Untersuchung der Ablagerungsbildung durch Harnstofffolgeprodukte im Abgasstrang

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich
vorgelegte
DISSERTATION
von
Dipl.-Ing. Wolfgang Brack
aus
Memmingen

Dekan:	Prof. Dr. Willem Klopper
Referent:	Prof. Dr. Olaf Deutschmann
Korreferent:	Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt
Tag der mündlichen Prüfung:	

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand in der Zentralen Forschung und Vorausentwicklung der Robert Bosch GmbH in Gerlingen. Die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit erfolgte am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durch Herrn Prof. Dr. Deutschmann.

Frau Dr. Barbara Heine und Herrn Dr. Felix Birkhold möchte ich ganz herzlich für die Initiierung der Arbeit, die hervorragende fachliche Betreuung und ihre große Hilfsbereitschaft danken. Für den nötigen Freiraum und die fortwährende Unterstützung möchte ich Herrn Dr. Jörg Ziuber und Herrn Dr. Jörg Schöfer danken.

Herrn Dr. Matthias Kruse danke ich für die vielen fachlichen Anregungen insbesondere bei chemischen Fragestellungen. Herrn Mario Tuchen gilt mein besonderer Dank für die Durchführung der zahlreichen thermogravimetrischen Analysen sowie den damit verbundenen Diskussionen. Herrn Max Leonhard, Herrn Jochen Kammerer und Herrn Martin Braun danke ich für ihre rege Unterstützung bei den experimentellen Untersuchungen.

Darüber hinaus möchte ich allen Kollegen bei CR/ARH sowie bei DS/ETI2, DS-SX/EMP1, DS-SX/EMP4 und DS/EAS3 danken für die hervorragende Zusammenarbeit und für ihre Hilfsbereitschaft, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung der Arbeit sowie für die inhaltlichen Anregungen gilt mein herzlicher Dank Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann. Aber darüber hinaus danke ich auch allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie und Polymerchemie für Ihre Unterstützung, insbesondere Herrn Dr. Günter Schoch und Herrn Dr. Steffen Tischer. Für die Übernahme des Korreferats gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. Klaus Pachler für die kontinuierliche Unterstützung der Arbeit und Jenny für das sorgfältige Korrekturlesen.

Meinen Eltern sowie meinen Geschwistern gilt mein besonderer Dank für ihre stetige und uneingeschränkte Unterstützung.

Zu guter Letzt möchte ich aber allen ein herzliches Vergelts Gott sagen, die dafür gesorgt haben, dass während der Promotionszeit das Leben nicht zu kurz kam.

München, im Sommer 2015 Wolfgang Brack

Kurzfassung

Insbesondere bei leistungsstarken Dieselmotoren ist die selektive katalytische Reduktion (SCR) ein weitverbreitetes Verfahren zur Einhaltung der Stickstoffoxid (NOx)-Emissionsgrenzwerte. Zur Bereitstellung des erforderlichen Reduktionsmittels Ammoniak wird eine 32.5 %ige Harnstoffwasserlösung (AdBlue) in den Abgasstrang eingespritzt.

Um dabei eine einwandfreie Funktion des SCR-Systems zu gewährleisten, müssen die SCR-Einspritzkomponenten individuell auf die jeweilige Abgasanlage abgestimmt werden. Das Auslegungsziel ist hierbei, einen optimalen NOx-Umsatz über den SCR-Katalysator bei gleichzeitig minimalem Risiko von Ablagerungsbildung zu erreichen. Dies erfordert jedoch aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Abgaskonfigurationen eine Unterstützung durch die numerische Simulation.

Ablagerungen können im Abgasstrang entstehen, wenn sich bei auftretendem Spray-Wand-Kontakt ein flüssiger Wandfilm ausbildet und der im Film enthaltende Harnstoff zu festen Harnstofffolgeprodukten reagiert. Dies setzt adäquate Film- bzw. Wandtemperaturen und eine ausreichende Verweilzeit des Harnstoffs voraus. Solche Ablagerungen können sowohl eine auf den jeweiligen Motorbetriebspunkt angepasste HWL-Dosierung beeinträchtigen als auch den Abgasgegendruck erhöhen. Des Weiteren kann aus der thermischen Zersetzung der gebildeten Ablagerungen ein erhöhter Ammoniakschlupf resultieren. Folglich können feste Ablagerungen durch Harnstofffolgeprodukte eine fehlerfreie und robuste Applikation des SCR-Systems verhindern und müssen daher im Fahrzeugbetrieb vermieden werden.

Gegenstand dieser Arbeit sind die experimentelle Analyse, Beschreibung, Modellierung und Simulation der chemischen und physikalischen Mechanismen, die zur Ablagerungsbildung aufgrund von Harnstofffolgeprodukten führen. Mittels thermogravimetrischer Analysen (TGA) werden hierzu die thermische Zersetzung von Harnstoff und dessen wichtigste Folgeprodukte Biuret und Cyanursäure detailliert untersucht. Durchgeführte chemische Analysen der freigesetzten gasförmigen Zersetzungsprodukte sowie der im Tiegel verbleibenden festen Substanzen ermöglichen die Identifizierung der wichtigsten chemischen Reaktionen während der Harnstoffzersetzung und die Bestimmung der zugehörigen Reaktionskinetik. Basierend auf einer systematischen Variation der verwendeten Temperaturprofile, der Einwaagemengen und der Versuchsbedingungen wird die Übertragbarkeit des hergeleiteten Reaktionsschemas auf eine reale Applikation sichergestellt. Zusätzlich zu den chemischen Reaktionen im Wandfilm spielt im realen Fahrzeugbetrieb die Filmverdampfung eine signifikante Rolle.

Daher wird das hergeleitete Reaktionsschema für die Harnstoffzersetzung in die Wandfilmmodellierung eines kommerziellen Strömungssimulationsprogramms integriert. Dies ermöglicht die Beschreibung der konkurrierenden Mechanismen der Harnstoffchemie und der Harnstofffilmverdampfung. Die Modellierung der Filmverdampfung wird, basierend auf Grundlagenexperimenten am Heißgasprüfstand, parametrisiert und validiert.

Da sowohl die chemischen Reaktionen als auch die Filmverdampfung stark temperaturabhängig sind, müssen sowohl die Abkühlung durch die Spray-Wand-Interaktion als auch diejenige durch die Wandfilmverdampfung in der numerischen Simulation physikalisch korrekt modelliert werden. Das Abkühlungsverhalten wird an einer generischen Abgasanlage näher untersucht, um die für die numerische Simulation relevanten physikalischen Effekte zu identifizieren und deren Modellierung zu validieren.

Abschließend werden der Einfluss des Motorbetriebspunktes und der Einfluss der Spraycharakteristik auf die Bildung von Harnstofffolgeprodukten an einer generischen Abgasanlage untersucht. Die experimentell bestimmten Einflussgrößen werden den Simulationsergebnissen gegenübergestellt, um die Möglichkeiten und Grenzen der Modellierung aufzuzeigen. Basierend auf diesen Erkenntnissen werden Empfehlungen für mögliche Maßnahmen zur Ablagerungsvermeidung aufgezeigt.

Abstract

Stricter emissions limits for lean operated internal combustion engines require individually adapted concepts of engine-based methods and exhaust gas after-treatment systems to reduce nitrogen oxides (NOx) and soot emissions. The urea-based selective catalytic reduction (SCR) is a promising and widely used solution to reduce production of nitrogen oxides. Due to various exhaust configurations, it is important to support the development process at an early stage by numerical simulation. The estimation of deposit risk by numerical methods is a main target besides an evaluation of the uniformity of the reducing agent ammonia in front of the SCR-catalyst.

The formation of urea by-products occurs in unfavorable conditions, when AdBlue (a 32.5 % solution of high-purity urea in water) is sprayed into the exhaust system. This may lead to failure of the dosing strategy. Consequently, the SCR system cannot reach the maximum possible nitrogen oxide conversion, and the decomposition of existing urea by-products can result in a higher ammonia slip. Moreover, the deposits may clog the exhaust pipe, or increase the pressure drop. Since the impingement of spray on the wall, as the formation of a liquid wall film cannot be avoided in many cases, it is necessary to consider the competitive processes of wall film evaporation and chemical conversion into solids to increase the simulation reliability regarding deposit risk.

Urea deposits appear if the rate of formation of thermally stable urea by-products from the impinged AdBlue exceeds the rate of evaporation and decomposition of the products. This strongly depends on the thermal behavior of the wall and the chemical reactions of urea in the film. In contrast to the physical models of spray preparation, spray-wall interaction, and wall film behavior, there is no suitable kinetic reaction model for thermal decomposition of urea available, even though the possible reactions of urea decomposition are well-known and a deposit-free operation of an AdBlue dosing module has to be guaranteed during application.

In this thesis, a global reaction scheme for decomposition of urea and its solid by-products has been developed and the model fulfills the following requirements:

- description of the mass decrease of urea and its solid by-products during thermal decomposition

- prediction of the release of gaseous products and of the concentration profiles of the solids and liquids during the decompostion of urea

- reproduction of variations in heating rate and initial sample mass to guarantee the reliability of the kinetic approach and parameterization

- capturing geometric effects, such as the influence of the liquid surface area

Therefore, systematic thermogravimetric analyses of urea and its most important by-products, such as biuret and cyanuric acid, are carried out to identify main reactions and their rates. Gaseous products are analyzed, and the concentrations of solid products are determined. The reaction scheme, as well as the kinetic parameterization, is validated at different heating rates. To guarantee the portability of the kinetic model toward an exhaust system, the kinetic reaction model is validated by isothermal thermogravimetric analyses and is verified on the basis of experimental data from a test bench.

In addition to the chemical reactions in the liquid, the evaporation of the liquid wall film plays a significant role in real vehicle operation. Therefore, the proposed reaction model is integrated in a computational fluid dynamics code to evaluate the competitive processes of wall film evaporation and chemical conversion into solid. The kinetic evaporation approach used is parameterized by experimental data performed on a hot gas test bench. As the chemical reactions as well as the wall film evaporation strongly depends on the wall temperatures, the local cooling down characteristics of the wall has to be determined by numerical simulation. This demands the consideration of the physical processes including periodic AdBlue dosing on the wall, cooling resulting from the spray and possible cooling effects due to wall film evaporation. The challenging tasks in this context are the different time scales for spay preparation in the range of milliseconds, on the one hand and thermal behavior of the wall on the other hand.

