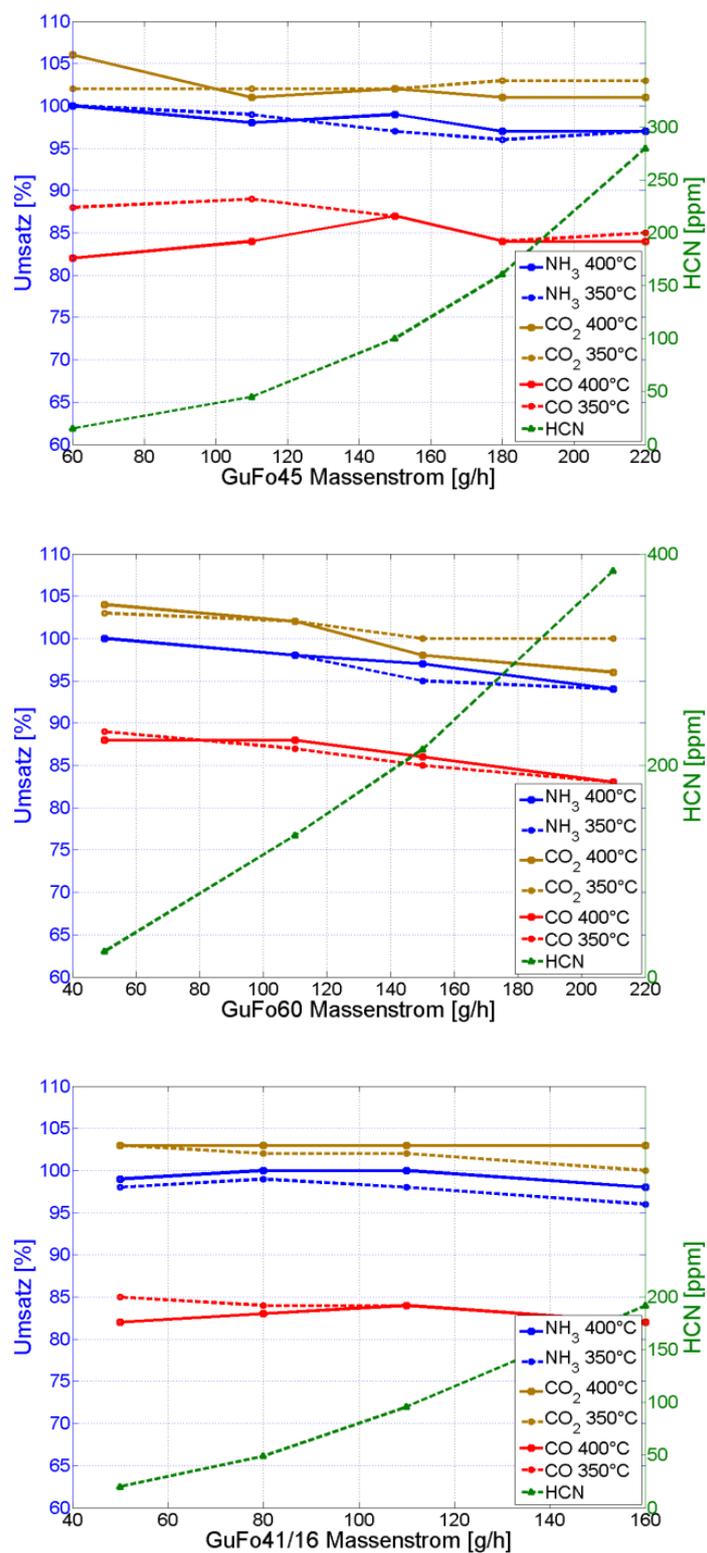


Abbildung 4.12: Umsatzraten von GuFo45, GuFo60, GuFo 41/16 bei Eintrittstemperaturen von 350°C und 400°C

4.3.2.2 Unerwünschte Nebenreaktionen und Emissionen

Mit steigendem Massenstrom steigt gleichzeitig die Konzentration der Nebenprodukte wie HCN . Es wurden auch $HCOOH$ und Formamid in etwas geringerer Konzentration gemessen. Die Anwesenheit dieser drei Nebenprodukte deutet darauf hin, dass die katalytische Zersetzung von Ameisensäure nicht vollständig ist. Während der Experimente traten keinerlei Funktionsprobleme auf System- und Komponentenebene auf. Blausäure ist ein bekannter Giftstoff, dessen Auftreten möglichst verhindert werden muss. Blausäure entsteht durch die Reaktion von Ameisensäure mit Ammoniak mit dem Zwischenprodukt Formamid (FAMID, s. Abbildung 4.13). Katalysatoren mit reiner TiO_2 -Beschichtung gewährleisteten keine vollständige Umwandlung der Ameisensäure. Es wurde festgestellt, dass die Konzentration von HCN eine Funktion der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur ist, wie Abbildung 4.13 zeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich mit steigen-

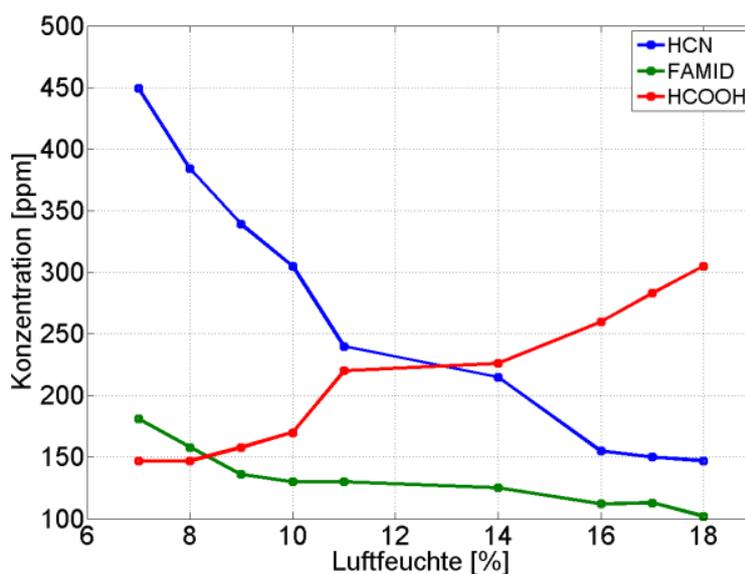


Abbildung 4.13: HCN , $HCOOH$, CH_3NO als Funktion der Luftfeuchtigkeit

dem Wasseranteil im Generator das Reaktionsgleichgewicht verschiebt und weniger HCN entsteht. Blausäure entsteht gemäß der Gleichungen (2.7) und (2.8). Die Reaktion mit NH_3 kann nicht verhindert werden, weil im Reaktor genügend Ammoniak nach der Guanidinzersetzung zur Verfügung steht. Dementsprechend kann sich über Formamid Blausäure bilden. Im Kapitel 4.4.1. wurde auch die Temperaturabhängigkeit untersucht. Die Abbildung 4.19 verdeutlicht, dass die Zersetzung von $HCOOH$ temperatu-

abhängig ist. Mit steigenden Abgastemperaturen verschiebt sich das chemische Gleichgewicht in Richtung höherer HCN -Ausbeuten. Gemäß der experimentellen Befunde entstehen folgende Mengen HCN bei der Zersetzung von GuFo-Lösungen:

- $HCN \sim 1,1 \text{ ppm/g}$ GuFo45
- $HCN \sim 1,7 \text{ ppm/g}$ GuFo60
- $HCN \sim 1 \text{ ppm/g}$ GuFo41/16

Da der Ammoniakgenerator mit etwa 2% des gesamten Abgases betrieben werden soll, ergeben sich im schlechtesten Fall nach dem Generator HCN -Konzentrationen von bis zu 10 ppm vor dem SCR-Katalysator. Der SCR-Katalysator verfügt über eine weitere HCN -Reduktionswirkung, weshalb die Wahrscheinlichkeit von ungewünschten Emissionen sehr gering einzustufen ist. Trotzdem besteht die Gefahr bei manchen Betriebspunkten, dass der MAK-Wert von 2 ppm überschritten wird. Auch Drei-Wege-Katalysatoren von Otto-Motoren sind bekannt dafür, dass sie bei Lastwechseln ($\lambda < 0,9$) HCN in ähnlicher Konzentration emittieren.

Im späteren Verlauf des Projektes wurde vom Paul-Scherrer-Institut eine neue TiO_2/Au Beschichtung entwickelt, welche die HCN -, $HCOOH$ - und Formamid-Emissionen bis zu mehr als 80% reduziert. Damit wurde vor allem die Problematik der Blausäureemissionen dramatisch verbessert (s. Abschnitt 4.4.1). Durch diese neue Beschichtung wurde das Problem unerwünschter Emissionen von Giftstoffen schon im Ammoniakherzeuger nahezu vollständig beseitigt.

4.3.2.3 Prototyp 3 mit AdBlue

Untersucht wurde die Zersetzung von AdBlue mit Prototyp 3 bei Gaseintrittstemperaturen von 350°C und 300°C und sonst gleichen Parametern wie bei den Experimenten mit GuFo. Abbildung 4.14 zeigt die Umsatzraten mit AdBlue bei Umgebungsluftfeuchte ohne Eindüsung von zusätzlichem Wasser. Bei der Zersetzung von AdBlue wurde eine nahezu vollständige ablagerungsfreie Zersetzung beobachtet. Die Umsätze zu NH_3 liegen bei über 96% und zu CO_2 bei über 97%. Der Effekt des verbesserten Stofftransports

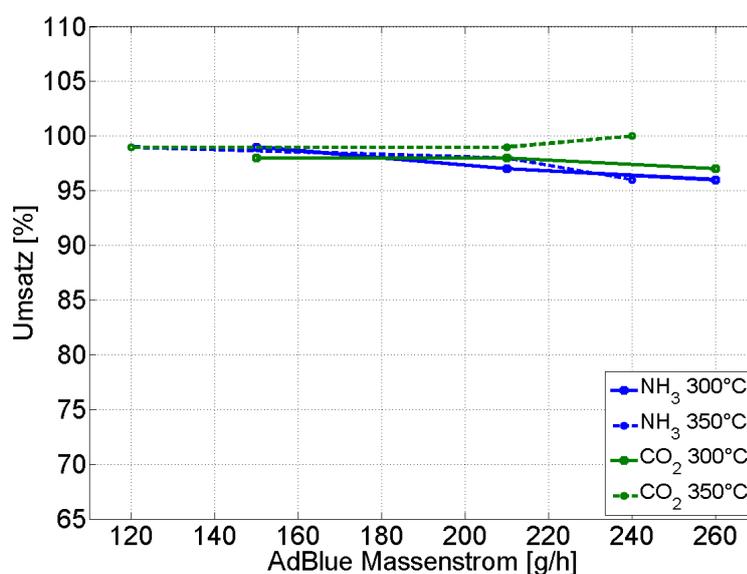


Abbildung 4.14: Umsatz von AdBlue bei GHSV von 20.000 h^{-1}

ist eindeutig sichtbar im Vergleich zu den in Abschnitt 4.3.1.2 präsentierten Ergebnissen. Wie vermutet, war bei den Prototypen 1 und 2 ohne Mischstruktur die AdBlue-Zersetzung stark vom Stofftransport limitiert. Die in den Versuchen mit AdBlue maximal benötigte elektrische Heizung war kaum höher als 100 W .

4.3.2.4 Prototyp 3 mit Einstoffdüse

Der Einsatz von Zweistoffdüsen hat den wichtigen Systemnachteil, dass die Düse Pressluft benötigt. Daher wurde der Generator zusätzlich mit einer seriennahen Harnstoff-Einstoffdüse von Continental erprobt. Die verwendete Einstoffdüse vom Typ HS-8 erzeugt Tropfen mit einem mittleren Durchmesser von ca. $55 \mu\text{m}$ und einem Spraywinkel von 42° bei einem Flüssigkeitsdruck von 5 bar . Die Düse ist mit einem Magnetventil ausgerüstet, welches über Impulsweitenmodulation gesteuert wird, um den Durchsatz einzustellen.

4.3.2.5 Prototyp 3 mit Einstoffdüse und AdBlue

Mit dieser Düse wurde die Zersetzung von AdBlue mit dem NH_3 -Generator bei Gaseintrittstemperaturen von $300^\circ C$, $350^\circ C$ und $400^\circ C$ untersucht, wobei die weiteren Parameter von Tabelle 4.4 wieder beibehalten werden.