In order to verify the numerical setup, the cooling-down characteristics of the wall is measured in an experimental exhaust configuration. Finally, the influence of the operation point and the spray characteristics on deposit formation is evaluated on a hot gas test bench. The collected experimental data is compared with the results of the numerical simulation to identify the opportunities and limitations of the numerical approach used. Recommendations are proposed to minimize the risk of formation of deposits based on expertise gathered from numerical results and experimental data.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur iii

1 Einleitung 1

2 Ablagerungsbildung im Abgasstrang 9
2.1 Anforderungen an die HWL-Dosierung 9
2.2 Mechanismus der Ablagerungsbildung 14
2.3 Stand der Modellierung der Ablagerungsbildung 19
2.4 Zielsetzung der Arbeit 21

3 Untersuchung der thermischen Zersetzung von Harnstoff 23
3.1 Chemische Reaktionen 23
3.2 Herleitung: Reaktionsmechanismus 26
3.2.1 Experimenteller Aufbau 28
3.2.2 Modellierung der Reaktionskinetik 29
3.2.3 Thermische Zersetzung von Cyanursäure 31
3.2.4 Thermische Zersetzung von Biuret 35
3.2.5 Thermische Zersetzung von Harnstoff 40
3.2.6 Zusammenfassung: Reaktionsmechanismus 45
3.3 Übertragbarkeit des Reaktionsmechanismus 45
3.3.1 Einfluss des Spülgases und des Tiegelmaterials 45
3.3.2 Einfluss des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen 45
3.3.3 Verwendung von AdBlue 49
3.4 Validierung: Reaktionsmechanismus 52
3.4.1 Experimentelle Resultate der isothermen Harnstoffzersetzung 52
3.4.2 Numerische Simulation der isothermen Harnstoffzersetzung 60
3.5 Modellintegration in ein 3D-Strömungssimulationsprogramm . . . 64
3.5.1 Kopplung des Reaktionsmechanismus mit einem 3D-CFD-Code 65
3.5.2 Einfluss Gasphasenkonzentrationen 65
3.6 Transfer auf eine Abgasanlagenkonfiguration 69
3.6.1 Versuchsaufbau 69
3.6.2 Simulationsergebnisse 71
3.6.3 Versuchsergebnisse 73

3.7 Zusammenfassung und Diskussion 82

4 Spray-Wandkühlung 85
4.1 Modellierung des flüssigen Films 86
4.1.1 Bilanzgleichungen 86
4.1.2 Wandfilmverdampfung 88
4.2 Berechnungsansätze für die Spray-Wandkühlung 91
4.2.1 Spray-Wand-Interaktion 91
4.2.2 Wandmodellierung 95
4.2.3 Diskussion: Wandmodellierung 97
4.3 Validierung der Spray-Wandkühlungsmodellierung 100
4.3.1 Experiment 100
4.3.2 Simulation 105
4.3.3 Diskussion und Grenzen 108

5 Ablagerungsbildung im generischen Abgasstrang 111
5.1 Versuchsaufbau 111
5.2 Versuchsdurchführung 112
5.3 Experimentelle Ergebnisse 115
5.3.1 Effektwerte der untersuchten Einflussgrößen 115
5.3.2 Bildungsort 119
5.3.3 Ablagerungsart und -menge 119
5.4 Simulation 121
5.4.1 Spraykühlung 122
5.4.2 Kritische Dosiermenge 124
5.4.3 Art und Menge der Ablagerungen 127
5.4.4 Diskussion und Grenzen der Modellierung 129
5.5 Applikationsempfehlungen 131

6 Zusammenfassung und Ausblick 135

A Anhang: Spraywinkeldefintion 139

B Anhang: Reaktionsmechanismus 141

Literaturverzeichnis 145

Nomenklatur

Lateinische Symbole

Symbol	*Beschreibung*	*Einheit*
a	Temperaturleitfähigkeit	$\mathrm{m^2/s}$
A	Fläche	$\mathrm{m^2}$
A_0	Präexponentialfaktor	variabel
A_1	Fitparameter	$\mathrm{kg/(s\,m^2)}$
A_2	Fitparameter	J/mol
b	Wärmeeindringkoeffizient	$\mathrm{W\,s^{0.5}/(m^2\,K)}$
c	Konzentration	$\mathrm{mol/m^3}$
c_f	Schubspannungskoeffizient	–
c_p	isobare spezifische Wärmekapazität	$\mathrm{kJ/(kg\,K)}$
C	Konstante	–
D	Durchmesser	m
E_A	Aktivierungsenergie	kJ/mol
f	Beschleunigungsfaktor	–
f	Frequenz	Hz
g	Erdbeschleunigung	$\mathrm{m/s^2}$
h	Henry-Konstante	–
h	Höhe, Dicke	m
h	spezifische Enthalpie	J/kg
H	Enthalpie	J
I	Intensität	$\mathrm{cm^{-1}}$
j	Verdampfungsrate	mol/s
k	Reaktionsrate	variabel
k_s	äquivalente Sandrauigkeit	m
l,L	Länge	m
m	Masse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/s
$\dot{m}''$	Massenstromdichte	$\mathrm{kg/(s\,m^2)}$
M	Drehmoment	N m

M	Impuls	N s
M	molare Masse	mol/kg
n, N	Anzahl	–
n	Drehzahl	min^{-1}
n	Stoffmenge	mol
p	Druck	bar, Pa
P_m	Korrekturfaktor	–
Q	Durchfluss	kg/s
Q	Wärmestrom	W
R	universelle Gaskonstante	J/(mol K)
S	Quelle	variabel
t	Zeit	s
T	Temperatur	K, °C
u	Geschwindigkeit	m/s
v	Volumenanteil	–
V	Volumen	m^3
x	Koordinaten	m
X	Stoffmengenanteil	–
y^+	dimensionsloser Wandabstand	–
Y	Massenanteil	–

Griechische Symbole

Symbol	*Beschreibung*	*Einheit*
α	Akkumulationskoeffizient	–
α	Gesamtstrahlwinkel	°
α	Wärmeübergangskoeffizient	$\mathrm{W/(m^2\,K)}$
α_c	Akkumulationskoeffizient	–
β	Einzelstrahlwinkel	°
β	Heizrate	K/min
γ	Gleichverteilung	–
γ	Höhenwinkel	°
γ	Reaktionsordnung	–
Γ	Scherspannung	$\mathrm{N/m^2}$
Γ	Diffusionskoeffizient	$\mathrm{m^2/s}$
ϵ	Emissivität	–
η	Verlustfaktor	–
κ	Karman-Konstante	–

λ	Luftverhältnis	–
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
μ	dynamische Viskosität	kg s/m
ν	kinematische Viskosität	m^2/s
ν	stöchiometrischer Faktor	–
π	Kreiszahl	–
ρ	Dichte	kg/m^3
σ	Oberflächenspannung	N/m
τ	charakteristische Zeit	s
τ	Schubspannung	N/m^2
ψ	Wirkungsfaktor	–

Indizes

Symbol	*Beschreibung*
1,2,3	Raumrichtungen
∞	Umgebung
boil	Siedeverzug
cell	Zelle
chem	chemische Zersetzungsreakionen
cont	Kontakt
d	Tropfen
dc	Direktkontakt
des	herausgerissen
dos	Dosierung
e	über
entr	Entrainment
eq	Gleichgewichtslage
Exp	Experiment
f	Film
g	Gas, gasförmig
H	Hub
harn	Harnstoff
i, j	laufende Indizes
imp	Impingement
krit	kritisch
l, liq	flüssig

m	Masse
m	geschmolzen
matrix	feste Matrix
max	maximal
n	normal
N	Normbedingungen
r	Reaktion
R	Reaktor
rebound	Rebound
red	reduziert, Reduktionsmittel
ref	Referenz
s	fest
splash	Splashing
sat	Siedepunkt
stat	statisch
S	Grenzfläche
Sim	Simulation
t	tangential
t	turbulent
u	Umgebung
v	Volumenanteil
vap	Dampf, Vedampfung
VK	Vorkonditionierung
w	Wand

Sonderzeichen

Symbol	*Beschreibung*
*	charakteristische Größe, zeitskalierte Größe
+	dimensionslos
-	Mittelwert
||	parallel
→	Vektor

Dimensionslose Kennzahlen

$Fo = at/L^2$	Fourierzahl
$K = We^{0.5}Re^{0.25}$	K-Zahl
$La = \rho\sigma D/\mu^2$	Laplacezahl

$Nu = \alpha_g L/\lambda_g$	Nusseltzahl
$Pr = \nu a$	Prandtlzahl
$Re = uL/\nu$	Reynoldszahl
$Re_{ks} = k_s u_\tau/\nu$	Filmrauigkeit
$Sc = \nu/\Gamma$	Schmidtzahl
$St = \alpha/(\rho c_p u)$	Stantonzahl
$T^* = T_w/T_{sat}$	dimensionslose Temperatur
$We = \rho u^2 D/\sigma$	Weberzahl

Abkürzungen

α-Fehler	Fehler erster Art (Annahmefehler)
β-Fehler	Fehler zweiter Art
AD	Ammelid
AdBlue	Markenname für 32.5 %ige Harnstoffwasserlösung
AGR	Abgasrückführung
AN	Ammelin
BMEP	brake mean effective pressure (effektiver Mitteldruck)
BP	Betriebspunkt
CDS	Central-Differencing Scheme
CFD	Computational Fluid Dynamics
CFL	Courant-Friedrichs-Lewy
CYA	Cyanursäure
DEF	Diesel Exhaust Fluid (32.5 %ige Harnstoffwasserlösung)
DeNOx	Rauchgasentstickung
DOC	Dieseloxidationskatalysator
DPF	Dieselpartikelfilter
DTG	Differential-Thermogravimetrie
Dv90	90% des Tropfenvolumens besteht aus Tropfen kleiner oder gleich dem Wert von Dv90
ELR	European Load Response
ES	Einlassventil schließt
ESC	European Stationary Cycle
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometrie
Harnst	Harnstoff
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HWL	Harnstoffwasserlösung

LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
Lkw	Lastkraftwagen
MEL	Melamin
MINMOD	Differenzenschema zweiter Ordnung mit Minmod Limiter
MS	Massenspektrometrie
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
NSK	NOx-Speicherkatalysator
Pkw	Personenkraftwagen
PN	Partikelanzahl
PM	Partikelmasse
SCR	selektive katalytische Reduktion
SMD	Sauterdurchmesser
TG	Thermogravimetrie
TGA	thermogravimetrische Analyse
TRIU	Triuret
TV	Tastverhältnis
UDS	Upwind-Differencing Scheme
UHC	unverbrannte Kohlenwasserstoffe
UT	unterer Totpunkt
UV	Ultraviolettstrahlung
w.-%	Gewichtsprozent
WHSC	World Harmonized Stationary Cycle

Chemische Verbindungen

$C_3N_3(OH)_2NH_2$	Ammelid
$C_3N_3OH(NH_2)_2$	Ammelin
NH_4	Ammoniak
$BaCO_3$	Bariumcarbonat
$Ba(NO_3)_2$	Bariumnitrat
$NH_2–CO–NH–CO–NH_2$	Biuret
Ce_2O_3	Cer(III)-oxid
CeO_2	Cer(IV)-oxid
$C_3H_3N_3O_3$	Cyanursäure
N_2O	Distickstoffmonoxid
Fe	Eisen
$CO(NH_2)_2$	Harnstoff

HNCO	Isocyansäure
CO_2	Kohlenstoffdioxid
CO	Kohlenstoffmonoxid
Cu	Kupfer
$C_3N_3(NH_2)_3$	Melamin
Pt	Platin
O_2	Sauerstoff
NOx	Stickoxide
N_2	Stickstoff
NO_2	Stickstoffdioxid
NO	Stickstoffmonoxid
TiO_2	Titan(IV)-oxid
$NH_2–CO–NH–CO–NH–CO–NH_2$	Triuret
V_2O_5	Vanadium(V)-oxid
H_2O	Wasser
WO_3	Wolfram(VI)-oxid

1 Einleitung

Ein effizienter und konsequenter Klima- und Umweltschutz stellt eine der wichtigsten Herausforderungen für die Zukunft dar. Insbesondere vor dem Hintergrund eines weltweit wachsenden Wunsches nach individueller Mobilität, in Verbindung mit einem stetig wachsenden Transportaufkommen aufgrund der Globalisierung, erfordert dies zwingend die Reduzierung von Emissionen bei der Verbrennung von fossilen Kraftstoffen. Dies spiegelt sich weltweit in einer stetigen Verschärfung der Emissionsgrenzwerte für Kohlenstoffdioxid (CO_2), Kohlenstoffmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (UHC), Partikel (PN, PM) und Stickoxide (NOx) bei Verbrennungskraftmaschinen wider. In Auszügen zeigt Tabelle 1.1 beispielhaft die Entwicklung der EU-Emissionsgrenzwerte für Diesel-Lastkraftwagen (Lkw) seit 1992. Ähnliche Verschärfungen gelten aber ebenso für Personenkraftwagen (Pkw), für mobile Arbeitsmaschinen sowie für Schiffe in küstennahen Gewässern.

Insbesondere bei mager verbrennenden Dieselmotoren ($\lambda > 1$) ist neben der Partikelreduktion die Stickstoffoxidminimierung bedeutsam, da im Gegensatz zum stöchiometrisch betriebenen Ottomotor ein Einsatz eines 3-Wege-Katalysators zur Stickoxidreduktion nicht möglich ist (Mollenhauer und Tschöke (2007)).

Freigesetztes Stickstoffmonoxid katalysiert in der Stratosphäre die Ozonzersetzung.

Tabelle 1.1: Stickoxid- und Ruß-Emissionsgrenzwerte für Lkw (>3.5 t) und Busse (>3.5 t) in der Europäischen Union [*]

Norm		Testzyklus	NOx		PM	
			[g/(kW h)]	[%]	[g/(kW h)]	[%]
Euro I	(1992)[1]	ESC R-49	8.0	100	0.36	100
Euro II	(1996)[2]	ESC R-49	7.0	88	0.25 (0.15 [**])	69 (42)
Euro III	(2000)[3]	ESC/ELR	5.0	63	0.10	28
Euro IV	(2005)[4]	ESC/ELR	3.5	44	0.02	6
Euro V	(2008)[5]	ESC/ELR	2.0	25	0.02	6
Euro VI	(2013)[6]	WHSC	0.4	5	0.01	3

[1] Richtlinie 91/542/EWG. [2] Richtlinie 96/1/EG.
[3] Richtlinie 99/96/EG und 2001/27/EG.
[4],[5] Richtlinie 99/96/EG bzw. Richtlinie 2005/55/EG. [6] Verordnung 595/2009.
[*] Basierend auf der Richtlinie 88/77/EWG, nur stationärer Fahrzyklus dargestellt.
[**] Typprüfung: 01.10.1998.

Dies geht mit einer Abnahme der Ozonschicht und mit einer hieraus resultierenden Zunahme der gesundheitsschädlichen UV-Strahlung einher (Holleman et al. (1995)). Überdies fördern Stickoxide in der Troposphäre die Entstehung von Ozon und führen daher insbesondere in Ballungsgebieten zu Smog (Twigg (2007)). Durch die Entstehung von Salpetersäure verursacht Stickstoffdioxid sauren Regen. Des Weiteren sind Stickoxide klimawirksam und führen zu Reizungen bzw. Schädigungen der Atemorgane (Holleman et al. (1995)).

Prinzipiell können Stickoxide bei der motorischen Verbrennung fossiler Kraftstoffe durch vier Mechanismen entstehen (Bosch und Janssen (1988)):

- brennstoffgebundenes NO (Brennstoff-NO)
- Fenimore-Mechanismus (Fenimore (1971)) (Prompt-NO):
  Stickoxide entstehen durch CH-Radikale direkt in der Flammenzone.
- N_2O-Mechanismus (Wolfrum (1972))
- Zeldovich-Mechanismus (Zeldovich (1946)) (Thermisches-NO):
  Stickoxide entstehen durch Luftstickstoff im verbrannten Gemisch bei hohen Temperaturen und ausreichendem Sauerstoff.

Brennstoffgebundenes NO ist für Otto- und Dieselkraftstoffe nicht relevant, da im Gegensatz zu Biokraftstoffen oder Braunkohle kein kraftstoffeigener Stickstoff in Form von Amiden, Aminen oder heterocyclischen Verbindungen vorhanden ist.

Der Bildungsweg über den Fenimore-Mechanismus ist aufgrund der hohen Drücke und Temperaturen im Dieselmotor von untergeordneter Bedeutung und trägt nur etwa 5 % bis 10 % zu den Gesamt-NOx-Emissionen bei (Sarıkoç (2009)). Hierbei entsteht Stickstoffmonoxid direkt in der Flammenzone durch CH-Radikale. Aufgrund der vorherrschenden komplexen Reaktionen und hohen Radikalkonzentrationen in der Flammenfront ist der Mechanismus aber bis heute noch nicht im Detail verstanden (Becker et al. (2000) und Warnatz et al. (2001)).

Insbesondere bei hohen Drücken und sauerstoffreichen Bedingungen kann eine Rekombination von Stickstoff und Sauerstoff zu Distickstoffmonoxid (Lachgas) erfolgen. Das gebildete Distickstoffmonoxid zerfällt überwiegend wieder zu Stickstoff, kann jedoch auch über Folgereaktionen zu Stickstoffmonoxid umgesetzt werden (Corr et al. (1992)). Eine solche Stickoxidbildung wird als N_2O-Mechanismus bezeichnet.

Das Thermische-NO über den Zeldovich-Mechanismus ist dagegen für den größten Teil der gebildeten Stickoxide bei der motorischen Verbrennung verantwortlich (Sarıkoç (2009)). Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie für die Spaltung des Luftstickstoffes zu Radikalen wird die Reaktion nur bei hohen lokalen Verbrennungstemperaturen in Gang gesetzt (Flagan und Seinfeld (1988)). Da die Reaktionskinetik nach

der Arrhenius-Gleichung exponentiell mit der Temperatur ansteigt, müssen alle innermotorischen Maßnahmen zur Senkung der Stickstoff-Rohemissionen auf eine Senkung der Verbrennungsspitzentemperatur, sowohl global als auch lokal, abzielen. Dies steht jedoch grundsätzlich der Forderung nach einer Maximierung des Wirkungsgrads entgegen, da nach Carnot (1824) eine Senkung der Prozesstemperatur auch den theoretisch möglichen thermodynamischen Wirkungsgrad senkt. Daher ist eine Abwägung zwischen innermotorischen Maßnahmen, die mit einem Kraftstoffmehrverbrauch einhergehen, und möglichen Abgasnachbehandlungssystemen nötig. Des Weiteren führen niedrigere Verbrennungstemperaturen zu höheren Rußemissionen. Dies wird in der Literatur (Merker und Schwarz (2009)) als Ruß-NOx-Trade-off bezeichnet, der die Paretofront der Optimierung bezüglich den Zielgrößen Ruß- und NOx-Emissionen beschreibt. Die wichtigsten innermotorischen Maßnahmen zur NOx-Reduktion sind (Merker und Schwarz (2009) und Mollenhauer und Tschöke (2007)):

- Verringerung der Gastemperatur:
  Mittels Ladeluftkühlung kann die Einlassgastemperatur abgesenkt werden und es wird eine entsprechend niedrige Verdichtungsendtemperatur erreicht.

- Erhöhung des thermischen Ballasts:
  Sowohl eine magere Verbrennung als auch eine interne oder externe Abgasrückführung (AGR) erhöhen den Massenanteil reaktionsträger Inertgase im Zylinder. Dies senkt die Verbrennungsspitzentemperatur. Des Weiteren werden die spezifische Wärmekapazität und der Isentropenexponent durch eine Abgasrückführung erhöht, da ein höherer Anteil an dreiatomigen Gasen in der Zylinderfüllung vorhanden ist.

- Kühlung durch Verdampfungsenthalpie:
  Die Zylinderfüllung kann gezielt durch die Verdampfungsenthalpie des direkt eingespritzten Kraftstoffs gekühlt werden. Zur Verstärkung des Effekts kann zusätzlich Wasser eingespritzt werden.

- Verringerung des effektiven Verdichtungsverhältnisses:
  Eine Absenkung des effektiven Verdichtungsverhältnisses führt zu geringeren Verdichtungsendtemperaturen. Dies kann entweder durch eine geometrische Verringerung des Kompressionsverhältnisses erfolgen oder durch eine Anpassung der Steuerzeiten. Falls der Einlassschluss (ES) deutlich vor (Miller-Steuerzeiten) oder nach (Aktison-Steuerzeiten) dem unteren Totpunkt (UT) erfolgt, verringert sich der effektive Kompressionshub und das Kompressionsverhältnis sinkt.

- Optimierung der Einspritzung:
  Durch eine optimierte Einspritzung kann eine möglichst homogene Verbrennung

gewährleistet werden. Dadurch können wiederum lokal fettere Zonen ($\lambda \approx 1$), die zu hohen Verbrennungsspitzentemperaturen führen, vermieden werden. Hierzu ist ein auf die Motorgeometrie angepasstes Spraytargeting notwendig. Des Weiteren resultiert aus einer Erhöhung des Einspritzdrucks, aktuell bis zu 3000 bar (Raff et al. (2014) und Graham et al. (2014)), sowohl ein verbesserter Strahlaufbruch als auch eine gesteigerte Turbulenz im Brennraum. Darüber hinaus dienen Voreinspritzungen der Vorkonditionierung des Brennraums für bessere Zündbedingungen bzw. Nacheinspritzungen der Rußminimierung.

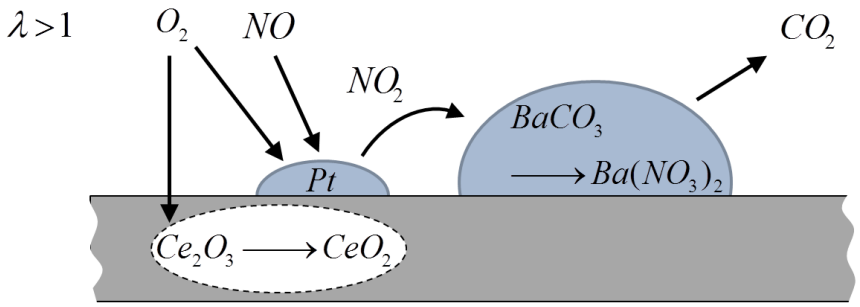
- Späte Verbrennungsschwerpunktlage:
  Durch eine Anpassung des Einspritztimings kann die Verbrennungsschwerpunktlage nach spät gestellt werden. Folglich wird der thermodynamische Wirkungsgrad der Verbrennung abgesenkt.

- Verringerung der Brenngeschwindigkeit:
  Eine Absenkung der Brenngeschwindigkeit führt zu einer verschleppten Verbrennung und ebenfalls zu einem niedrigeren thermodynamischen Wirkungsgrad. Die laminare Brenngeschwindigkeit kann durch eine Erhöhung der AGR-Rate gesenkt werden. Dagegen kann sowohl die turbulente Flammengeschwindigkeit als auch die konvektive Flammenausbreitung durch eine Reduktion der Ladungsbewegung verringert werden. Die Ladungsbewegung wird maßgeblich von der Einlasskanal-, Kolben- und Brennraumdachgeometrie beeinflusst.

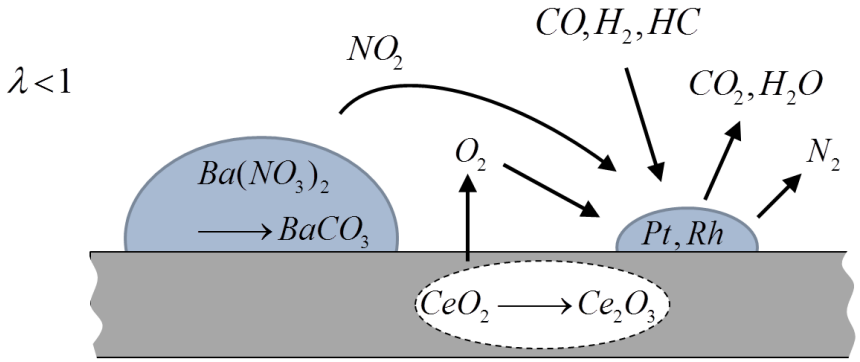
Neben den innermotorischen Maßnahmen existieren für mager verbrennende Motoren mit dem NOx-Speicherkatalysator (NSK) und der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) zwei gebräuchliche Systeme zur Abgasnachbehandlung für Stickoxide.