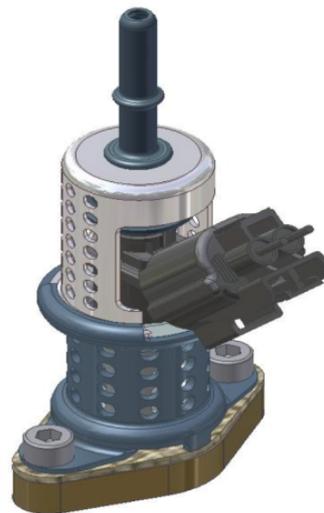
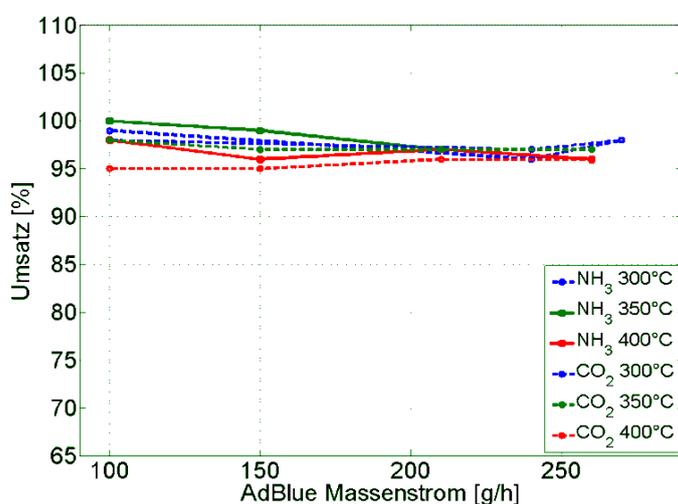


Abbildung 4.15: Umsatz von AdBlue bei Verwendung einer Einstoffdüse (Fa. Continental Typ HS-8)

Wie Abbildung 4.15 zeigt, wurden Umsatzraten von über 95% zu NH_3 und 95% zu CO_2 erreicht. Die Zersetzung von AdBlue im Reaktor mit der Einstoffdüse gelingt also sehr gut. Allerdings traten bei manchen Betriebszuständen Verstopfungsprobleme auf.

4.3.2.6 Prototyp 3 mit Einstoffdüse und GuFo

Bei der Zerstäubung von GuFo mit der Einstoffdüse wurden massive Ablagerungen auf der Düsen Spitze und am Deckel beobachtet (Abbildung 4.16). Deshalb wurde auf weitere Versuche mit der Einstoffdüse und GuFo verzichtet. Eine mögliche Erklärung für die starken Ablagerungen sind die hohen Temperaturen und der Kontakt von GuFo mit unbeschichteten Oberflächen. Von früheren Versuchen mit GuFo weiß man, dass die Versprühung auf heiße und unbeschichtete Oberflächen unbedingt vermieden werden muss.



Abbildung 4.16: Ablagerungen beim Betrieb mit GuFo und Einstoffdüse

4.4 Prototyp 4 mit zusätzlicher Goldbeschichtung

Erst in der Abschlussphase des Projekts NORA, in dem diese Dissertation entstanden ist, wurde die positive Wirkung der Au-Dotierung auf die $HCOOH/HCN$ -Hydrolyse entdeckt. Auf der Basis der Erfahrungen mit den ersten drei Prototypen und den neuen Katalysatoren, wurde eine vierte Version des NH_3 -Generators entwickelt, wobei folgende Punkte beachtet wurden:

- Durch die zusätzliche Dotierung des H-Kats mit einer Goldbeschichtung sollten die Nebenreaktionen vermieden werden.
- Bei der Zweistoffdüse soll die Reduktionsmittelzufuhr komplett thermisch von der Heizluft entkoppelt werden, was sich durch die Verwendung der außenmischenden Zweistoffdüse TD 1.0 erreichen lässt.
- Das Katalysatormodul soll möglichst bei räumlich konstanten Temperaturen betrieben werden, wozu eine gute thermische Isolation nötig ist.
- Die Verbesserung des Stofftransports kann durch die Verwendung von Mischerstrukturen erreicht werden. Es ist bekannt, dass LS/PE 300 *cpsi* Strukturen bessere Mischeigenschaften im Vergleich zu MX 60 *cpsi* bieten. Mischerstrukturen verbessern nicht nur den Stofftransport, sondern vermeiden auch den Aerosolaustrag.

- Es muss für die Wasserverdampfung ein ausreichend langer Mischaum vor dem Katalysator vorgesehen werden, um die Tropfenverdampfung zu ermöglichen.

Wie in Abbildung 4.17 zu sehen ist, unterscheidet sich Prototyp 4 nur durch ein Konusstück am Austritt und durch die doppelwandige Ausführung im Bereich des Katalysatormoduls von Prototyp 3. Der MX-Mischer mit der Zelldichte von 60 *cpsi* wurde durch einen LS/PE-Mischer mit der Zelldichte von 300 *cpsi* ersetzt. Der LS/PE-Mischer führt zu einem des verbesserten Stofftransports und bietet mehr katalytisch aktive Oberfläche. Das gesamte Katalysatorvolumen wurde auf ca. 300 *ml* vergrößert.

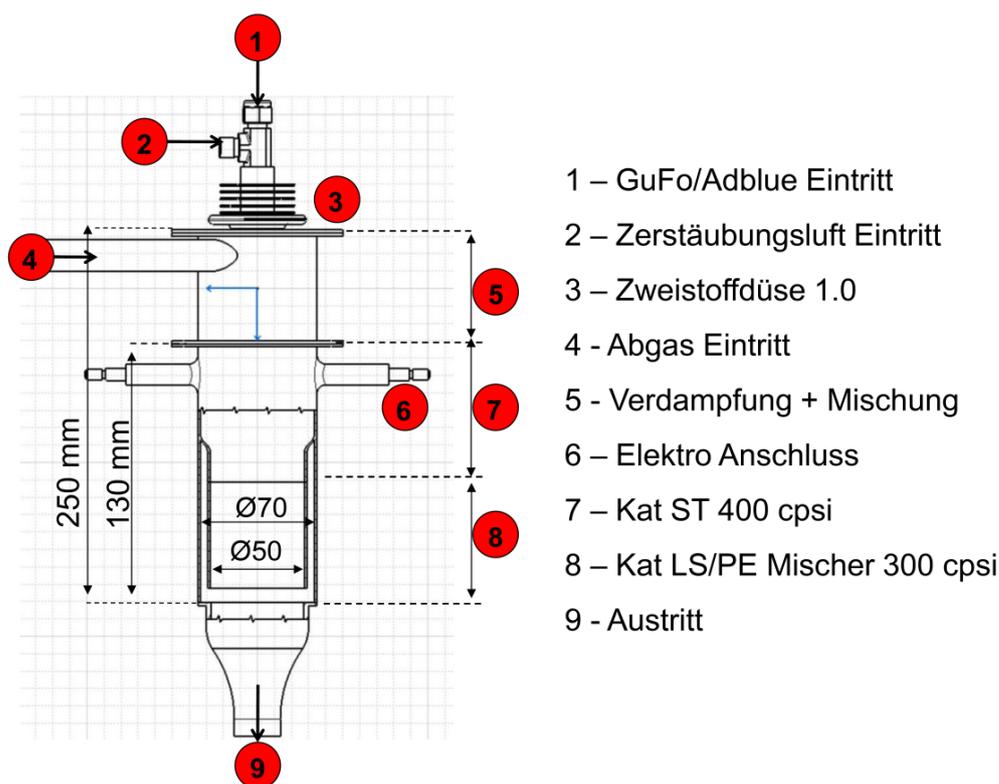


Abbildung 4.17: Prototyp 4 NH_3 -Generator

Zum Test der Effizienz der Beschichtung mit Gold wurden jeweils zwei Messkampagnen bei gleichen Bedingungen durchgeführt, einmal mit der TiO_2 - und einmal mit der TiO_2/Au -Beschichtung.

4.4.1 Umsatzraten des Prototyps 4

Untersucht wurde die Zersetzung von GuFo60 und von GuFo41/16 bei zwei Raumgeschwindigkeiten von 12.800 h^{-1} und 17.300 h^{-1} . Die Luftfeuchtigkeit am Eintritt des Generators betrug in den nachfolgend beschriebenen Tests 10%. Die Effizienz der Hydrolyse wurde bei Luft Eintrittstemperaturen von 400°C , 350°C , 300°C und 270°C (TiO_2/Au -Katalysator) bzw. bei 400°C und 350°C (TiO_2 -Katalysator) untersucht. Alle Versuche wurden bei einer Stirntemperatur des Katalysators von 350°C durchgeführt.

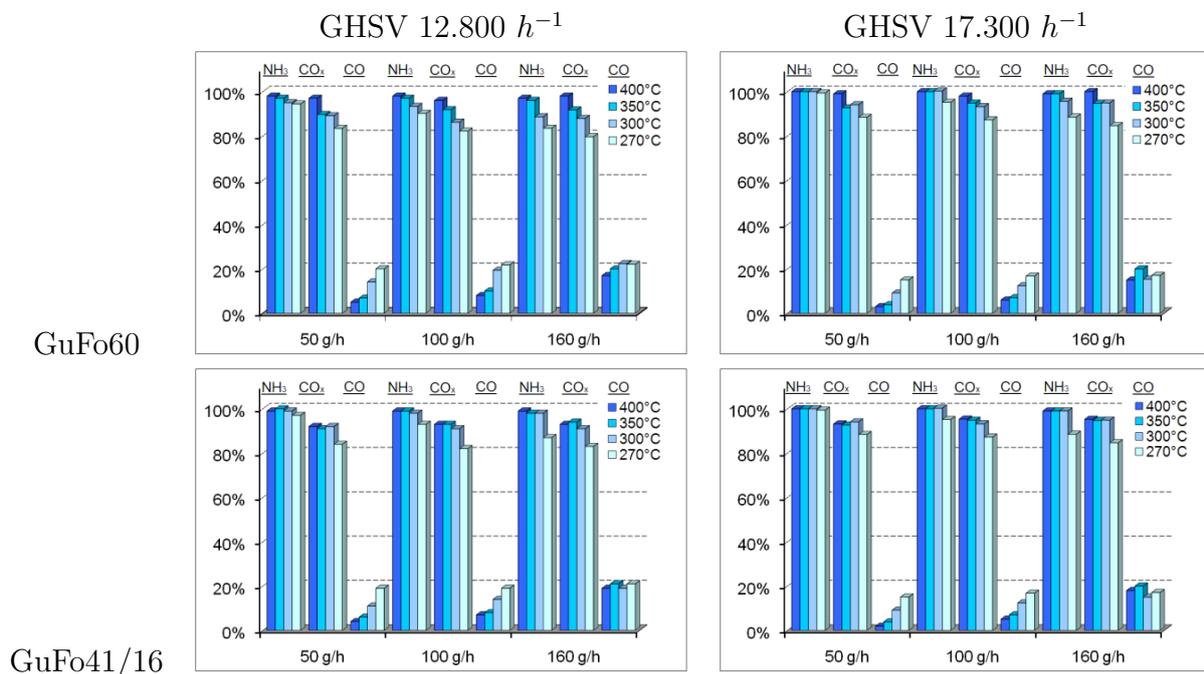


Abbildung 4.18: Umsatzraten von GuFo60 und GuFo41/16 auf TiO_2/Au -Katalysatoren

In den Tests wurden Umsätze zu NH_3 von mehr als 95% und zu CO_x von mehr als 90% erreicht. Die Ergebnisse in Abbildung 4.19 zeigen bei der Zersetzung von GuFo60 und GuFo41/16 ähnliche Tendenzen. In beiden Fällen sinken die Umsatzraten mit steigenden Reduktionsmittelmassenströmen und niedrigeren Temperaturen ab. Eine Erklärung dafür ist, dass die Grenzbelastung des Katalysators erreicht wird und zusätzlich bei hohen Reduktionsmittelmassenströmen ein wesentlicher Teil der Tropfen erst auf der Oberfläche des Katalysators verdampft wird. Somit sinkt die gesamte Hydrolyseeffektivität des Katalysators. Es ist aber auch eine leichte Steigerung der Umsatzraten bei hoher Raumgeschwindigkeit zu erkennen, wofür wahrscheinlich eine Intensivierung des Stofftransports und/oder die höhere

Verdampfungseffizienz der Verdampfungsstrecke bis zum Katalysator verantwortlich sind. Für den Nachweis der Betriebssicherheit des Prototyps 4 besonders wichtig ist, dass eine ablagerungsfreie und nahezu vollständige Reduktionsmittelumsetzung erreicht werden konnte.

Die sehr ausgeprägten Hydrolyse- bzw. Oxidationseigenschaften des TiO_2/Au -Kats hinsichtlich der Vermeidung von Blausäureemissionen sind in Abbildung 4.19 zu erkennen. Die Konzentration von HCN vor dem SCR-Katalysator kann als sehr gering eingestuft werden, da der NH_3 -Generator mit weniger als 2% des gesamten motorischen Abgases arbeitet. Die Gefahr einer Umweltbelastung durch Blausäure ist daher vernachlässigbar gering.