NOx-Speicherkat (NSK)

Der NOx-Speicherkatalysator ist in der Lage, Stickstoffdioxid unter mageren Bedingungen ($\lambda > 1$) reversibel zu binden. Als Speicherkomponente wird üblicherweise Barium verwendet (Hepburn et al. (1996)), welches im mageren Motorbetrieb als Bariumcarbonat $BaCO_3$ vorliegt. Zur Oxidation des im Abgas befindlichen Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid wird zusätzlich Platin als katalytisches Material verwendet. Als Sauerstoffspeicher dient Cer, welches bei oxidierenden Bedingungen von der Oxidationsstufe III zu IV wechseln kann. Die Regeneration des NOx-Speicherkatalysators erfolgt unter fetten Bedingungen ($\lambda < 1$). Die hier vorhandenen unverbrannten Kohlenwasserstoffe und HC-Emissionen können mit dem eingelagerten Sauerstoff und dem Stickstoffdioxid zu Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt werden. Abbildung 1.1 zeigt schematisch die ablaufenden Reaktionen während der Einspeicherung und Regeneration des NOx-Speicherkatalysators. Prinzipbedingt weist der NOx-Spei-



(a) NOx-Einspeicherung (Magerbetrieb)



(b) NOx-Regeneration (Fettbetrieb)

Abbildung 1.1: Funktionsweise NOx-Speicherkat (NSK) (Werquet (2008))

cherkatalysator jedoch Betriebsgrenzen auf (Gerhardt et al. (2013) und Mussmann et al. (2014)). Die Bariumnitratbildung wird bei niedrigen Temperaturen $T_{\text{Abgas}} < 200\,°\text{C}$ durch die temperaturabhängige Umsetzungsgeschwindigkeit von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid limitiert. Dagegen führen bei hohen Temperaturen $T_{\text{Abgas}} > 450\,°\text{C}$ die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts hin zu Stickstoffmonoxid sowie die geringe thermodynamische Stabilität der gebildeten Nitrate zu einer Limitierung der NOx-Konvertierung. Dies hat bei hochlastigen Phasen im Realbetrieb (Real Driving Emissions) erhöhte NOx-Emissionen zur Folge (Holderbaum et al. (2015)). Da während des Regenerationsbetriebs Ammoniak freigesetzt wird (Kočí et al. (2009)), kann durch eine passive SCR-Funktionalität (Forzatti und Lietti (2010) und Chatterjee et al. (2010)), z. B. einen katalytisch beschichteten Dieselpartikelfilter, eine Erhöhung der NOx-Konvertierung bei gleichzeitiger Reduktion von Sekundäremissionen (NH_3, H_2S, CO und HC) erreicht werden (Harth et al. (2014)). Bei hohen Abgasmassenströmen wird die NOx-Konvertierung durch die Verweilzeit limitiert. Des Weiteren ist die maximale Einlagerung durch die verfügbaren Speicherplätze begrenzt. Folglich steigt bei hohen NOx-Konzentrationen bzw. hohen Abgasmassenströmen die Anzahl der Re-

generationsphasen, mit denen ein Kraftstoffmehrverbrauch einhergeht. Aufgrund der hohen Edelmetallbeladung sowie eines begrenzten Bauraums kann der Katalysator jedoch nicht beliebig vergrößert werden. Deswegen wird der NOx-Speicherkatalysator tendenziell für Dieselmotoren mit kleinem Hubraum und niedriger Leistung sowie für ottomotorische Magerbrennverfahren präferiert. Dagegen wird bei hubraumstärkeren Dieselmotoren mit höherer Leistung das SCR-Verfahren verwendet (Forzatti et al. (2010) und Gerhardt et al. (2013)).

Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Beim SCR-Verfahren werden, mithilfe des Reduktionsmittels Ammoniak, Stickoxide am SCR-Katalysator selektiv reduziert. Das ursprünglich aus der Kraftwerkstechnik stammende Verfahren ist mittlerweile auch für mobile Anwendungen eine etablierte Technik. Als Katalysator kann ein in stationären Anwendungen gebräuchlicher bimetallischer V_2O_5–WO_3/TiO_2-Katalysator oder ein metallmodifizierter Zeolith verwendet werden. Die Modifikation der Zeolithe kann mit Kupfer (Millar et al. (1999) und Moliner et al. (2012)), mit Cer (van Kooten et al. (1999)) oder mit Eisen (Moliner et al. (2012)) erfolgen. Ein V_2O_5–WO_3/TiO_2-Katalysator zeichnet sich durch seine Lebensdauer und Robustheit z. B. gegen Verunreinigung durch Schwefel aus. Jedoch ist die Temperaturbeständigkeit limitiert, zudem kann toxisches V_2O_5 bei hohen Temperaturen ausgetragen werden (Nova und Tronconi (2014)). Daher werden verstärkt Fe- und Cu-Zeolithe eingesetzt. Die Cu-Zeolithe zeigen die besten NOx-Konvertierungsraten bei niedrigen Temperaturen ab 170 °C, dagegen weisen Fe-Zeolithe, vergleichbar zu V_2O_5–WO_3/TiO_2-Katalysatoren, hohe NOx-Konvertierungsraten ab 300 °C auf (Nova und Tronconi (2014)). Die chemische Reaktion am SCR-Katalysator ist trotz Vorhandenseins von Sauerstoff selektiv, das heißt, es werden bevorzugt die Stickoxide (NO, NO_2) reduziert, während unerwünschte Nebenreaktionen, wie zum Beispiel die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid, weitgehend unterdrückt werden. Die Umsetzung der Stickoxide erlolgt am SCR-Katalysator über folgende Globalreaktionen (Nova und Tronconi (2014)):

$$\underset{\text{Ammoniak}}{4NH_3} + \underset{\text{Stickstoffmonoxid}}{4NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} \longrightarrow \underset{\text{Stickstoff}}{4N_2} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O}, \tag{1.1}$$

$$\underset{\text{Ammoniak}}{2NH_3} + \underset{\text{Stickstoffmonoxid}}{NO} + \underset{\text{Stickstoffdioxid}}{NO_2} \longrightarrow \underset{\text{Stickstoff}}{2N_2} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}, \tag{1.2}$$

$$\underset{\text{Ammoniak}}{4NH_3} + \underset{\text{Stickstoffmonoxid}}{6NO} \longrightarrow \underset{\text{Stickstoff}}{5N_2} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O}, \tag{1.3}$$

$$\underset{\text{Ammoniak}}{8\,NH_3} + \underset{\text{Stickstoffdioxid}}{6\,NO_2} \longrightarrow \underset{\text{Stickstoff}}{7\,N_2} + \underset{\text{Wasser}}{12\,H_2O}. \tag{1.4}$$

In Abhängigkeit von der Reaktionskinetik wird zwischen der Standard-SCR-Reaktion (Gleichung 1.1), der schnellen SCR-Reaktion (Gleichung 1.2) und den langsameren SCR-Reaktionen (Gleichungen 1.3 und 1.4) unterschieden (Koebel et al. (2000), Koebel et al. (2002) und Nova et al. (2006)). Für ein bestmögliches Umsatzverhalten am Katalysator ist die schnelle SCR-Reaktion wünschenswert. Hierfür muss jedoch der NO_2-Anteil (NO_2/NOx) im Abgas, der aufgrund der hohen Verbrennungstemperaturen lediglich bei wenigen Prozent liegt (Walz (2000) und Ruggeri et al. (2012)), über einen Dieseloxidationskatalysator angehoben werden. Lediglich bei niedrigen Lasten und Drehzahlen liegt ein höherer NO_2-Anteil an den NOx-Rohemissionen vor. Aus funktionaler Sicht ist ein NO_2-Anteil von 0.5 optimal (Ciardelli et al. (2007)), da bei einem niedrigeren NO_2-Anteil nicht genügend NO_2 für die schnelle SCR-Reaktion nach Gleichung 1.2 zur Verfügung steht bzw. bei einem höheren NO_2-Anteil nicht genügend NO für die schnelle SCR-Reaktion existiert.

Aufgrund der Toxizität von reinem Ammoniak wird dieser in Form von Harnstoff, üblicherweise in einer 32.5 %igen Harnstoffwasserlösung (AdBlue, DEF), im Fahrzeug mitgeführt (Koebel et al. (2001)). Die Dosierung der Harnstoffwasserlösung erfolgt direkt in den Abgasstrang. Hier zersetzt sich Harnstoff zu Isocyansäure und Ammoniak, wobei die Isocyansäure zu Wasser und Kohlenstoffdioxid hydrolysieren kann. Jedoch können aufgrund der hohen Reaktionsfreudigkeit von Isocyansäure unerwünschte Reaktionen zu Ablagerungen auftreten.

Eine solche Bildung von Harnstofffolgeprodukten kann sowohl die exakte HWL-Dosierung behindern, als auch die Funktion des SCR-Katalysators beeinträchtigen. Des Weiteren erhöhen existierende Ablagerungen den Abgasgegendruck und deren Zersetzung kann zu einem erheblichen Ammoniakschlupf führen. Für einen einwandfreien Betrieb des SCR-Systems muss daher eine Ablagerungsbildung zwingend vermieden werden. Außerdem muss das Reduktionsmittel möglichst homogen verteilt am Katalysatorquerschnitt vorliegen, um einen hohen Umsatz des SCR-Katalysators zu gewährleisten. Beides, sowohl ein ablagerungsfreier Betrieb als auch eine hohe Reduktionsmittelgleichverteilung, erfordert einen hohen Applikationsaufwand, der individuell für jede Abgasanlagenkonfiguration einzeln erforderlich ist. Hierfür ist die Unterstützung durch die numerische Simulation erforderlich, um einerseits ein grundlegendes Verständnis für die stattfindenden physikalischen und chemischen Vorgänge zu bekommen und um anderseits die Einspritzung sowie die Abgasanlagengeometrie zu optimieren.

2 Ablagerungsbildung im Abgasstrang

Im folgenden Kapitel werden die Anforderungen an die HWL-Dosierung beschrieben, und die Entstehung von Ablagerungen erläutert. Die in der Literatur vorhandenen Ansätze zur Ablagerungsvorhersage werden aufgezeigt, woraus dann die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit abgeleitet wird.