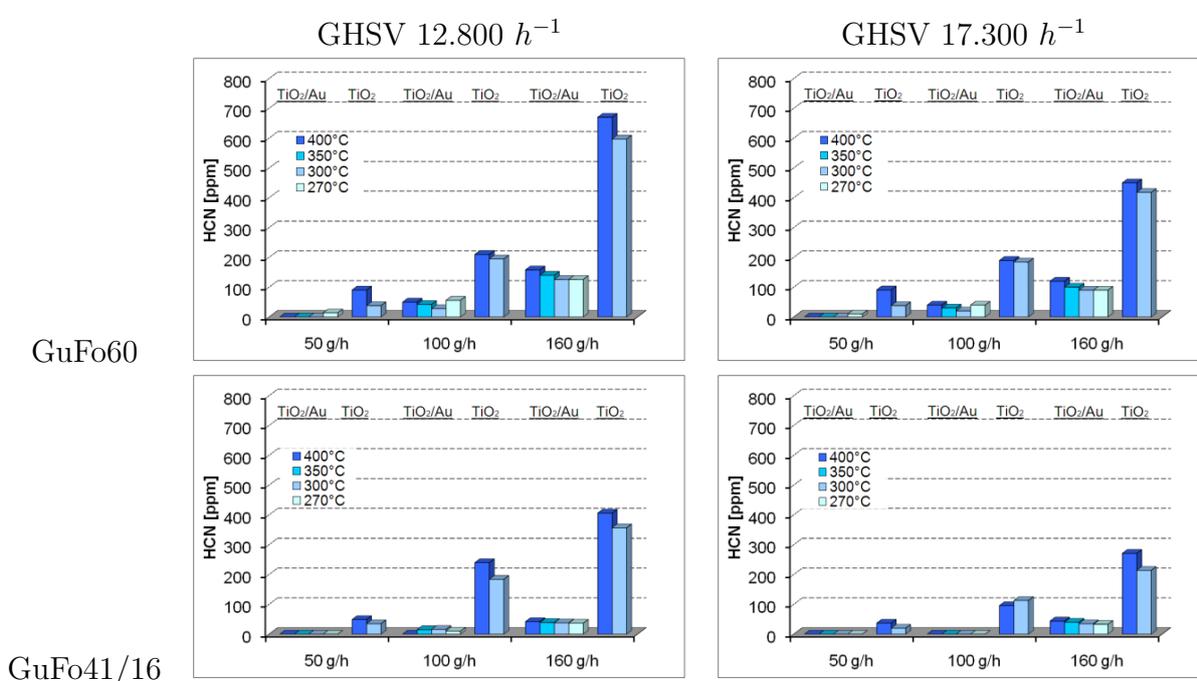
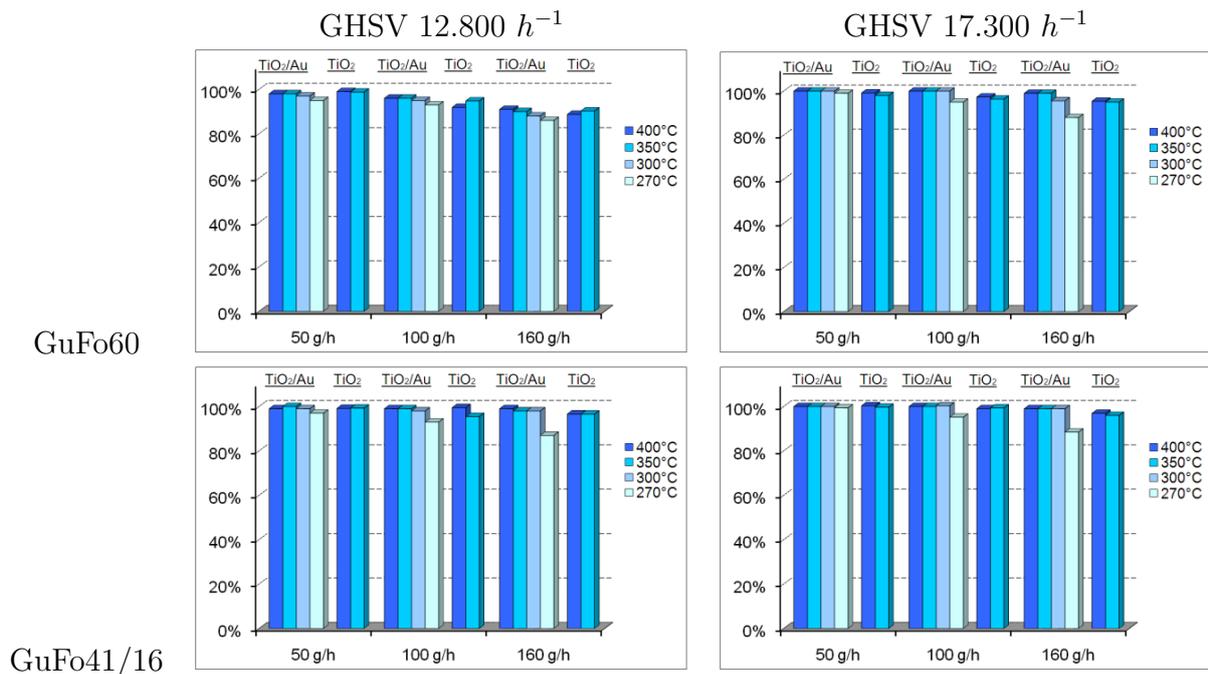


Abbildung 4.19: Sekundäremissionen (HCN) von TiO_2/Au - und TiO_2 -Katalysatoren

Die Umsatzraten zu NH_3 mit beiden Katalysatortypen sind vergleichbar, allerdings ist eine Effizienzsteigerung der Zersetzung um 2-3% bei TiO_2/Au -Katalysatoren bei 350-400°C ersichtlich (Abbildung 4.20). Eine ablagerungsfreie Hydrolyse und stabile Funktion des Generators lässt sich aber nur bei Temperaturen von über 350°C gewährleisten. Bei Temperaturen unter 350°C und insbesondere bei hohen GuFo-Massenströmen ist dies nicht möglich.

Abbildung 4.20: Umsatz zu NH_3 ; TiO_2/Au vs. TiO_2

4.4.2 Energetische Bilanzierung des Reaktors

Zur Hydrolyse und Verdampfung von GuFo 60 werden 2346 kJ/kg (Daten der NIGU Chemie) bzw. 2611 kJ/kg (Daten des Paul-Scherrer-Instituts) benötigt. Damit ergibt sich für den adiabaten Reaktor eine Leistung von ca. 100 W , um die 160 g/h 60%-iger GuFo-Lösung zu zersetzen.

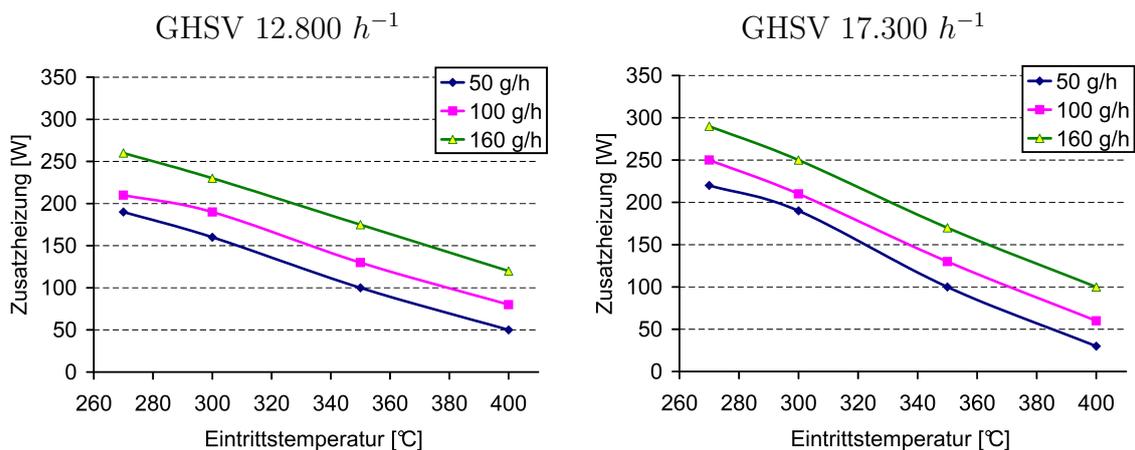


Abbildung 4.21: Energiebilanzen

Abbildung 4.21 zeigt Ergebnisse der energetischen Bilanzierung für zwei verschiedene Raumgeschwindigkeiten bei stationärem Betrieb des NH_3 -

Generators unter Berücksichtigung der mit der Zweistoffdüse eingebrachten Zerstäubungsluft von $0,756 \text{ kg/h}$ sowie der weiteren Randbedingung einer konstanten Stirntemperatur des ersten Katalysators von 350°C im ganzen Bereich bis zur maximalen Reduktionsmittelmenge von 160 g/h GuFo60. Wird Abgas von unter 400°C als Treibmedium benutzt, ist zusätzliche Energie für die Aufwärmung des Abgases bis zur erforderlichen Reaktortemperatur notwendig. Die energetische Bilanzierung zeigt weiterhin, dass bei einem Enthalpiestrom von ca. 1000 W eine zusätzliche elektrische Heizung selbst bei maximalem Precursormassenstrom nicht mehr erforderlich ist.

4.4.3 Aufheizzeit des NH_3 -Generators

Die Masse der aufzuheizenden Bauteile des Generators entscheidet, wie schnell der Katalysator durch eine elektrische Heizung bei Kaltstart auf Betriebstemperatur gebracht werden kann. Um die Systemdynamik nicht zu beeinträchtigen und die Aufheizphase zu verkürzen, ist eine Massenreduktion des Generators erforderlich. Die maximale E-Kat-Heizleistung liegt bei $1,5 \text{ kW}$. Zur Aufheizung des Generators mit der Gesamtmasse von 2 kg wird gemäß der einfachen Bilanz:

$$\dot{Q} = m_{\text{Gen}} \bar{c} \Delta T \quad (4.2)$$

eine Wärmemenge von 384 kJ gebraucht, um den Generator von 20°C auf 350°C aufzuheizen. Soll dieser Aufheizvorgang in 300 sec abgeschlossen sein, sind 1280 W elektrisch zuzuführen. Die elektrische Heizung ist mit $1,5 \text{ kW}$ sehr hoch und kann das Bordnetz beim Kaltstart überfordern. Höhere Massen wären nur dann erlaubt, wenn die Aufheizung zu einem substantiellen Anteil vom Abgas übernommen würde. In den Labor-Experimenten wurde nur so viel Heißluft verwendet, dass die maximale Raumgeschwindigkeit nicht überschritten wurde. Diese Einschränkung muss aber in der Aufheizphase auf dem Motor nicht unbedingt eingehalten werden, da noch kein Reduktionsmittel zugegeben wird.

Bei den Versuchen am Motorenprüfstand mit realem Abgas wurde festgestellt, dass die elektrische Beheizung eine sehr kurze Aufheizphase von weniger als 100 sec bei elektrischer Zusatzheizung von nur 300 W erlaubt. Nach ca. 100 sec kann das Reduktionsmittel unabhängig vom Betriebszustand

quantitativ ablagerungsfrei zersetzt werden. Nach der Fahrunterbrechung im FTP75 sinkt die Temperatur am SCR-Katalysator auf etwa 150°C . Das System mit NH_3 -Generator erreicht bereits aber nach wenigen Sekunden einen einsatzfähigen Betriebszustand [[Heubuch u. a., 2012a](#)].

5 Numerische Modellierung

Im ersten Teil dieses Kapitels wird der chemische Umsatz betrachtet. Ziel der numerischen Studien ist es, das notwendige Katalysatorvolumen rechnerisch zu bestimmen. Leider ist die Reaktionskinetik von Guanidinium Formiat auf Hydrolysekatalysatoren noch nicht ausreichend untersucht worden. Für Harnstoff stehen genügend Daten zur Kinetik aus der Literatur zu Verfügung. Daher wird in dieser Studie nur die Harnstoffzersetzung untersucht.

Im zweiten Teil des Kapitels werden die Kontakttemperatur zwischen Tropfen und Katalysator und die Wasserverdunstung vor dem Kontakt mit dem Katalysator betrachtet.

5.1 Numerische Studie der Harnstoff-Zersetzung

Für diese numerische Studie wurde das Programm Comsol Multiphysics verwendet. Zur Berechnung der Harnstoff-Zersetzung wurden zwei Modelle miteinander kombiniert, und zwar der sog. *Reaktion Kinetik Mode* und der *Chemical Engineering Mode*. Mit Hilfe des Reaktion Kinetik Mode [Com, 2009] ist es möglich, die Zersetzung von Harnstoff in einem Kolbenströmungsreaktor zu berechnen und diese Ergebnisse in einer Strömungsberechnung zu verwenden. Es wird ein Modell für einen SCR-Katalysator (Vanadium) auf der Basis von theoretischen und experimentellen Studien [Shaub u. a., 2003] verwendet. Der Katalysator enthält bis zu 80-90% TiO_2 in Form von Anatas und entspricht damit sehr gut den Eigenschaften der H-Kat-Beschichtung. Die Abbildung 5.1 zeigt schematisch den Simulationsablauf.