2.1 Anforderungen an die HWL-Dosierung

Für eine Rauchgasentstickung (DeNOx) mittels SCR-Verfahren muss Ammoniak als Reduktionsmittel zur Verfügung stehen. Dies wird üblicherweise bei mobilen Anwendungen aufgrund der Toxität von Ammoniak durch eine Einspritzung einer 32.5 %igen Harnstoffwasserlösung (AdBlue, DEF) in den Abgasstrang realisiert. Somit muss bis zum Katalysatoreintritt eine möglichst vollständige Aufbereitung der Harnstoffwasserlösung zum Reduktionsmittel Ammoniak erfolgen. Dies umfasst:

- die Verdunstung des Wassers im AdBlue-Tropfen:

$$\underset{\text{AdBlue}}{\mathrm{CO(NH_2)_{2\,(aq)}}} \longrightarrow 0.126\,\underset{\text{Harnstoff}}{\mathrm{CO(NH_2)_{2\,(m)}}} + 0.874\,\underset{\text{Wasser}}{\mathrm{H_2O_{\,(g)}}}, \tag{2.1}$$

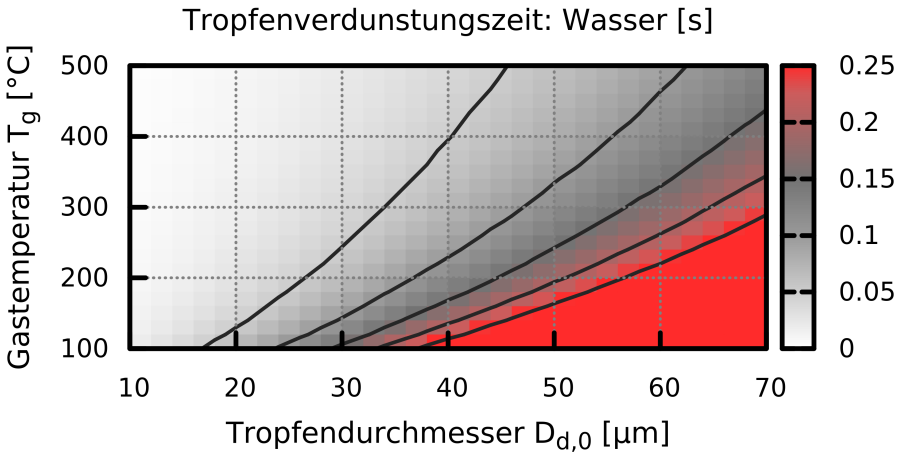
- die thermische Zersetzung des Harnstoffanteils im HWL-Tropfen (Harnstoffhermolyse):

$$\underset{\text{Harnstoff}}{\mathrm{CO(NH_2)_{2\,(m)}}} \longrightarrow \underset{\text{Isocyansäure}}{\mathrm{HNCO_{\,(l)}}} + \underset{\text{Ammoniak}}{\mathrm{NH_{3\,(g)}}} \tag{2.2}$$

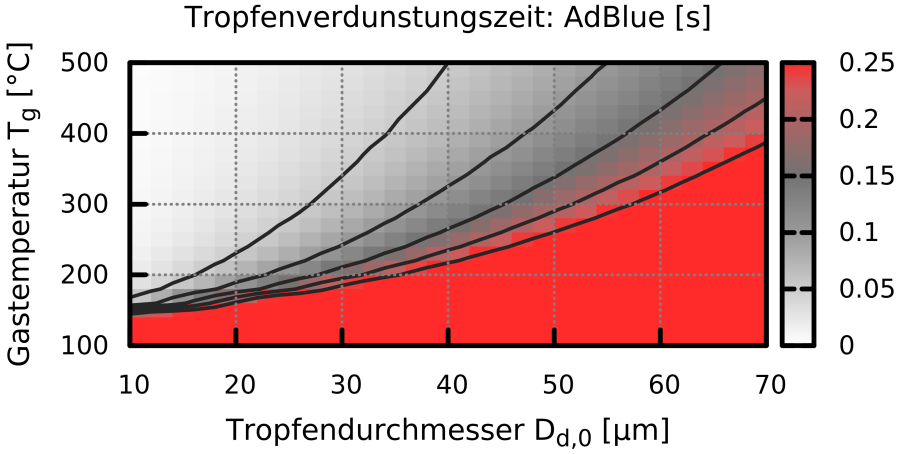
- sowie die Harnstoffhydrolyse in der Gasphase bzw. auf der Katalysatoroberfläche:

$$\underset{\text{Isocyansäure}}{\mathrm{HNCO_{\,(g)}}} + \underset{\text{Wasser}}{\mathrm{H_2O_{\,(g)}}} \longrightarrow \underset{\text{Ammoniak}}{\mathrm{NH_{3\,(g)}}} + \underset{\text{Kohlenstoffdioxid}}{\mathrm{CO_{2\,(g)}}}. \tag{2.3}$$

Die Abbildung 2.1 zeigt die Tropfenverdunstungszeiten sowohl für einen Wassertropfen als auch für einen AdBlue-Tropfen in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser und von der Gastemperatur. Hieraus wird ersichtlich, dass die Zeitskalen für die Wasserverdunstung erheblich kleiner sind als für die thermische Zersetzung von Harnstoff. Die Isolinien konstanter Verdunstungszeiten weisen eine Proportionalität zu D_0^2 auf.



(a) Tropfenverdunstungszeit eines Wassertropfens



(b) Tropfenverdunstungszeit eines AdBlue-Tropfens

Abbildung 2.1: Tropfenverdunstungszeiten in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser und von der Gastemperatur. Bedingungen: $T_{d,0} = 27\,°C$, $u_{rel} = 0\,\frac{m}{s}$, $p = 1.013\,bar$. Simulation mit AVL FIRE v2013.2. Wasserverdunstung nach Abramzon und Sirignano (1989) und Harnstoffthermolyse mittels eines Kinetikansatzes ($E_3 = 3$, $E_4 = 2.09 \times 10^5$, $E_5 = 7.64 \times 10^{18}$, siehe AVL List GmbH (2013))

Das heißt, die Tropfenverdunstung ist entsprechend proportional zur Tropfenoberfläche ($\dot{m}_{\mathrm{vap}} \propto D_0^2$). Für übliche Abgastemperaturen kann abgeschätzt werden, dass für eine Tropfenverdunstungszeit kleiner als 0.05 s ein Tropfendurchmesser von ungefähr 30 µm erforderlich ist.

Übereinstimmend geben Birkhold (2007) und Musa et al. (2006) für die Verdunstung und Zersetzung eines 70 µm großen AdBlue-Tropfens eine Tropfenverdunstungszeit von circa 0.21 s an. Der Tropfen befindet sich in einer ruhenden Umgebung. Die Gastemperatur beträgt 400 °C und die Tropfenanfangstemperatur ist 27 °C. Hieraus kann bei einer angenommenen Abgasgeschwindigkeit von 20 $\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$ eine erforderliche Mischstrecke von ungefähr einem Meter abgeschätzt werden. Aufgrund von Bauraumbeschränkungen und dem verstärkten Trend zu einer motornahen Katalysatoreinbauposition ist dies in realen Applikationen jedoch nicht umsetzbar.

Eine Verkürzung der Tropfenverdunstungszeit bei einer durch den Motorbetriebspunkt vorgegebenen Abgastemperatur ist nur durch eine Verringerung des Tropfendurchmessers möglich. Hieraus resultiert die Forderung nach geringen Tröpfchengrößen für eine bestmögliche Tropfenverdunstung. Unter Annahme einer Tröpfchengrößenverteilung kann diese durch die Angabe des mittleren Sauterdurchmessers (SMD) und den Dv90 mathematisch vollständig beschrieben werden.

Der mittlere Sauterdurchmesser (Gleichung 2.4) stellt eine charakteristische Kenngröße für technische Sprays dar und gibt den Durchmesser eines repräsentativen Tropfens an, dessen Verhältnis von Volumen zu Oberfläche identisch mit dem Verhältnis von Gesamtvolumen zu Gesamtoberfläche aller Topfen des Sprays ist (Lefebvre (1989)).

$$\mathrm{SMD} = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2} \tag{2.4}$$

Per Definition sind 90 % des Gesamtvolumens der Tropfen kleiner gleich dem angebenden Dv90. Jedoch können der Sauterdurchmesser sowie der Dv90 nicht beliebig gewählt werden, weil beide vom verwendeten Einspritzsystem abhängen. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die zu erzielenden Sprayeigenschaften gebräuchlicher Einspritzsysteme.

Um eine möglichst große aktive Oberfläche im Katalysator bereitzustellen, bestehen SCR-Katalysatoren aus einem wabenförmigen beschichteten Monolithen, der aus einer Vielzahl von Einzelkanälen aufgebaut ist. Da ein Stofftransport im Katalysator zwischen den Einzelkanälen nicht möglich ist, ist für einen hohen NOx-Umsatz daher eine über den Katalysatorquerschnitt homogene Reduktionsmittelverteilung nötig. Als Maß für die Reduktionsmittelhomogenität wird die Gleichverteilung (Uniformity-Index) γ

Tabelle 2.1: Typische Spraycharakteristika für gebräuchliche Einspritzsysteme

System	SMD [µm]	Dv90 [µm]	Tröpfchengeschwindigkeit v_d $[\frac{m}{s}]$
Luftunterstützt	≈ 20	≈ 90	HWL-Einzeltropfen[1]
Drall[2]	≈ 35	≈ 100	≈ 20
Mehrloch (6-Loch)[2]	≈ 65	≈ 170	≈ 30
Mehrloch (3-Loch)[2]	≈ 80	≈ 250	≈ 30

[1] Luft: 300–500 $\frac{m}{s}$
[2] Einspritzdruck: 9 bar

(Gleichung 2.5) verwendet (Weltens et al. (1993) und Birkhold (2007)).

$$\gamma = 1 - \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^{i=N} |X_{red,i} - \bar{X}_{red}| \, n_i}{\sum_{i=1}^{i=N} X_{red,i} \, n_i} \tag{2.5}$$

Üblicherweise werden von der Applikation Werte von mindestens $\gamma > 0.9 - 0.95$ gefordert. Hierfür muss das Spray gleichmäßig über den Rohrquerschnitt dosiert werden und möglichst vollständig verdampfen. Neben einer gleichmäßig verteilten Reduktionsmittelkonzentration vor dem SCR-Katalysator sollte auch die Gasströmung homogen über den Katalysatorquerschnitt verteilt sein. Zur Unterstützung der Durchmischung zwischen Strömung und Reduktionsmittel werden teilweise zusätzliche Mischelemente eingesetzt.

Außerdem muss gewährleistet sein, dass der eingespritzte Harnstoff auch zu Ammoniak reagiert bzw. dem SCR-Katalysator als Reduktionsmittel zur Verfügung steht und nicht im Wandfilm oder in festen Harnstofffolgeprodukten gebunden wird. Hierfür ist die Vermeidung einer Spray-Wand-Interaktion nötig. Typischerweise können drei Hauptorte für einen auftretenden Spray-Wand-Kontakt identifiziert werden:

- im Dosierflansch, einschließlich der Spritzlochscheibe
- an der Wand des Abgasrohrs
- an Mischelementen

Ein Spray-Wand-Kontakt im Bereich des Dosierflansches tritt auf, wenn der Sprayimpuls zu gering ist, um das Totwassergebiet, einschließlich der damit verbundenen Rezirkulation der Strömung, im Bereich des Dosierflansches zu überwinden. Das Totwassergebiet ist erforderlich, um die zulässige thermische Belastung des Einspritzventils einzuhalten. Des Weiteren ist nicht auszuschließen, dass Sekundärtropfen außerhalb

des Hauptspraykegels entstehen und zu einem Wandkontakt im Flanschbereich führen. Unabhängig von auftretender Spray-Wand-Interaktion kann die Spritzlochscheibe auch durch Leckagen bzw. Restmengen benetzt werden. Die möglichen Benetzungsmechanismen sind in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt.

Bei einem zu starken Sprayimpuls können die eingespritzten Tropfen der Abgasströmung nicht folgen und treffen auf die gegenüberliegende Rohrwand, analog zur schematischen Darstellung in Abbildung 2.3. Dies kann abhängig vom jeweiligen Betriebspunkt und der verwendeten Abgasanlagenkonfiguration zu einer Film- bzw. Ablagerungsbildung an den entsprechenden Wänden des Mischrohrs führen.