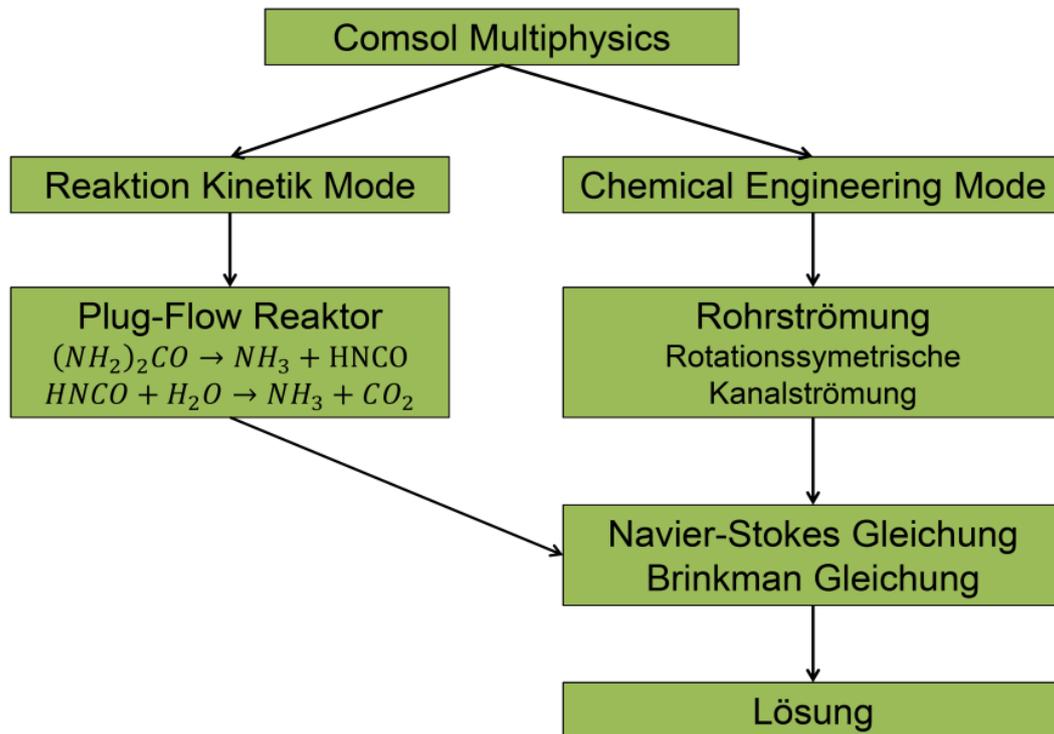


Abbildung 5.1: Simulationsablauf

Der Diffusionskoeffizient wird nach der Chapman-Enskog-Theorie mit folgender Gleichung berechnet:

$$D = 2,695 \cdot 10^{-3} \frac{\sqrt{T^3 \left((M_A + M_B) / (2 \cdot 10^3 M_A M_B) \right)}}{p \sigma_A \sigma_B \Omega_D} \quad (5.1)$$

Die Viskosität des Gases folgt aus:

$$\eta = 2,699 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{T(1000M)}}{\sigma \Omega_V} \quad (5.2)$$

Um die letzten beiden Gleichungen auszuwerten, werden die Kollisionsintegrale benötigt, für welche die folgenden funktionellen Zusammenhänge gelten:

$$\Omega_D, \Omega_V = f\left(T, \sigma, \frac{\epsilon}{k_b}, \mu\right) \quad (5.3)$$

Um die Diffusionskoeffizienten abzuschätzen, sind die stoffspezifischen Daten der einzelnen Komponenten oder die sog. Lennard-Jones Potentiale notwendig. Es handelt sich um Stoffwerte, welche die Wechselwirkung zwischen ungeladenen, nicht chemisch aneinander gebundenen Atomen beschreiben. Diese Größen sind:

- charakteristische Tiefe σ
- charakteristische Länge ϵ/k_b
- Dipolmoment μ

Die Lennard-Jones Potentiale sind stoffspezifische Daten, die für die Berechnung der Reaktionskinetik wichtig sind. In der Literatur sind für Stoffe mit kleiner molarer Masse wie NH_3 , H_2O , CO_2 , $HNCO$ genügend Daten vorhanden. Für Harnstoff wurden die Lennard-Jones Potentiale mit Hilfe der kritischen Temperatur und des Druckes geschätzt [Reid u. Sherwood, 1958].

Tabelle 5.1: Lennard-Jones Potentiale für die Simulation der Harnstoffzersetzung

Stoff	$\sigma[\text{Å}]$ charakteristische Tiefe	$\epsilon/k_b[\text{K}]$ charakteristische Länge	$\mu[\text{D}]$ Dipolmoment
CH_4N_2O	5,12	530	4,56
NH_3	2,92	481	1,47
$HNCO$	3,828	232,4	0
H_2O	2,605	572,4	1,844
CO_2	3,763	244	0
N_2	3,621	97,53	0

Im zweiten Schritt wird die Hydrolyse auf der Katalysatoroberfläche berücksichtigt. Die Porendiffusion wird mit den Gleichungen für die effektive Diffusion (2.38)-(2.40) beschrieben.

5.1.1 Kinetische Daten

In der Simulation werden nur die zwei Hauptreaktionen über die Harnstoffzersetzung betrachtet, die Thermolyse und die Hydrolyse.

Bei der ersten Reaktion (2.1) wird die Zersetzung von Harnstoff zu NH_3 und $HNCO$ beschrieben. Diese Reaktion ist erster Ordnung und findet nur in der Gasphase statt. Die Reaktionskonstanten [Sung u. a., 2004] sind mit der Arrhenius-Gleichung beschreibbar, wobei die Werte für $E_A = 22,63 \text{ kJ/mol}$ und $A = 4,5 \cdot 10^3$ benutzt werden.

Mit der zweiten Reaktion (2.2) wird die Hydrolyse von $HNCO$ zu NH_3 und CO_2 beschrieben. Diese Reaktion ist ebenfalls erster Ordnung und findet nur an der Katalysatoroberfläche statt. Die Ratenkonstanten [Hauck u. Lercher, 2007] können wieder mit der Arrhenius-Gleichung gefasst werden. Es wird zwischen Film- und Porendiffusionslimitierung unterschieden. Im Bereich der Limitierung durch Filmdiffusion wird $E_A = 6,56 \text{ kJ/mol}$ und $A = 3,71 \cdot 10^4$ angenommen. Im Bereich der Limitierung durch Porendiffusion werden die Werte $E_A = 25 \text{ kJ/mol}$ und $A = 6,2 \cdot 10^6$ benutzt.

Die Simulation wird bei einer Temperatur von $300^\circ C$ und Raumgeschwindigkeit von 22.000 h^{-1} durchgeführt. Es wird angenommen, dass die Reaktionen in der Gasphase ohne Phasenübergang stattfinden. Die Reaktionskinetik wird nach dem Eley Rideal Kinetikmodell beschrieben.

Die Hydrolyse von Isocyanensäure findet nur an der Katalysatoroberfläche statt. Diese Reaktion kann durch Poren- und Filmdiffusion limitiert sein. Die Temperatur von $300^\circ C$ schließt die Limitierung durch die Reaktion aus. In der Literatur gibt es keine eindeutige Aussagen darüber, welcher von den beiden Transportvorgängen dominierend ist. In der Simulation wurde die Zersetzung vom Harnstoff für beide Fälle berechnet und anschließend wurden die Ergebnisse miteinander verglichen. Bei höheren Geschwindigkeiten ist die Transportlimitierung durch die Filmdiffusion sehr gering, weil die Filmdicke sehr dünn ist oder ganz verschwindet. Bei niedrigen Geschwindigkeiten und längeren Verweilzeiten wird die Porenlimitierung die entscheidende Rolle spielen.

5.1.2 Ergebnisse und Diskussionen

5.1.2.1 Geometrie

Für die Simulationen wurde eine Rohrströmung mit Rotationssymmetrie gemäß Abbildung 5.2 verwendet. Der Kanal hat einen Durchmesser von 1 mm und eine Länge von 150 mm. Die Katalysatorschichtdicke beträgt 100 μm .

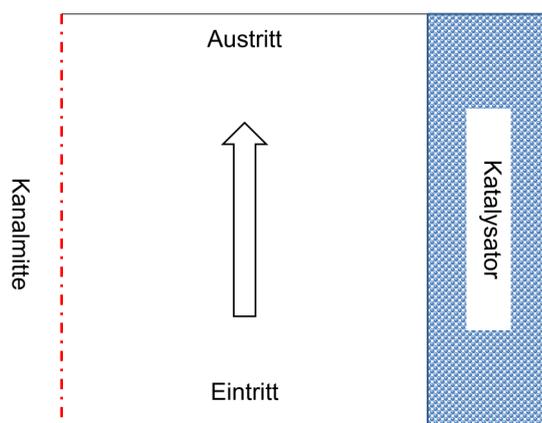


Abbildung 5.2: Zylindrischer Kanal, Geometriedefinition

5.1.2.2 Umsatz im zylindrischen Kanal

Abbildung 5.3 zeigt die Berechnungsergebnisse für die beiden Fälle mit Poren- bzw. Filmdiffusionslimitierung. Auf den Bildern ist deutlich zu sehen, dass die Konzentration von Harnstoff am Eingang am höchsten ist und wie sie entlang des Kanals absinkt. Parallel dazu entstehen entsprechende Mengen von NH_3 , HNCO und CO_2 . Sehr interessante Informationen liefert das Bild mit der Isocyansäure: Die höchste Konzentration befindet sich in der Mitte des Kanals. Auch Literaturangaben bestätigen, dass die Hydrolyse von HNCO nur an der Katalysatoroberfläche stattfindet. Die Hydrolyse in der Gasphase ist auch möglich, benötigt aber eine längere Verweilzeit und ist deswegen technisch schwer umsetzbar. Man kann auf den Bildern für Harnstoff, CO_2 und NH_3 deutliche Konzentrationsgradienten erkennen. Die Ergebnisse entsprechen qualitativ den Erwartungen zum Ablauf des Zersetzungsvorgangs.

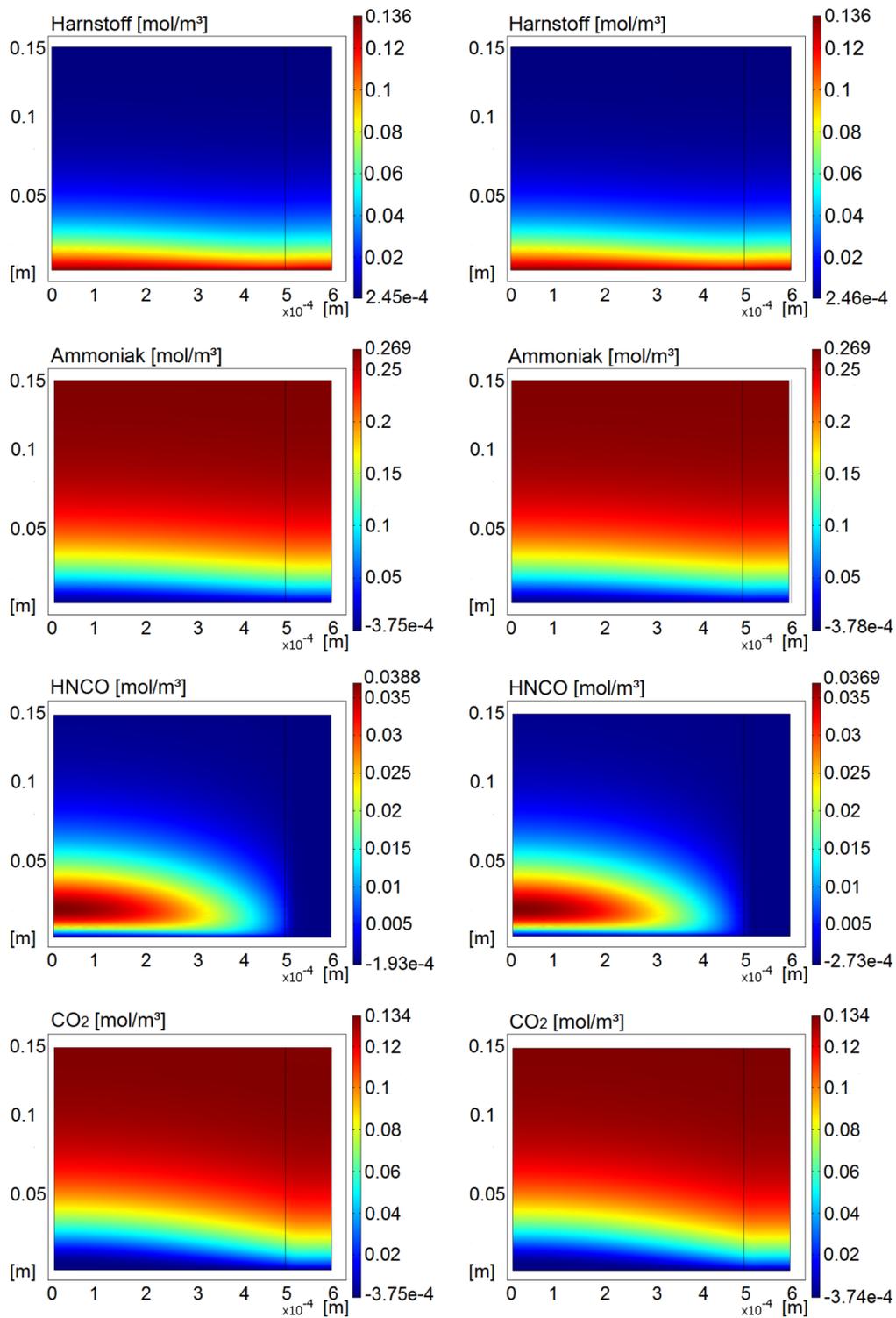


Abbildung 5.3: Harnstoffzersetzung bei Annahme der Umsatzlimitierung durch Filmdiffusion (links) bzw. Porendiffusion (rechts)

Die Hydrolyse von *HNCO* läuft sehr schnell ab und ist deshalb auf Abbildung 5.3 kaum zu erkennen. Die Isocyansäure ist schon wenige Millimeter

nach dem Eintritt in den Reaktor vollständig hydrolysiert. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Harnstoff-Zersetzung vor allem durch die erste Reaktion (Thermolyse) limitiert ist.