Bei Verwendung eines Flügelmischers tritt prinzipbedingt immer ein Tropfen-Wand-Kontakt an den Mischerflügeln auf (Abbildung 2.4). Ein Spray-Wand-Kontakt an Rohrumlenkungen tritt dagegen auf, wenn die Tropfen zu träge sind, um der Richtungsänderung der Strömung zu folgen. Dies ist abhängig vom Tropfendurchmesser, der Strömungsgeschwindigkeit, dem Rohrdurchmesser sowie dem Winkel der Umlenkung. Schematisch ist dies in Abbildung 2.4 für eine 90°-Umlenkung dargestellt. Ab einer gewissen Masse sind die Tropfen nicht mehr in der Lage der Strömung zu folgen und treffen auf die Wand.

Zusammenfassend können somit die wesentlichen Anforderungen an die AdBlue-Dosierung abgeleitet werden. Aus funktionaler Sicht muss eine hinreichende Reduktionsmittelaufbereitung gegeben sein, die sowohl eine möglichst vollständige Tropfenverdunstung als auch eine ausreichende Durchmischung des Reduktionsmittels mit der Gasphase umfasst. Des Weiteren ist es nötig, eine etwaige Wandfilmbildung bzw. Ablagerungsbildung zu vermeiden, sowie die zulässigen Grenzen für die thermische Belastung des Injektors einzuhalten. Aufgrund der hieraus resultierenden Empfehlung für den Injektoreinbau und den teilweise konträren Anforderungen an das Spray ist eine vollständige Vermeidung von Spray-Wand-Kontakt im Normalfall nicht über das gesamte Motorkennfeld möglich. Daher ist es notwendig, die physikalischen und chemischen Phänomene der Ablagerungsbildung durch Harnstofffolgeprodukte zu verste-

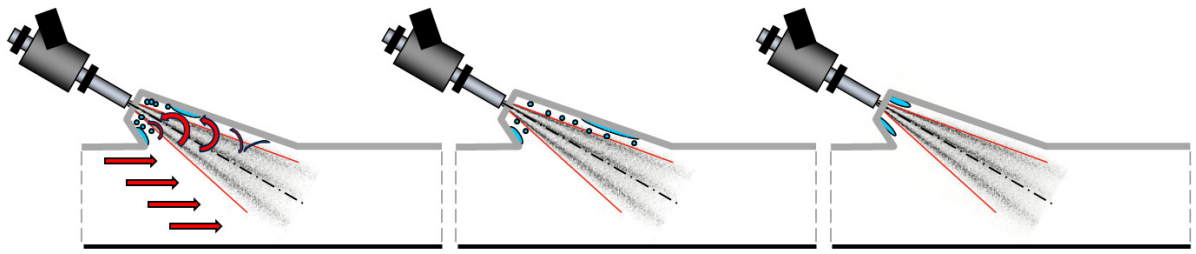


Abbildung 2.2: Benetzungsmechanismen im Flanschbereich nach Leonhard (2009). Linkes Bild: Tropfen-Wand-Interaktion aufgrund eines Rezirkulationsgebiets. Mittleres Bild: Tropfen-Wand-Interaktion durch Sekundärtropfen außerhalb des Hauptspraykegels. Rechtes Bild: Benetzung durch Leckagen bzw. Restmengen

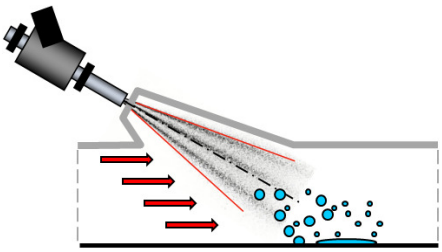


Abbildung 2.3: Benetzungsmechanismus an der Abgasrohrwand gegenüber der Eindosierstelle

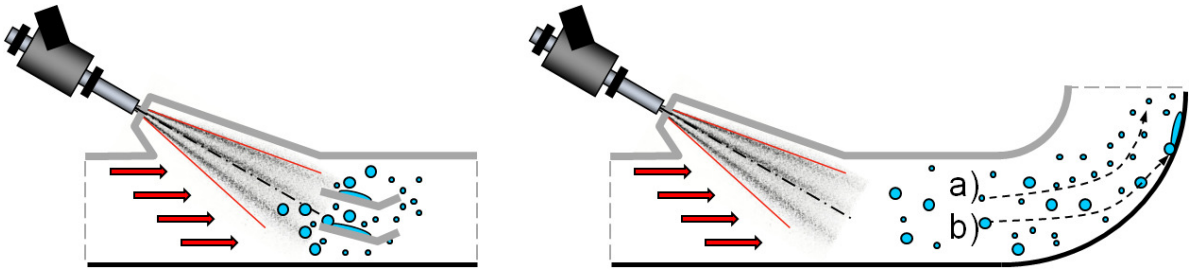


Abbildung 2.4: Benetzungsmechanismen im Bereich von Mischelementen. Linkes Bild: Tropfen-Wand-Kontakt bei einem Mischer. Rechtes Bild: 90°-Umlenkung: a) kleine Tropfen können der Strömung folgen. b) große Tropfen treffen in der Umlenkung auf die Rohrwand

hen sowie diese mit geeigneten numerischen Modellen zu beschreiben. Dies bietet die Chance, die Robustheit und Zuverlässigkeit des jeweiligen SCR-Systems zu erhöhen.

2.2 Mechanismus der Ablagerungsbildung

An heißen trockenen Oberflächen bildet sich zwischen Wand und den auftreffenden Spraytropfen ein Dampfpolster aus, welches einen Direktkontakt zwischen Tropfen und Wand verhindert. Dieser physikalische Effekt wird als Leidenfrostphänomen bezeichnet und ist der Grund, weshalb sich Tropfen, die auf eine heiße Oberfläche oberhalb der Leidenfrosttemperatur treffen, nicht als flüssiger Film ablagern, sondern reflektiert werden. Aus dem stattfindenden Direktkontakt des Tropfens mit der Wand wird ein Wärmestrom zwischen heißer Wand und Tropfen übertragen, woraus eine lokale Abkühlung der Wand resultiert. Bei einer ausreichend hohen Spraybeaufschlagungsdichte fällt die lokale Wandtemperatur unter die Leidenfrosttemperatur und es bildet sich ein flüssiger Harnstoffwasserfilm aus. Der Wasseranteil im Film verdunstet aufgrund der vorherrschenden Temperaturen sehr viel schneller als der Harnstoffanteil (Birkhold (2007)). Die hierbei freigesetzte Verdampfungsenthalpie kühlt die Wand zusätzlich ab, und die niedrigeren Wandtemperaturen führen zu einer verstärkten Akkumulierung von Tropfen auf der Wand. Üblicherweise erfolgt die HWL-Dosierung gepulst mit konstanter Frequenz. Die Dosiermenge wird hierbei über das Tastverhältnis geregelt, das die prozentuale Öffnungszeit des Ventils im Verhältnis zur Periodendauer

der Eindosierung angibt. Falls die Filmverdampfungszeit größer als die Periodendauer der HWL-Dosierung ist, bildet sich ein flüssiger Film auf der Wand, der stromab in heißere Regionen fließt. Der Harnstofffilm kann entweder direkt verdampfen oder sich thermisch zu Ammoniak und Isocyansäure zersetzen. Aufgrund der hohen Reaktivität von Isocyansäure sind jedoch ebenfalls unerwünschte chemische Reaktionen zu festen Harnstofffolgeprodukten möglich. Da die Reaktionskinetik nach der Arrhenius-Gleichung exponentiell von der Temperatur abhängt, sind die Art und die Quantität der Ablagerungen stark temperaturabhängig. Die chemischen Reaktionen stehen hierbei in Konkurrenz mit der direkten Verdampfung des Harnstofffilms.

Abbildung 2.5 zeigt exemplarisch die Entstehung von Ablagerungen im Abgasstrang. Die Spraybeaufschlagung der Wand führt zu einer lokalen Wandabkühlung sowie zu einer Wandbenetzung. Zwei Spraykeulen des 3-Loch-Einspritzventils treffen hier direkt auf die Rohrwand. Die Verdunstungsenthalpie des Wassers kühlt die Wand maßgeblich im Bereich der Spraybeaufschlagung ab. Mithilfe einer Wärmebildkamera können Minimaltemperaturen von circa 97 °C in diesem Bereich gemessen werden. Der Wandfilm fließt stromab in heißere Gebiete, in denen der Harnstoff teilweise zu festen Harnstofffolgeprodukten reagieren kann. Diese lagern sich am Randbereich des Films ab und enstehen somit stromab des Gebiets der Spraybeaufschlagung.

Hieraus können folgende wesentliche Voraussetzungen für die Bildung von festen Harnstofffolgeprodukten im Abgasstrang abgeleitet werden:

- die Existenz eines flüssigen Harnstofffilms

- eine Filmtemperatur, die eine ausreichend schnelle Kinetik der ablagerungsbildenden Reaktionen ermöglicht

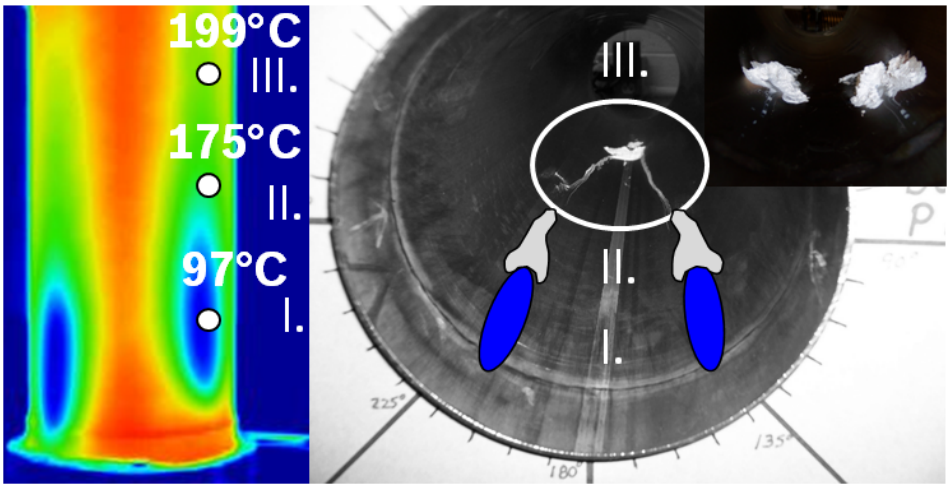


Abbildung 2.5: Ablagerungsbildung im Abgasstrang. I. Lokale Abkühlung aufgrund Spray-Wand-Interaktion. II. Flüssiger Film fließt stromab. III. Ablagerungsbildung in heißeren Gebieten (Brack et al. (2016))

- eine ausreichende Reaktionszeit zur Bildung signifikanter Ablagerungsmengen

Aus der Massenbilanz für die zeitliche Änderung des flüssigen Films im System $\dot{m}_f$ (Gleichung 2.6) können mögliche Maßnahmen zur Ablagerungsvermeidung identifiziert werden.

$$\dot{m}_f = \dot{m}_{imp} - \dot{m}_{splash/rebound} - \dot{m}_{vap} - \dot{m}_{chem} - \dot{m}_{des} \tag{2.6}$$

Hier ist $\dot{m}_{imp}$ der auftreffende Spraymassenstrom, $\dot{m}_{splash/rebound}$ der nicht abgelagerte Tropfenmassenstrom, $\dot{m}_{vap}$ der verdampfte Filmmassenstrom, $\dot{m}_{chem}$ der Massenstrom aufgrund der Bildung von gasförmigen Zersetzungsprodukten und $\dot{m}_{des}$ der von der Gasströmung aus dem Film mitgenommene Massenstrom. Prinzipiell kann keine Ablagerungsbildung erfolgen, falls gilt:

$$\dot{m}_{imp} \leq \dot{m}_{splash/rebound} + \dot{m}_{vap} + \dot{m}_{chem} + \dot{m}_{des}. \tag{2.7}$$