Man kann erkennen, dass die Zersetzungsreaktionen nach 70 *mm* abgeschlossen sind. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Länge des Katalysators von 150 auf 70 *mm* verkürzt werden kann. Bei einer Länge von 70 *mm* wird die Raumgeschwindigkeit bei mehr als 50.000 h^{-1} liegen. Dass die Raumgeschwindigkeiten bei AdBlue auf über 50.000 h^{-1} erhöht werden können, ist aus der SCR-Technik mit H-Kats bekannt. Damit sind die Berechnungsergebnisse im Einklang mit verfügbaren Daten, was den Aspekt der Katalysatorcharakterisierung angeht.

Die Messkampagne mit dem NH_3 -Generator hat eine erfolgreiche Funktion bei 30.000 h^{-1} gezeigt. In Übereinstimmung damit sind die im Kapitel 4 präsentierten Ergebnisse, die gezeigt haben, dass auch noch bei 30.000 h^{-1} ausreichende Umsätze erreicht werden.

Das Simulationsmodell betrachtet idealisierte Bedingungen unter Berücksichtigung von ausschließlich globalen Gasreaktionen. Trotzdem zeigt die Validierung der Simulation mit der Messung und Literaturangaben sehr gute Übereinstimmung. Bei einer Reaktionstemperatur von 300°C spielt es offenbar keine Rolle, ob eine Limitierung durch Poren- oder durch Filmdiffusion angenommen wird (s. Abbildung 5.3). Bei realen SCR-Anlagen ist der Phasenübergang von AdBlue der langsamste Schritt bei der NH_3 -Aufbereitung.

5.2 Wasserverdunstung bei GuFo60

Die Beschreibung der Verdunstung von Mehrkomponentensystemen ist komplex und verlangt einige Annahmen und Vereinfachungen (siehe Abschnitt 2.4.2). Bei der Verdunstung von Guanidinium Formiat (60% GuFo + 40% Wasser) ist es wichtig, schnell die wässrige Phase zu verdampfen. Falls die Verdunstung des Wassers vor dem Kontakt mit dem Hydrolyse-Katalysator nicht abgeschlossen ist, besteht die Gefahr der lokalen Abkühlung der Katalysatoroberfläche und der Entstehung von Ablagerungen. Die Verdunstung von GuFo60 läuft ähnlich wie bei AdBlue

ab, mit dem Unterschied, dass die wässrige Phase nur 40% beträgt. In der Aufheizphase wird der Tropfen zuerst auf eine mittlere Gleichgewichtstemperatur gebracht, danach läuft die Verdunstung ab. Da in der wässrigen GuFo60-Lösung das Wasser viel flüchtiger ist als Guanidin, wird bereits zu Beginn der Verdunstung das Wasser die Tropfen verlassen. In der Literatur existieren keine Angaben, ob die vollständige Zersetzung von Guanidinium Formiat auch ohne Katalysator nur in Heißluft ablaufen könnte. Vermutlich ist die Zersetzung möglich, aber durch die thermische Stabilität der Moleküle des Guanidins sollte die Zersetzung wesentlich mehr Verweilzeit in Anspruch nehmen als bei Harnstoff. Ein Indiz dafür ist der niedrigere Dampfdruck und der höhere Siedepunkt von GuFo60 im Vergleich zu AdBlue. Die Zersetzungsreaktionen von GuFo sind aufgrund der Molekülgröße äußerst komplexer Natur und die Entstehung von bis jetzt unbekanntem Zwischenprodukten kann nicht ausgeschlossen werden. Bei AdBlue ist bekannt, dass eine vollständige Zersetzung bei feiner Tropfengröße von weniger als $100 \mu\text{m}$ und eine Verweilzeit von deutlich über $0,1 \text{ sec}$ möglich ist. Frühere Studien von [Koebel u. Strutz, 2003] zeigen, dass neben Ammoniak und Isocyansäure auch harnstoffhaltiges Aerosol als dritte Phase erhalten bleibt (s. Abbildung 5.4). Theoretische Studien von [Grünwald, 2007] zeigen, dass z.B. bei einer Tropfengröße von $30 \mu\text{m}$ bei hohen Abgastemperaturen von 450°C die Wasserverdunstung erst nach $0,12 \text{ sec}$ abgeschlossen ist. Zu dem Zeitpunkt ist aber nur ca. 30% des Harnstoffs umgewandelt (s. Abbildung 5.5). Damit tritt ein System mit gasförmigen Zersetzungsprodukten und Harnstoffpartikeln auf.

Aufgrund der komplexen Zersetzungs Vorgänge und des ungeklärten GuFo-Verdunstungsverhaltens wurde nur die Verdunstungszeit des Wassers berechnet. Die Zweistoffdüse erzeugt sehr feine Tropfen mit Sauter-Durchmessern von $d_{32} < 20 \mu\text{m}$ und die größten Tropfen liegen bei $d_{90} < 30 \mu\text{m}$ (s. Tabelle 4.2 und Abbildung 4.7). Unter Berücksichtigung der GuFo60-Eigenschaften wurden bei unterschiedlichen Durchmessern von $50 \mu\text{m}$, $30 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ mit dem d^2 -Gesetz die Tropfengrößen in Folge der Wasserverdunstung als Funktion der Zeit berechnet (Abbildung 5.6). Zur Spezifikation der nötigen Stoffgrößen wurde eine Gleichgewichtstemperatur der Tropfen von etwa 70°C angenommen. In [Grünwald, 2007] wird diese Tropfentemperatur bzw. die Tropfenoberflächentemperatur für Harnstoffwasserlösung nach [Lefebvre, 1989] nach der 1/3-Regel berechnet. Da

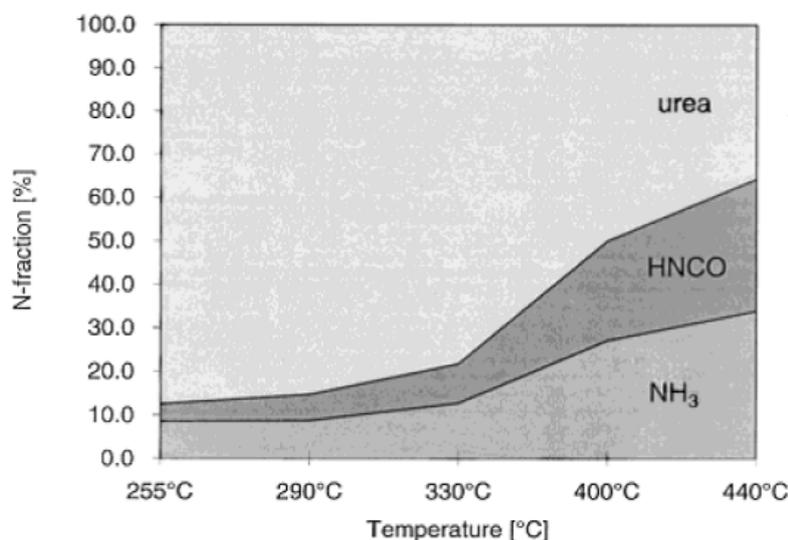


Abbildung 5.4: Harnstoff-Zersetzung bei einer Verweilzeit von 0,1 sec [Koebel u. Strutz, 2003]

Guanidinium Formiat und Harnstoffwasserlösung verwandt sind, kann angenommen werden, dass diese Temperatur auch für Guanidinium Formiat realistisch ist. GuFo60 hat 20% weniger Wärmespeicherkapazität, was zu einer kürzeren Aufheizphase führt.

In Abbildung 5.6 ist zu erkennen, dass die Tropfen deutlich unter $50 \mu\text{m}$ liegen sollten, um den Ammoniakgenerator klein und kompakt zu halten. Wie im Abschnitt 4.2 gezeigt wurde, kann diese Bedingung nur durch die Verwendung einer Zweistoffdüse erfüllt werden.

In Abbildung 5.6 ist die Aufheizphase nicht berücksichtigt, welche bei AdBlue aber nur wenige ms beträgt. Weiterhin muss noch zusätzlich die Heißluftabkühlung von ca. $30 - 50 \text{ K}$ berücksichtigt werden. Das Diagramm zeigt trotzdem einen energetischen Vorteil von GuFo60 gegenüber AdBlue. Die Wasserverdunstung wird trotz des höheren Siedepunkts von GuFo60 aufgrund der geringen Wasserkonzentration schneller als bei AdBlue abgeschlossen. Die Randbedingungen der in Abbildung 5.6 gezeigten Rechnungen repräsentieren besonders unvorteilhafte Bedingungen mit Abgaseintrittstemperaturen von bis zu 300°C . Beim Versuchsmotor, der für die an die Entwicklungsphase anschließenden Tests eingesetzt wurde, liegen die niedrigsten Abgastemperaturen vor dem Turbolader und damit am Eintritt des

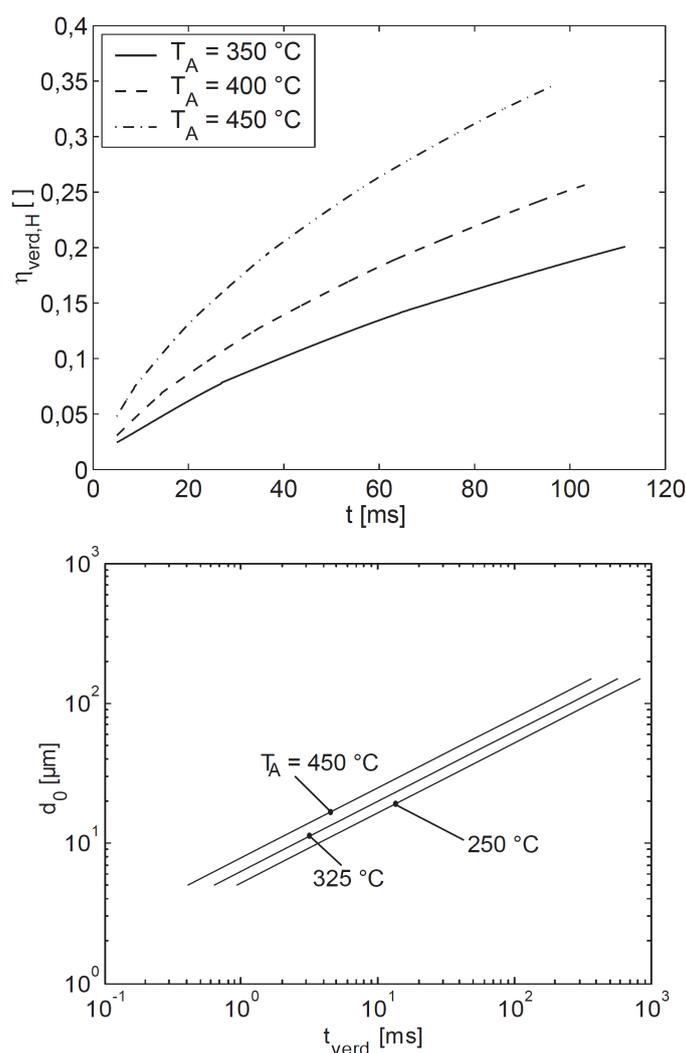


Abbildung 5.5: Harnstoffverdunstungsgrad (oben) und Wasserverdunstungsgrad (unten) als Funktion der Abgastemperatur und der Verweilzeit [Grünwald, 2007]

NH_3 -Generators jedoch bei über 400°C , womit mit einer weiter verbesserten Verdunstung zu rechnen ist.

Bei der Auslegung des Misch- und Verdunstungsraumes des Generators wurde die Zeit für die Wasserverdunstung berücksichtigt. In Tab. 5.2 wird die Verweildauer der Tropfen bis zum Erreichen des Katalysators mit allen Prototypen bei dem höchsten Enthalpiestrom gezeigt. Die Verweildauer ist eine Funktion des Mischraumvolumens und des Volumenstroms.

Der Mischraum bei Prototyp 4 stellt die längste Verweilzeit zur Verfügung und damit optimale Verdunstungsbedingungen. Die Prototypen 1 und 2

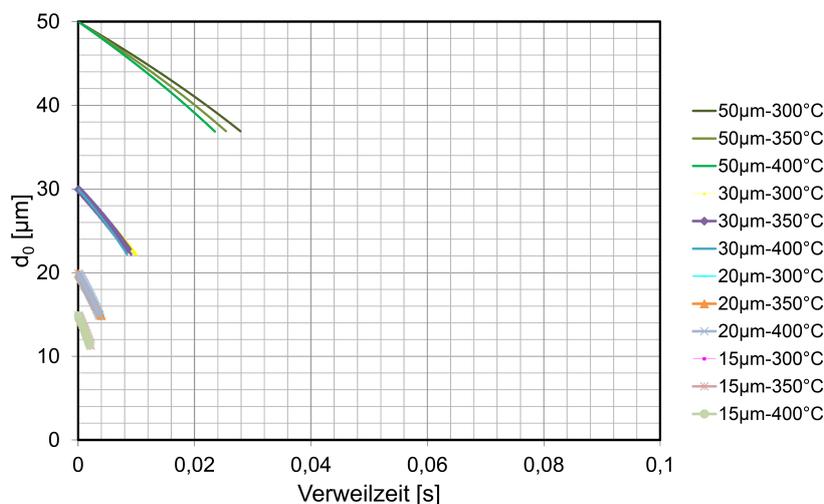


Abbildung 5.6: Wasserverdunstung von GuFo60 als Funktion der Temperatur und der Tropfengröße

Tabelle 5.2: Die Tropfenverweildauer [s] im Mischraum bei Prototyp 1-4

	300°C	350°C	400°C
Prototyp 1	0,046	0,042	0,039
Prototyp 2	0,046	0,042	0,039
Prototyp 3	0,159	0,146	0,135
Prototyp 4	0,190	0,175	0,162

konnten dagegen aufgrund der kurzen Verweilzeit nicht immer sichere Funktion des Generators mit GuFo60 gewährleisten, besonders bei niedrigen Enthalpieströmen. Durch die Verwendung des E-Kats wäre es grundsätzlich möglich, die Gefahr von Ablagerungen auf die Frontfläche des Katalysators zu vermeiden, aber dies ginge zu Lasten der Heizleistung, die 100 W deutlich überschreiten würde.