Da eine vollständige Vermeidung eines Tropfen-Wand-Kontakts in den meisten Fällen nicht realisierbar ist, muss der Akkumulationskoeffizient α hierfür minimiert werden. Dieser setzt die an der Wand abgelagerte Masse m_f einer Tropfen-Wand-Interaktion ins Verhältnis zur Gesamtmasse des aufprallenden Tropfens. Da hierbei nur das Spray betrachtet wird, können die Terme für die verdampfte Filmmasse m_{vap}, für die gebildeten gasförmigen Zersetzungsprodukte m_{chem} sowie für die herausgerissene Filmmasse m_{des} vernachlässigt werden. Folglich kann der Akkumulationskoeffizient α definiert werden als:

$$\alpha = \frac{\dot{m}_{imp}}{\dot{m}_{imp} - \dot{m}_{splash/rebound}} = \frac{\dot{m}_{imp}}{\dot{m}_f}. \tag{2.8}$$

Der nach Birkhold (2007) zu erwartende Akkumulationskoeffizient α ist in Abbildung 2.6 aufgetragen. Aus der empirischen Korrelation wird ersichtlich, dass α bei einem gegebenen Tropfenimpuls maßgeblich von der Wandtemperatur und vom Benetzungsgrad der Wand abhängt. Bei Wandtemperaturen oberhalb der Leidenfrosttemperatur tritt grundsätzlich keine Wandbenetzung auf. Die Differenzierung in verschiedene Regime ist abhängig von der Wandtemperatur sowie dem Tropfenimpuls und wird ausführlich in Kapitel 4 beschrieben. Eine benetzte Wand weist bei gleicher Wandtemperatur per se einen niedrigeren Akkumulationskoeffizienten α auf, da die Sekundärtropfen sowohl aus den aufprallenden Tropfen gebildet als auch aus dem flüssigen Film herausgerissen werden. Die Leidenfrosttemperatur hängt von den Wandeigenschaften, u. a. Material, Oberflächenrauigkeiten etc., und den Tropfeneigenschaften ab. Birkhold (2007) bestimmte die Leidenfrosttemperatur für HWL und Wasser sowohl an einer Stahlplatte als auch an einer Aluminiumplatte. Für die Kombinationen Wasser / Stahl-

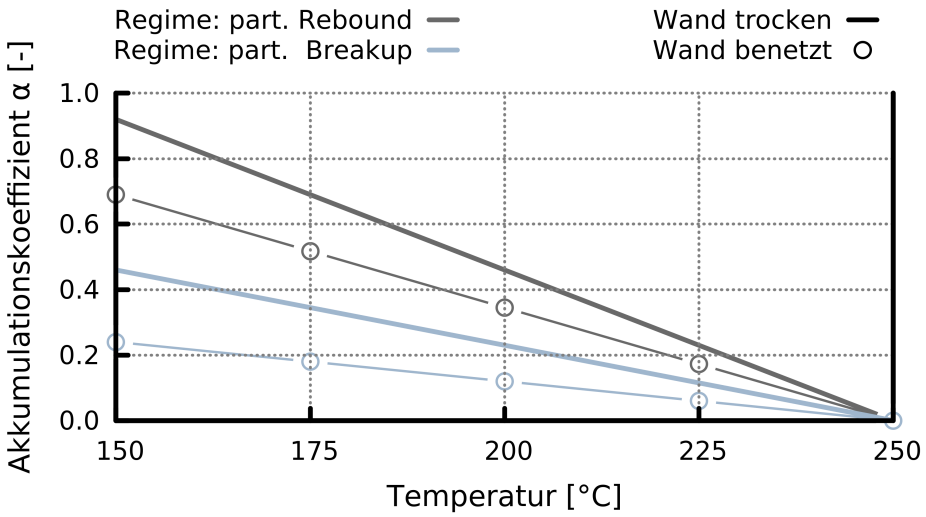


Abbildung 2.6: Abgelagerte Filmmasse im Verhältnis zur auftreffenden Tropfenmasse (Akkumulationskoeffizient α) in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur für einen Auftreffwinkel von 45° nach Birkhold (2007). Tropfen: 32.5 %ige HWL, Wand: Stahl

platte und Wasser / Aluminiumplatte liegt die gemessene Leidenfrosttemperatur im Bereich von 200 °C und 210 °C. Dagegen weist HWL eine höhere Leidenfrosttemperatur auf. Im Fall HWL / Stahlplatte liegt sie zwischen 265 °C und 280 °C und für die Kombination HWL / Aluminiumplatte zwischen 255 °C und 260 °C.

Gleichung 2.9 summiert die auftretenden Wärmeströme für das betrachtete Kontrollvolumen, das sowohl die Wand als auch den Wandfilm einschließt (Abbildung 2.7).

$$\sum \dot{Q}_i = \dot{Q}_{\mathrm{vap}} + \dot{Q}_{\mathrm{chem}} + \dot{Q}_{\mathrm{g-f}} + \dot{Q}_{\mathrm{w-f}} + \dot{Q}_{\mathrm{w-d}} + \dot{Q}_{\mathrm{imp}} + \dot{Q}_{\mathrm{g-w}} + \dot{Q}_{\mathrm{w}} + \dot{Q}_{\mathrm{w-u}} \tag{2.9}$$

Für den Fall, dass keine flüssige Wandbenetzung existiert, fallen die Terme für die Verdungstungsenthalpie $\dot{Q}_{\mathrm{vap}}$, die Reaktionsenthalpie $\dot{Q}_{\mathrm{chem}}$, der konvektive Wärmeübergang zwischen Abgas und Film $\dot{Q}_{\mathrm{g-f}}$, der Wärmeübergang zwischen Wand und Film $\dot{Q}_{\mathrm{w-f}}$ und der Wärmestrom aufgrund Tropfenablagerung bzw. Herausreißen von Tropfen aus dem Film $\dot{Q}_{\mathrm{imp}}$ weg. Entsprechend lässt sich die Gleichung 2.9 für den stationären Zustand vereinfachen zu:

$$0 = \dot{Q}_{\mathrm{g-w}} + \dot{Q}_{\mathrm{w-d}} + \dot{Q}_{\mathrm{w}} + \dot{Q}_{\mathrm{w-u}}. \tag{2.10}$$

Hieraus lassen sich Maßnahmen ableiten, um eine möglichst hohe Wandtemperatur im realen Betrieb sicherzustellen:

- den konvektiven Wärmestrom vom Abgas zur Wand $\dot{Q}_{\mathrm{g-w}}$ erhöhen, um den Wärmeeintrag in die Wand zu steigern

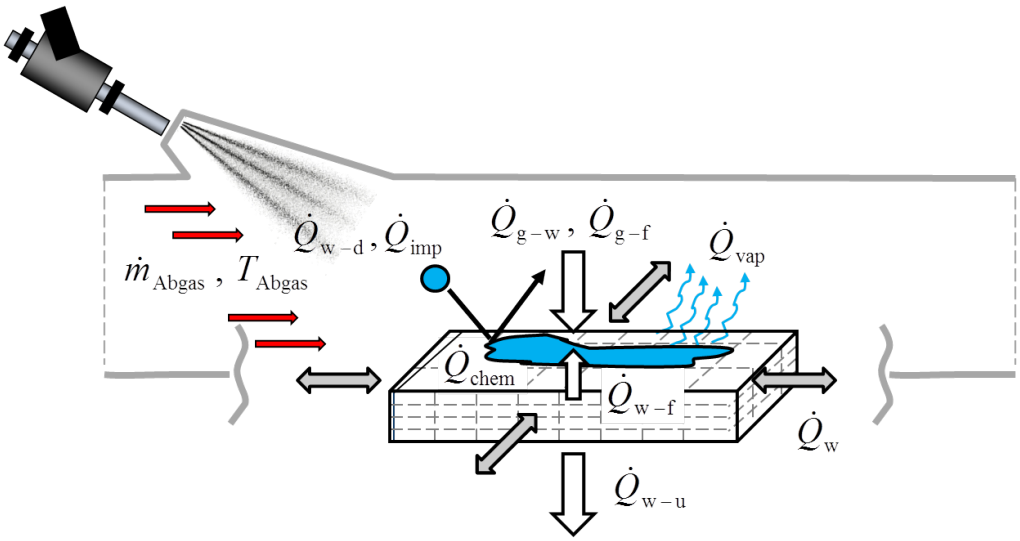


Abbildung 2.7: Auftretende Wärmeströme am Kontrollvolumen

- den Wärmestrom zwischen Wand und Tropfen $\dot{Q}_{w-d}$ minimieren, um die lokale Kühlung durch das Spray zu verringern

- die Wärmeleitung in der Wand $\dot{Q}_{w}$ erhöhen, um die lokale Kühlung des Sprays zu kompensieren

- den Wärmestrom infolge von Konvektion und Strahlung von der Wand zur Umgebung $\dot{Q}_{w-u}$ verringern, um den Wärmeverlust an die Umgebung einzuschränken

Der konvektive Wärmestrom vom Abgas zur Wand $\dot{Q}_{g-w}$ kann prinzipiell durch eine höhere Abgastemperatur bzw. durch einen höheren Abgasmassenstrom gesteigert werden. Da beide Parameter aber abhängig vom Motorbetriebspunkt sind, ist eine beliebige Anpassung nicht möglich. Jedoch können durch eine motornahe Einbauposition generell höhere Abgastemperaturen erreicht werden, da die Wärmeverluste über den Abgasstrang geringer ausfallen. Außerdem kann durch eine Verkleinerung des Strömungsquerschnitts die Gasgeschwindigkeit angehoben und damit auch der konvektive Wärmeübergangskoeffizient entsprechend erhöht werden.

Für eine Verringerung des lokalen Wärmestroms aufgrund der Spraykühlung $\dot{Q}_{w-d}$ muss die lokale Tropfenbeaufschlagungsdichte minimiert werden. Dies kann entweder durch geometrische Anpassungen der Abgasanlage erfolgen oder durch eine Optimierung der Spraycharakteristik. Des Weiteren hilft hierfür eine Erhöhung der Tropfenverdunstung, die prinzipiell durch höhere Abgastemperaturen, durch eine längere Tropfenflugstrecke bis zum Wandkontakt sowie durch eine Erhöhung der Turbulenz erreicht werden kann.

Durch eine zusätzliche Isolation, zum Beispiel eine doppelwandig ausgeführte Rohrwand, kann der Wärmedurchgangskoeffizient gesenkt und der Wärmeverlust zur Um-

gebung damit minimiert werden. Der Wärmestrom von der Wand zur Umgebung $\dot{Q}_{w-u}$ kann zum Beispiel durch die Einbauposition der Abgasanlage beeinflusst werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Sicherstellung hoher Wandtemperaturen an den Spraykontaktstellen ist die Verwendung eines Prallblechs bzw. eines Mischers. Da ein Prallblech bzw. die Mischerflügel sowohl auf der Ober- als auch auf der Unterseite mit heißem Abgas umströmt werden, werden verhältnismäßig hohe Wandtemperaturen im Betrieb erreicht. Idealerweise wird die Anbindung an die Abgasrohrwand konstruktiv so gestaltet, dass nur eine minimale Wärmeleitung zwischen Prallblech bzw. Mischer und Rohrwand erfolgt.