5.3 Kontakttemperatur

Die Kontakttemperatur ist die Temperatur, welche bei Kontakt zwischen Tropfen bzw. Partikeln und der Katalysatoroberfläche entsteht. Beim NH_3 -

Generator ist die Kontakttemperatur entscheidend für den Phasenübergang bzw. die Zersetzung auf der Katalysatoroberfläche. Die Zersetzungsreaktionen sind temperaturabhängig, endotherm und bei einem ungünstigen Temperaturfenster $< 250^\circ\text{C}$ kann die Funktion des Generators beeinträchtigt werden. Die Kontakttemperatur lässt sich als Funktion der Tropfentemperatur, der Katalysatortemperatur und der physikalischen Eigenschaften des Reduktionsmittels und der Kontaktflächen beschreiben. Wie in Abschnitt 2.4.3 gezeigt wurde, wird die Katalysatortemperatur durch die Wärmeeindringtiefe b bestimmt.

Tabelle 5.3: Berechnung der Wärmeeindringtiefe b

	H_2O	AdBlue	GuFo60	Harnstoff(f)	GuFo(f)	Metall	TiO_2
ρ (kg/m^3)	965	1087	1166	1335	-	7160	4290
λ ($\text{W}/(\text{m K})$)	0,65	0,57	0,51	0,25	-	13,9	1
C_p ($\text{J}/(\text{kg K})$)	4197	3510	2700	1453	-	600	501,9
b ($\text{W s}^{0,5}/(\text{m}^2 \text{K})$)	1,62	1,47	1,27	0,70	0,60	7,73	1,47

In Tabelle 5.3 sind die Wärmeeindringtiefen b als Funktion der Stoffeigenschaften berechnet. Man kann einen großen Unterschied zwischen wässrigen Lösungen und Harnstoff als Feststoff erkennen. Es liegen keine gemessenen Werte über die Stoffeigenschaften von Guanidinium Formiat als Feststoff für die Berechnung der Wärmeeindringtiefe vor. Aufgrund dessen wurde in der Tabelle ein Wert von ca. 0,6 angenommen. Dieser Wert ist nahe am Wert von Harnstoff(f) und entspricht einem ähnlichen Verhältnis zu GuFo60 wie AdBlue zu Harnstoff(f).

Der Tabelle 5.3 ist weiterhin zu entnehmen, dass es einen großen Unterschied ausmacht, ob die Tropfen auf beschichtete (TiO_2) oder unbeschichtete Oberflächen (Metall) treffen. Der Faktor liegt bei 1:5. Diese Tatsache ist vor allem für Harnstoff relevant, da die ablagerungsfreie GuFo60-Zersetzung ohnehin nur auf beschichteten Oberflächen möglich ist.

Die berechnete Kontakttemperatur als Funktion der Tropfentemperatur wird in Abbildung 5.7 für drei Katalysator Temperaturen von 300°C , 350°C und 400°C gezeigt. In Abbildung 5.7 ist zu erkennen, dass die wässrigen Lösungen deutlich niedrigere Kontakttemperaturen mit dem Katalysator im Vergleich zu Harnstoff(f) und GuFo(f) als Feststoffe aufweisen. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Wasserverdunstung unbedingt vor dem Kontakt

mit der Katalysatoroberfläche abgeschlossen sein muss, da die optimale Zersetzung von GuFo60 bei Temperaturen von über 250°C liegt.

Bei ausreichend langen Verweilzeiten werden nach der Wasserverdunstung die Reduktionsmittelpartikel weiter aufgeheizt. Lange Verweilzeiten können beispielsweise durch lange gerade Rohre realisiert werden, in denen aber möglichst kein Kontakt der GuFo-Tropfen mit den Rohrwänden auftreten darf. Längere Verweilzeiten sind an sich erwünscht, aber auch mit technischem Aufwand und dem Risiko von Ablagerungen verbunden. Beim NH_3 -Generator wird das Konzept verfolgt, dass zumindest die Wasserverdunstung vor dem Kontakt mit dem Kat abgeschlossen muss. Bei Prototyp 4 mit TiO_2/Au -Beschichtung wurden die Eintrittstemperaturen von 270°C bis 400°C (Kapitel 4.4.1) variiert. Die Frontflächentemperatur wurde dabei durch den E-Kat konstant auf 350°C gehalten. Damit war immer eine ablagerungsfreie und nahezu vollständige Zersetzung gegeben. Wie aus der Abbildung 5.7 ersichtlich, ist diese Katalysatortemperatur unbedingt erforderlich. Bei der Verdunstung besitzen die Tropfen eine Gleichgewichtstemperatur von ca. 70°C . Durch die Verdunstung wird noch zusätzlich ein Teil der Abgasenthalpie für die Wasserverdunstung entnommen, was je nach der Dosiermenge zu einer Absenkung der Temperatur von ca. $30 - 40\text{ K}$ führen kann. Dies reduziert die tatsächliche Eintrittstemperatur in den Katalysator entsprechend.

Über die Kontakttemperatur kann erklärt werden, warum durch den E-Kat eine Frontflächentemperatur von 350°C gehalten werden muss: Bei einer Katalysatortemperatur von mind. 350°C und einer Tropfentemperatur von etwa 70°C kann aus Abbildung 5.7 für GuFo(f) eine Kontakttemperatur von über 250°C erreicht, die minimale Zersetzungstemperatur für GuFo. Es ist damit zu rechnen, dass zusätzliche endotherme Effekte aus der Zersetzung, Wärmeverluste etc. die Kontakttemperatur weiter reduzieren, womit man in die Nähe der notwendigen Minimaltemperatur kommt. Die Kontakttemperaturen bei AdBlue(f) liegen im Vergleich zu GuFo60 um etwa 10°C niedriger. In Abschnitt 2.2.1 wurde die Zersetzung von Harnstoff im Katalysator beschrieben sowie auf die Tatsache hingewiesen, dass die vollständige Zersetzung schon ab 220°C abgeschlossen sein muss. Abbildung 5.7 zeigt, dass für AdBlue ausreichende Kontakttemperaturen erreicht werden, wenn die Katalysatortemperatur 350°C erreicht. Dies entspricht den Erfahrungen aus den Messkampagnen mit AdBlue.

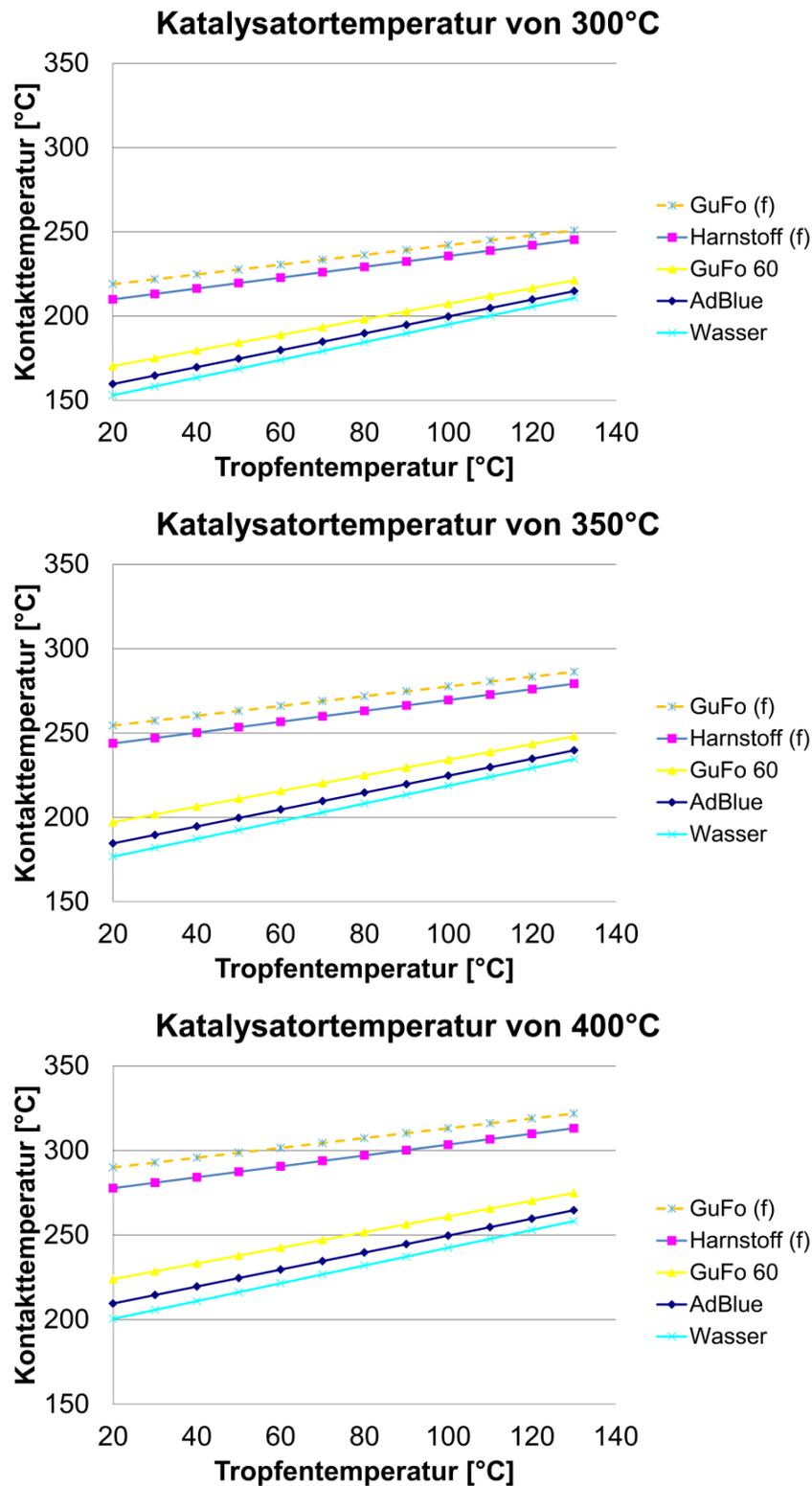


Abbildung 5.7: Kontakttemperatur als Funktion der Tropfen- und der Katalysatortemperatur

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des BFS-Projekts Nr.823/08 NORA „*NO_x*-Reduzierung in motorischen Abgas mit Guanidinsalzen“.

Die Ziele lagen in der Entwicklung und Optimierung von Verfahren zur Ammoniakherzeugung „on Bord“ von Diesel-PKWs mit neuartigen flüssigen Reduktionsmitteln. Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten war die Entwicklung eines funktionsfähigen *NH₃*-Generators zur Erzeugung von Ammoniak unter gegebenen reduktionsmittelspezifischen und motorischen Randbedingungen. Im Vordergrund standen das Reaktorkonzept, die Komponentenauswahl sowie das Thermomanagement des Generators. Hauptenthalpiequelle im Generator für die Zersetzung ist heißes Abgas, das vor dem Abgasturbolader entnommen wird. Bei Schwachlast oder im Leerlauf wird der Generator durch eine elektrische Heizung unterstützt.

Es kamen drei Ammoniakvorläufersubstanzen auf der Basis von GuFo zum Einsatz: GuFo60 (60% Guanidinium Formiat), GuFo41/16 (41% Guanidinium Formiat und 16% Harnstoff) und GuFo45 (45% Guanidinium Formiat) sowie außerdem harnstoffbasiertes AdBlue (32.5% Harnstoff). In allen Fällen wurde eine qualitative Zersetzung aller GuFo-basierten Ammoniak-vorläufersubstanzen auf beschichteten Hydrolyse-Katalysatoren (Metallträger) erreicht. Dabei kam ein neuartiger golddotierter Katalysator zum Einsatz, welcher die Zersetzung des Reduktionsmittels zusätzlich unterstützt und gleichzeitig die Entstehung von Nebenprodukten wie Blausäure, Methanamid und Ameisensäure vermeidet.

Das optimale Katalysatorsystem besteht aus zwei Stufen: Stufe 1 ist ein Katalysator mit 400 *cp_{si}* (Emicat 1.5 *kW*), der als Reduktionsmittelverdampfer wirkt und der bei Kaltstart und zu niedrigen Abgastemperaturen elektrisch beheizt wird. Im zweiten Teil findet die chemische Reaktion auf einem Katalysator mit Mischerstruktur vom Typ LS/PE mit 300 *cp_{si}* statt, wobei durch Verbesserung des Stofftransports die ablagerungsfreie Zersetzung erreicht wird.

Es wurde gezeigt, dass die Zweistoffdüse neben dem TiO_2/Au -H-Kat die Schlüsselkomponente für den NH_3 -Generator ist. Die Zerstäubung von GuFo mit Einstoffdüsen ist nicht verstopfungssicher und damit nicht zielführend für die Zukunft.

Die Kombination aus einer tangentialen Einströmung des Generators und einer ausreichend langen Verdampfungsstrecke führt zur gleichmäßigen Frontflächenbeaufschlagung bei gleichzeitiger vollständiger Wasserverdampfung vor dem Katalysatorkontakt.

Entscheidend für die Funktion des Generators sind hohe Zersetzungstemperaturen von mindestens $350^\circ C$ auf dem Katalysator und die vollständige Wasserverdampfung. Eine ausreichend hohe Kontakttemperatur zwischen der Ammoniakvorläufersubstanz und der Katalysatoroberfläche ist für die Umsetzung entscheidend. Auf der Basis dieser Größe lässt sich erklären, warum Temperaturen von über $300^\circ C$ erforderlich sind. Die Thermostatisierung der ersten Katalysatorstufe auf $350^\circ C$ liefert optimale Betriebsverhältnisse.

Sowohl AdBlue, GuFo als auch ternäre Lösungen (Harnstoff & GuFo) konnten mit dem NH_3 -Generator umgesetzt werden. Damit ist gezeigt, dass das verfolgte Konzept eine hohe Flexibilität hinsichtlich des eingesetzten Reduktionsmittels hat.

Das Konzept wurde erfolgreich am Motorenprüfstand getestet und hat eine wesentliche Effizienzsteigerung im Vergleich zum Standard AdBlue-SCR-Verfahren erreicht. Die Konzentrationen von unerwünschten Nebenprodukten nach dem SCR lagen unter der Detektionsgrenze von 1 ppm .

Im transienten Betrieb lag der NO_x -Umsatz bei mehr als 57% (Standard SCR bei ca. 46%). Im FTP75-Prüfzyklus wurde eine Steigerung der NO_x -Reduzierung von ca. 31% auf etwa 48% gemessen.

Im Rahmen dieser Dissertation entstanden am Lehrstuhl für Thermodynamik in den Jahren 2008 bis 2011 die im Folgenden ausgeführten studentischen Arbeiten, welche unter die fachliche und wissenschaftliche Betreuung des Autors standen. Ergebnisse aus diesen Arbeiten sind in diese Dissertation übernommen. Der Autor dankt hiermit explizit an allen betreuten Studenten für die Unterstützung dieser wissenschaftlichen Arbeit.

Student	Studien/-Diplomarbeit
Losher R.	<i>Entwicklung und Inbetriebnahme einer Düse für NO_x-Reduzierung mit SCR-Technik in motorischen Abgasen mit Ammoniakvorläufersubstanzen in einem Ammoniakgenerator</i> , Semesterarbeit, 2009
Losher R.	<i>Abgasnachbehandlungsstrategie zur Einhaltung zukünftiger Emissionsgrenzwerte für schnelllaufende Offroad- und Marine-Dieselmotoren unter Einsatz von Kraftstoffen mit hohem Schwefelgehalt</i> , Diplomarbeit, 2010
Waim T.	<i>NO_x-Reduzierung im motorischen Abgas mit Ammoniakvorläufersubstanzen. Entwicklung eines Ammoniakgenerators der ersten Generation</i> , Semesterarbeit, 2010
Bauer F.	<i>Konstruktion und Inbetriebnahme eines Düsenprüfstandes zur Untersuchung von SCR Dosiereinheiten mit Ammoniakvorläufersubstanzen</i> , Semesterarbeit, 2010
Rarrek A.	<i>NO_x-Reduzierung im motorischen Abgas mit SCR Technik. Numerische Optimierung eines Ammoniakgenerators</i> , Bachelor's Thesis, 2010
Gojo A.J.	<i>NO_x-Reduzierung im motorischen Abgas mit SCR-Technik. Untersuchung von Ammoniakgeneratoren</i> , Semesterarbeit, 2010
Schneider S.	<i>Weiterentwicklung und Optimierung eines Ammoniakgenerators zur NO_x-Reduzierung im motorischen Abgas mit Guanidiniumformiat</i> , Semesterarbeit, 2011
Czingon M.	<i>Aufbau und Inbetriebnahme eines Heizgasprüfstandes für SCR Technik</i> , Semesterarbeit, 2011

Im Rahmen dieser Dissertation und des Forschungsvorhabens der Bayerischen Forschungsstiftung mit Thema „NO_x-Reduzierung im motorischen Abgas mit Guanidinsalzen (NORA)“ wurden vom Lehrstuhl für Thermodynamik eingebrachte Ideen durch mehrere nationale und internationale Patentanmeldungen geschützt. Die Schutzrechte wurden entsprechend den Forschungs- und Entwicklungsvertrag an Fa. AlzChem, Trosberg übertragen.

Author	Patent
Gerhart, C.; Sattelmayer, T.; Toshev, P.	<i>Ammoniakgasgenerator sowie Verfahren zur Erzeugung von Ammoniak zur Reduzierung von Stickoxiden in Abgas</i> , DE 10 2011 106 243 A1; WO 2013/004629 A3; WO 2013/0046
Gerhart, C.; Sattelmayer, T.; Toshev, P.	<i>Verfahren zur Erzeugung von Ammoniak aus einer Ammoniakvorläufersubstanz zur Reduzierung von Stickoxiden in Abgasen</i> , DE 10 2011 106 243 A1 2013.01.03; WO 2013/004630 A3; WO 2013/004630 A2
Gerhart, C.; Sattelmayer, T.; Toshev, P.	<i>Ammoniakgasgenerator zur Erzeugung von Ammoniak zur Reduzierung von Stickoxiden in Abgas</i> , WO 2013/004634 A3 ; WO 2013/004634 A2

Referenzen

- [EU7 2007] *Verordnung(EG) des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2007 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge.* 2007. – Europäische Kommission
- [Bank u. a. 2013] BANK, R. ; BUCHLOLZ, B. ; HARNDORF, H. ; RABE, R.: High-Pressure SCR at Large Diesel Engines for Reliable NO_x -Reduction and Compliance with IMO Tier III Standards. In: *CIMAC Paper* (2013), Nr. 188
- [Bernhard u. a. 2011] BERNHARD, A. ; CZEKAJ, I. ; ELSENER, M. ; WOKAUN, A. ; KRÖCHER, O.: Evaporation of Urea at Atmospheric Pressure. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011), Nr. 12, S. 2581–2589
- [Bernhard u. a. 2012] BERNHARD, A. ; PEITZ, D. ; ELSENER, M. ; WOKAUN, A. ; KRÖCHER, O.: Hydrolysis and Thermolysis of Urea and Its Decomposition Byproducts Biuret, Cyanuric Acid and Melamine over Anatase TiO_2 . In: *Applied Catalysis B: Environmental* 134 (2012), Nr. 115–116, S. 129 –137
- [Bird u. a. 2007] BIRD, R.B. ; STEWART, W.E. ; LIGHTFOOT, E.N.: *Transport Phenomena*. Wiley, 2007 <http://books.google.co.uk/books?id=L5FnN1IaGfcC>. – ISBN 9780470115398
- [Birkhold 2007] BIRKhold, F.: *Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden in Kraftfahrzeuge: Untersuchungen der Einspritzung von Harnstoffwasserlösung*, Technische Universität Karlsruhe, Dissertation, 2007
- [Birkhold u. a. 2006] BIRKhold, F. ; MEINGAST, U. ; DEUTSCHMANN, O.: 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 Int. J. Engines* (2006), Nr. 2006-01-0643

- [Brüne u. a. 2009] BRÜNE, H. J. ; HONEDER, J. ; RASCHL, P. ; SCHINNERL, M. ; TANGEMANN, R.: Diesel Emissionstechniken von BMW für künftige weltweite Abgasnormen. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* (2009), Nr. 03, S. 210–216
- [Broadbelt 2003] BROADBELT, L.: *Kinetics of Catalyzed Reaction-heterogeneous*. ISBN: 978-0-471-24183-6 : Encyclopedia of Catalyst. Wiley-Interscience, 2003
- [Com 2009] COMSOL MULTIPHYSICS (Hrsg.): *Model Library Chemical Engineering Mode. Comsol Version Selective Catalytic Reduction of NOx*. Comsol Multiphysics, 2009. <http://www.comsol.de/model/nox-reduction-in-a-monolithic-reactor-10194>
- [Devadas 2006] DEVADAS, M.: *Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitrogen Oxides with Ammonia over Fe – ZSM – 5*, ETH Zürich, Dissertation, 2006
- [Devadas u. a. 2006] DEVADAS, M. ; KRÖCHER, O. ; ELSENER, M. ; WOKAUN, A. ; SOGER, N. ; PFEIFER, M.: Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitrogen Oxides with Ammonia over Fe-ZSM-5. In: *Appl. Catal., B* (2006), Nr. 67, S. 187–196
- [Dreves u. a. 2013] DREVES, J. ; RICKERT, C. ; RUSCHMEYER, K. ; JANZEN, J.: Applikation eines SCR Konzepts für zweistufig aufgeladene Großdieselmotoren / FAD. 2013. – Konferenz
- [Döring u. a. 2012] DÖRING, A. ; EMMERLING, G. ; ROTHE, D.: Downsizing der EuroVI-Abgasnachbehandlung auf das Niveau des EuroIII-Schalldämpfer / 33.Internationales Wiener Motorensymposium. 2012. – Konferenz
- [Döring u. Jacob 2001] DÖRING, A. ; JACOB, E.: GD-Kat: Abgasnachbehandlungssystem zur Verringerung von Partikeln- und NOx-Emissionen bei Nutzfahrzeug-Dieselmotoren in Motorische Verbrennung / 5.Tagung, HdT Essen. 2001. – Konferenz
- [Eichelbaum u. a. 2010] EICHELBAUM, M. ; FARRAUTO, R. J. ; CASTALDI, M. J.: The Impact of Urea on the Performance of Metal Exchanged Zeolites for the Selective Catalytic Reduction of NOx: Pyrolysis and Hydroly-

- sis of Urea over Zeolite Catalysts. In: *Applied Catalysis B: Environmental* (2010), S. 90– 97
- [Fujibayashi u. Baba 2013] FUJIBAYASHI, T. ; BABA, S.: Development of Marine SCR System for Large Two-Stroke Diesel Engines Complying with IMO *NOx* Tier III. In: *CIMAC Paper* (2013), Nr. 29
- [Gerhart u. a. 2010] GERHART, C. ; KRIMMER, H. P. ; SCHULZ, B. ; PEITZ, D. ; KRÖCHER, O. ; HEUBUCH, A. ; WACHTMEISTER, G. ; TOSHEV, P. ; SATTELMAYER, T.: Next Generation of Flexible and Reliable SCR-Systems. In: *CIMAC Paper* (2010), Nr. 242
- [Gerhart u. a. 2011a] GERHART, C. ; KRIMMER, H. P. ; SCHULZ, B. ; PEITZ, D. ; KRÖCHER, O. ; HEUBUCH, A. ; WACHTMEISTER, G. ; TOSHEV, P. ; SATTELMAYER, T.: *NOx*-Reduzierung im motorischen Abgas mit Guanidinsalzen / Bayrische Forschungsstiftung. 2011. – Abschlussbericht, Nr.: 823/08
- [Gerhart u. a. 2012a] GERHART, C. ; KRIMMER, H. P. ; SCHULZ, B. ; PEITZ, D. ; KRÖCHER, O. ; HEUBUCH, A. ; WACHTMEISTER, G. ; TOSHEV, P. ; SATTELMAYER, T.: Development of 3rd Generation SCR *NH₃*-Direct Dosing System for Highly Efficient *DeNOx*. In: *SAE Int. J. Engines* (2012), Nr. 01–1078
- [Gerhart u. a. 2011b] GERHART, C. ; KRIMMER, H.P. ; SCHULZ, B. ; PEITZ, D. ; KRÖCHER, O. ; HEUBUCH, A. ; WACHTMEISTER, G. ; TOSHEV, P. ; SATTELMAYER, T.: SCR *NH₃*-Direktdosierung am Pkw-Motor mittels eines autarken *NH₃*-Gasgenerators / 7th International CTI Conference SCR Systems. 2011. – Forschungsbericht
- [Gerhart u. a. 2012b] GERHART, C. ; SCHLUTZ, B. ; KRÖCHER, O. ; PEITZ, D. ; JACOB, E.: Selektive Katalytische Reduktion von Stickoxiden-Teil 1: Formiate als Ammoniak-Speicherverbindung. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* (2012)
- [Gläser u. a. 2013] GLÄSER, R. ; DEUTSCHMANN, O. ; BÖHM, J. ; RAMMELT, T. ; HAUCK, C.: Untersuchung der Ammoniak-SCR von Stickoxiden bei erhöhtem Druck für Pre-Turbo-SCR-Anwendungen / FVV. 2013. – Abschlussbericht Nr.:1120

- [Gremich u. Günzler 2003] GREMICH, H. ; GÜNZLER, H.: *IR-Spektroskopie*. ISBN 3-527-30801-6 : Wiley-VCH, 2003
- [Grünwald 2007] GRÜNWARD, J.: *Verbesserung der Reduktionsmitteldispersion und -verdunstung in SCR-Abgasanlagen*, Technische Universität München, Dissertation, 2007
- [Grünwald u. a. 2007] GRÜNWARD, J. ; STEINBACH, S. ; SATTELMAYER, T.: Design of Compact AdBlue Evaporation and Homogenization Zones / MinNO_x. 2007. – Konferenz
- [Hagelücken 2005] HAGELÜCKEN, C.: *Autoabgaskatalysatoren*. ISBN-13: 978-3816919322 : Expert Verlag, 2005
- [Harth u. a. 2012] HARTH, K. ; KUMAR, S. ; BURK, P.: Intelligente Katalysatorentechnologien für die zukünftige Emissionskontrolle in Fahrzeugen / 33.Internationales Wiener Motorensymposium. 2012. – Konferenz
- [Hauck u. Lercher 2007] HAUCK, J. ; LERCHER, J.: Surface Chemistry and Kinetics of the Hydrolysis of Isocyanic Acid on Anatase. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007), S. 91–99
- [Heck u. a. 2009] HECK, R. ; GULATI, S. ; FERRAUTO, J.: *Catalytic Air Pollution Control, Commercial Technology*. 3. ISBN: 978-0-470-27503-0 : Wiley-VCH, 2009
- [Herr 2004] HERR, A.: *Thermische Zersetzung von Festharstoff für mobile SCR Katalysatoranwendungen*, Technische Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2004
- [Heubuch u. a. 2012a] HEUBUCH, A. ; TOSHEV, P. ; WACHTMEISTER, G. ; SATTELMAYER, T.: Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden. Nebenstromverfahren zur Bereitstellung gasförmigen Ammoniaks. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 12 (2012)
- [Heubuch u. a. 2012b] HEUBUCH, A. ; WACHTMEISTER, G. ; TOSHEV, P. ; SATTELMAYER, T. ; PEITZ, D. ; KRÖCHER, O. ; GERHART, C. ; SCHULZ, B. ; BRUNNER, R. ; JACOB, E.: Neue Verfahren zur Ammoniakbereitstellung und Messung für die SCR-Anwendung / Wissenschaftsymposium Automobiltechnik, Wisau. 2012. – Tagung

- [Jacob 2006] JACOB, E.: Perspektiven der mobilen SCR-Technik / Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentchnik. 2006. – Konferenz
- [Jacob 2012] JACOB, E.: Diskontinuierlich arbeitende Systeme werden aussterben. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* (2012), Nr. 09
- [Jacob u. Doering 2003] JACOB, E. ; DOERING, A.: Vom SCR-Katalysator zum gesteuerten Dieselmotorkatalysator / VDA Technischer Kongress, Frankfurt. 2003. – Tagung
- [Jacob u. Döring 2000] JACOB, E. ; DÖRING, A.: Abgasnachbehandlungssystem zur simultanen Kohlenstoff-Partikel-Oxidation und NO_x -Reduktion für Euro IV/V-Nfz-Dieselmotoren / 21.Internationales Wiener Motorensymposium. 2000. – Konferenz
- [Jacob u. Döring 2003] JACOB, E. ; DÖRING, A.: Vom SCR-Katalysator zum gesteuerten Dieselmotorkatalysator / VDA Technischer Kongress, Wolfsburg. 2003. – Konferenz
- [Jacob u. a. 1998] JACOB, E. ; EMMERLING, G. ; DÖRING, A. ; HARRIS, M. ; HUPFELD, B.: NO_x -Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystem (GD-Kat) / 19.Internationales Wiener Motorensymposium. 1998. – Konferenz
- [Jacob u. a. 2006] JACOB, E. ; MÜLLER, R. ; SCHEERER, A. ; CARTUS, T. ; SPENGLER, J.: Hoch-AGR-Dieselmotor und Hochleistungs-SCR-Katalysatorsystem: Garanten für niedrigste NO_x - und Rußemissionen / VDI. 2006. – Forschungsbericht
- [Knoezinger u. a. 2008] KNOEZINGER, H. ; SCHUETH, F. ; WEITKAMP, J.: *Handbook of heterogeneous catalysis*. ISBN 978-3527312412, 2008
- [Koebel u. a. 2001] KOEBEL, M. ; ELSENER, M. ; MADIA, G.: Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO_2 at Low Temperatures. In: *Ind. Eng. Chem. Res* 40 (2001), S. 52–59
- [Koebel u. Strutz 2003] KOEBEL, M. ; STRUTZ, O.: Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects. In: *Ind. Eng. Chem. Res* 40 (2003), S. 2093–2100

- [Kröcher 2007] KRÖCHER, O.: New Challenges for Urea-SCR Systems: From Vanadia-Based to Zeolite-Based SCR Catalysts / 1st Conference MinNOx. 2007. – Konferenz
- [Kröcher u. a. 2008] KRÖCHER, O. ; ELSENER, M. ; JACOB, E.: Neue Reduktionsmittel für die Low *NOx*-SCR-Technik / 5. Int.Forum Abgas-und Partikel-Emissionen. 2008. – Konferenz
- [Kröcher u. a. 2009] KRÖCHER, O. ; ELSENER, M. ; JACOB, E.: A Model Gas Study of Ammonium Formate, Methanamide and Guanidinium Formate as Alternative Ammonia Precursor Compounds for the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides in Diesel Exhaust Gas. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009), S. 66–82
- [Kufferath 2002] KUFFERATH, A.: *Über den Zusammenhang von Düseninnenströmung und Spraycharakteristik beim innenmischenden Zweistoffzerstäuber*, Technische Universität Karlsruhe, Dissertation, 2002
- [Kurth u. a. 2013] KURTH, V. ; MOERCK, A. ; PITTER, O. ; HERBERGER, P.: Charakterisierung von $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ -, Eisenzeolith und Kupferzeolith-SCR Katalysatoren am Motorenprüfstand mit Fokus auf Non-Road-Anwendungen / FAD. 2013. – Konferenz
- [Lacin u. a. 2011] LACIN, F. ; KOTRBA, A. ; HAYWORTH, G ; SULLIVAN, H.: SOLID SCR: Demonstrating an Improved Approach to NOx Reduction via a Solid Reductant. In: *SAE Int. J. Engines* (2011)
- [Lechler 2009] LECHLER, J.: *Vorlesungsskript - Reaktionstechnik und Katalyse*. Technisch Universität München, 2009
- [Lefebvre 1989] LEFEBVRE, A.: *Atomization and Spray*. Hemisphere Publishing Corporation, 1989
- [Matters u. a. 2004] MATTERS, W. ; MAYR, K. ; NEUHAUSER, W. ; STEINPARZER, F: BMW-Sechszylinder- Dieselmotor mit Euro-4-Technik. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 65 (2004), S. 540–550
- [Mladenov 2010] MLADENOV, N.: *Modellierung von Autoabgaskatalysatoren*, Technische Universität Karlsruhe, Dissertation, 2010

- [Neusser u. a. 2013] NEUSSER, H. J. ; KAHRSZEDT, J. ; JELDEN, H. ; DORRENKAMP, R.: Die Euro-6-Motoren des modularen Dieselmotorkastens von Volkswagen. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 74 (2013), Nr. 6
- [Ofner 2001] OFNER, B.: *Dieselmotorische Kraftstoffzerstäubung und Gemischbildung mit Common Rail Einspritzsystem*, Technische Universität München, Dissertation, 2001
- [Peitz 2012] PEITZ, D.: *Investigation on the Catalytic Decomposition of Guanidinium Formate, Ammonium Formate and Methanamide as NH₃-Precursors for the Selective Catalytic Reduction of NO_x*, ETH Zürich, Dissertation, 2012
- [Peitz u. a. 2011] PEITZ, D. ; KRÖCHER, O. ; ELSENER, M. ; TOSHEV, P. ; SATTELMAYER, T. ; HEUBUCH, A. ; WACHTMEITER, G. ; B.SCHULZ ; GERHART, C. ; KRIMMER, H.P. ; JACOB, E.: Catalytic Decomposition of Guanidinium Formate for on-board Ammonia Gas Production, Independent of Engine Operation / FAD. 2011. – Tagung
- [Polifke u. Kopitz 2009] POLIFKE, W. ; KOPITZ, J.: *Wärmeübertragung: Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. Addison-Wesley Verlag, 2009
- [Reid u. Sherwood 1958] REID, R. C. ; SHERWOOD, T. K.: *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Book Company, 1958
- [Richter 2003] RICHTER, T.: *Zerstäuben von Flüssigkeiten*. ISBN-13: 978-3816923091 : Expert Verlag, 2003
- [Rose u. a. 2011] ROSE, D. ; BOGEN, T. ; NICOLIN, P.: Filter-Technologien zur Reduzierung von Partikelemissionen bei direkteinspritzenden Benzinmotoren / FAD. 2011. – Tagung
- [Schaber u. a. 2004] SCHABER, P. M. ; COLSON, J. ; HIGGINS, S. ; THIELEN, D. ; ANSPACH, B. ; BAUER, J.: Thermal Decomposition (pyrolysis) of Urea in an Open Reaction Vessel. In: *Thermochimica Acta* 424 (2004), S. 131–142
- [Schmalzing 2001] SCHMALZING, C.: *Theoretische und experimentelle Untersuchung zum Strahlausbreitungs- und Verdampfungsverhalten aktueller Diesel-Einspritzsysteme*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2001

- [Schmidt 2004] SCHMIDT, L.: *The Engineering of Chemical Reactions*. ISBN-13: 978-0195169256 : Oxford University Press, 2004
- [Shaub u. a. 2003] SHAUB, G. ; UNRUH, D. ; WANG, J. ; TUREK, T.: Kinetic Analysis of Selective Catalytic NO_x Reduction (SCR) in a Catalytic Filter. In: *Chemical Engineering and Processing* 42 (2003), S. 365
- [Steinbach 2007] STEINBACH, S.: *Einfluss der Transportvorgänge auf die Effizienz von Harnstoffkatalysatoren in SCR-Abgasanlagen*, Technische Universität München, Dissertation, 2007
- [Steinbach u. a. 2007] STEINBACH, S. ; GRÜNWARD, J. ; GLÜCKERT, U. ; SATTELMAYER, T.: Characterisation of Structured Hydrolysis Catalysts for Urea-SCR. In: *Topics in Catalysis* 42–43 (2007), S. 99–103
- [Sung u. a. 2004] SUNG ; SOO ; JOON: Decomposition of Urea into NH_3 for SCR Prozess. In: *Ind. Eng. Chem. Res* 40 (2004), S. 4856–4863
- [Toshev u. a. 2010a] TOSHEV, P. ; SATTELMAYER, T. ; GERHART, C. ; KRIMMER, H.P. ; SCHULZ, B. ; KRÖCHER, O. ; PEITZ, D. ; WACHTMEISTER, G. ; HEUBUCH, A.: Development of a Reactor for the Conversion of Aqueous Guanidinium Formate to Ammonia in the SCR Process . Dechema Jahrestreffen Reaktionstechnik, 2010. – Posterpräsentation
- [Toshev u. a. 2010b] TOSHEV, P. ; SATTELMAYER, T. ; JACOB, E. ; GERHART, C.: Reactor for the Conversion of Aqueous Guanidinium Formate (GuFo) to Ammonia . MinNOx 3rd International Conference, 2010. – Konferenz
- [Traebert u. a. 2010] TRAEBERT, A. ; ZIMMERMANN, L. ; FREY, R. ; JOHANSSON, T.: *Investigation of a Combined Exhaust After-Treatment System for Commercial Vehicles*. 6th International Exhaust Gas and Particulate Emissions Forum, 2010
- [Wachmeister 2010] WACHMEISTER, G.: *Skriptum zur Vorlesung Verbrennungskraftmaschinen*. Technische Universität München, 2010
- [Wachtmeister u. a. 2012] WACHTMEISTER, G. ; HEUBUCH, A. ; TOSHEV, P. ; SATTELMAYER, T. ; PEITZ, D. ; KRÖCHER, O. ; GERHART, C. ; SCHULZ, B.: Neue Nebenstromverfahren zur katalytischen Zersetzung flüssiger Ammoniakvorläufersubstanzen für die SCR – Anwendung am

Beispiel des PKW-Dieselmotors / Tagung AVL Abgas und Partikelforum.
2012. – Tagung

[Wozniak 2003] WOZNIAK, G.: *Zerstäubungstechnik*. ISBN-13: 978-3540411703 : Verlag Springer, 2003

[Yang u. a. 2011] YANG, W. ; CHEN, Z. ; ZHOU, J. ; HUANG, Z. ; CEN, K.:
Catalytic Performance of Zeolites on Urea Thermolysis and Isocyanic Acid
Hydrolysis. Industrial and Engineering Chemistry Research. In: *Chemical
Engineering and Processing* 50 (2011), S. 7990 –7997