Des Weiteren kann die Harnstoffverdampfung, die abhängig von der Temperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und der Filmoberfläche ist, erhöht werden. Somit wird die für den Harnstoff zur Verfügung stehende Reaktionszeit verringert. Die Abgasgeschwindigkeit kann durch eine Erhöhung des Abgasmassenstroms oder durch eine Verkleinerung des Strömungsquerschnitts gesteigert werden. Für eine großflächige Wandbenetzung sollten Störstellen, an denen sich der Film aufstauen bzw. ansammeln kann, vermieden und die Wandrauigkeiten minimiert werden. Da die Reaktionskinetik der Harnstoffzersetzung sowie die resultierenden Zersetzungsprodukte maßgeblich von den vorherrschenden Filmtemperaturen abhängen, sollten ablagerungskritische Temperaturbereiche vermieden werden.

2.3 Stand der Modellierung der Ablagerungsbildung

In der Literatur finden sich keine Studien, welche die Ablagerungsbildung durch Harnstofffolgeprodukte in realen Applikationen mittels numerischer Simulation direkt beschreiben. Zwar wurde in etlichen Studien die Ablagerungsbildung in der Abgasanlage oder unter Laborbedingungen experimentell untersucht (u. a. Yim et al. (2004), Xu et al. (2007), Way et al. (2009), Strots et al. (2010), Zheng et al. (2010), Seo (2011), Smith et al. (2014) und Weeks et al. (2015)), jedoch beschränken sich die numerischen Untersuchungen auf die Auswertung von Ablagerungsindikatoren oder die Vorhersage der Wandfilmbildung. Wie im Kapitel 2.2 erläutert, ist die Existenz eines flüssigen Films im Abgasstrang ein notwendiges, aber kein hinreichendes Kriterium für eine Ablagerungsbildung. So beschreibt De Rudder (2012) z. B. einen Betriebspunkt mit existierender Wandfilmbildung, aber ohne Ablagerungsbildung.

Entsprechende Spray-Wand-Interaktionsmodelle, die die hydrodynamischen Phänomene beim Wandkontakt von HWL-Tropfen beschreiben, sind in der Literatur verfügbar (Bai und Gosman (1996), Kuhnke (2004) und Birkhold et al. (2006)) und werden erfolgreich eingesetzt (Alano et al. (2011) und Munnannur et al. (2012)). Die Wandfilmbildung, -ausbreitung und -verdunstung wurden von Grout et al. (2013) detailliert mittels optischer Messmethoden an einem Glaskanal untersucht. Chauvy und Davo-

det (2011) versuchten eine qualitative und quantitative Korrelation in Abhängigkeit vom Motorbetriebspunkt herzuleiten. Jedoch ist die Übertragbarkeit nur bedingt gegeben, da die Korrelation lediglich auf einer Abgasanlagekonfiguration basiert. Außerdem konnte nicht nachgewiesen werden, dass die komplexen physikalischen und chemischen Vorgänge, die zu festen Harnstofffolgeprodukten im Abgasstrang führen, vereinfacht phänomenologisch in Abhängigkeit von der Abgastemperatur, vom Abgasmassenstrom und von der Dosiermenge beschrieben werden können. Des Weiteren konnten Chauvy und Davodet (2011) die experimentell bestimmten Ablagerungsregime durch eine alleinige Betrachtung der Wandfilmbildung in der Simulation nicht vollständig wiedergeben.

Die Methoden zur Auswertung der Spraybeaufschlagungsdichte, wie sie z. B. von Nishioka et al. (2006) verwendet werden, dienen in erster Linie dazu, Abgasanlagen bzw. Spraycharakteristika zu optimieren. Darüber hinaus versuchten Nishioka et al. (2006) eine Korrelation zwischen der Spraybeaufschlagungsdichte und der Temperaturdifferenz zwischen Gas und Filmsiedepunkt aufzustellen, um die kritische Dosiermenge zu bestimmen, ab der Ablagerungen auftreten. Somit berücksichtigt die Korrelation nicht nur den Motorbetriebspunkt, sondern teilweise auch die individuelle Abgasanlagenkonfiguration auf Basis der berechneten Spraybeaufschlagungsdichte. Jedoch konnte keine allgemeingültige Korrelation hergeleitet werden. Außerdem ist eine direkte Aussage sowohl über die Ablagerungsmenge als auch über die Zusammensetzung der Ablagerungen nicht möglich.

Dagegen betrachteten Munnannur et al. (2012) die Ablagerungsbildung mit einem energetischen Sublimationsansatz, der eine gute Übereinstimmung mit der Zersetzung von Cyanursäure liefert. Jedoch ist dieser Ansatz nicht in der Lage, die Bildung von Folgeprodukten oder die Zersetzung von anderen Spezies außer der Cyanursäure zu beschreiben.

Ebrahimian et al. (2012) machten den ersten Versuch, die Kinetik der Harnstoffzersetzung zu modellieren. Sie schlugen ein semi-detailliertes Reaktionsschema vor, das nicht nur Globalreaktionen berücksichtigt, sondern auch die Bildung von Zwischenprodukten wie Ammonium- und Cyanat-Ionen. Das Modell wurde anhand von TGA-Ergebnissen von Schaber et al. (2004) bzw. Lundström et al. (2009) validiert und ist in der Lage, den Einfluss einer veränderten Heizrate abzubilden. Eine Erhöhung der Heizrate äußert sich in einer vermehrten Bildung von festen Harnstofffolgeprodukten. Jedoch basiert das vorgeschlagene Reaktionsmodell auf der initialen Einwaagemasse. Daher ist die Verwendbarkeit des Reaktionsschemas stark limitiert, da im Gegensatz zu TG-Untersuchungen die Wandfilmmasse im Abgasstrang je nach Dosierstrategie variiert. Des Weiteren werden unterschiedliche Aktivierungsenergien für Harnstoff-wasserlösung und Harnstoff verwendet, weil auftretende Verdampfungsvorgänge nicht abgebildet werden. Zwar weisen die Ergebnisse von Ebrahimian et al. (2012) prinzipiell

eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten von Schaber et al. (2004) auf, jedoch gelingt die Vorhersage des Zersetzungsverhaltens der wichtigsten Harnstofffolgeprodukte wie z. B. Biuret, Cyanursäure und Ammelid nicht. Außerdem kann das vorgeschlagene Reaktionsschema keine Verdampfungsvorgänge abbilden. Diese sind aber zwingend nötig, um den Geometrieeinfluss auf die Harnstoffzersetzung zu beschreiben, wie z. B. die Tiegelvariation von Koryakin et al. (1971) und Eichelbaum et al. (2010) zeigt. Ohne eine Berücksichtigung auftretender Verdampfungsvorgänge ist der Transfer auf eine Abgasanlage nur eingeschränkt möglich.

2.4 Zielsetzung der Arbeit

Für eine einwandfreie Applikation der Eindosierung einer Harnstoffwasserlösung bei SCR-Systemen ist die Bildung von Harnstofffolgeprodukten über das gesamte Motorkennfeld zwingend zu vermeiden. Zwar existiert hierzu eine Vielzahl von experimentellen Untersuchungen, jedoch ist keine Arbeit bekannt, welche die Ablagerungsbildung durch Harnstofffolgeprodukte in einem Abgasstrang mittels numerischer Simulation prädiktiv beschreibt.

Die aktuell eingesetzten Simulationsmethodiken schätzen das Ablagerungsrisiko anhand von Indikatoren ab, wie z. B. der Tropfenbeaufschlagungsdichte oder der Wandfilmbildung. Die Existenz eines flüssigen Harnstofffilms ist zwar ein notwendiges, jedoch kein hinreichendes Kriterium für die Bildung von Harnstofffolgeprodukten. Für eine ausreichende Beschreibung des Ablagerungsrisikos müssen zusätzlich zur Wandfilmbildung die konkurrierenden Mechanismen im flüssigen Film, die Filmverdampfung und die Reaktionskinetik im Film beschrieben werden.

Auch wenn die ablaufenden Reaktionen bei der Harnstoffzersetzung detailliert untersucht wurden, existiert kein geeigneter Reaktionsmechanismus, der die Kinetik der Harnstoffchemie beschreibt. Die verfügbaren experimentellen Ergebnisse zur Harnstoffzersetzung weisen je nach verwendeter Versuchsdurchführung teilweise erhebliche Unterschiede auf. Eine Identifizierung der dafür verantwortlichen Mechanismen ist jedoch zwingend nötig, um die Übertragbarkeit der Laborexperimente auf einen realen Abgasstrang sicherzustellen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Voraussage der Bildung von festen Harnstofffolgeprodukten mittels numerischer Simulation. Hierzu wird ein Berechnungsmodell erstellt, welches die physikalischen und chemischen Phänomene der Ablagerungsbildung im Abgasstrang beschreibt. Anhand von Prüfstandversuchen wird die Modellierung überprüft. Ihre Grenzen und Möglichkeiten werden im Anschluss diskutiert.

Basierend auf den freigesetzten gasförmigen Zersetzungsprodukten sowie auf chemischen Analysen der resultierenden Restmengen werden im Kapitel 3 die Hauptreaktionspfade der Harnstoffzersetzung identifiziert. Um überlagerte Reaktionen zu

separieren, wird hierfür als Einwaage nicht nur Harnstoff, sondern auch die wichtigsten Harnstofffolgeprodukte Cyanursäure und Biuret verwendet. Zur Ableitung der dazugehörigen Reaktionskinetik werden systematische TG-Untersuchungen bei unterschiedlichen Heizraten durchgeführt. Des Weiteren werden Einflussparameter der Versuchsdurchführung auf die thermische Zersetzung von Harnstoff untersucht. Der entwickelte Reaktionsmechanismus wird anhand von isothermen Auslagerungsexperimenten validiert und dessen Übertragbarkeit an einer generischen Abgasanlage am Heißgasprüfstand untersucht.

Da die Reaktionskinetik nach der Arrhenius-Gleichung exponentiell von der Temperatur abhängt, sind Art und Quantität der Ablagerungen stark temperaturabhängig. Die chemischen Reaktionen stehen hierbei in Konkurrenz zu der direkten Verdampfung des Harnstofffilms. Deshalb werden in Kapitel 4 die Filmverdampfungszeiten, anhand von HWL-Einzeldosierungen im Strömungskanal, bestimmt und mit den Harnstoffzersetzungszeiten verglichen. Darauf aufbauend wird in der Folge ein geeigneter Berechnungsansatz, der die konkurrierenden Mechanismen der Harnstoffverdampfung und der Harnstoffzersetzung wiedergibt, abgeleitet. Neben einer geeigneten Beschreibung der chemischen Reaktionen sowie der Filmverdampfung müssen zwingend die vorherrschenden Wandtemperaturen bestimmt werden. Existierende Berechnungsansätze für die stationäre Wandtemperaturberechnung, basierend auf einer Zeitskalierung unter Ähnlichkeit der Fourierzahl, sind hierfür nicht zielführend, da eine Abbildung der nichtlinearen Vorgänge, wie zum Beispiel der Reaktionskinetik, nicht möglich ist. Deshalb wird ebenfalls in Kapitel 4 auf der Grundlage von experimentell bestimmten Abkühlkurven ein geeigneter Berechnungsansatz für die Spray-Wandkühlung entwickelt.

Abschließend wird in Kapitel 5 mithilfe der vorgestellten Simulationsmethodik die kritische Dosiermenge, ab der erstmalig eine Ablagerungsbildung beobachtet werden kann, mittels numerischer Simulation bestimmt und anhand von experimentellen Daten überprüft. Basierend auf den experimentellen Resultaten und auf den Simulationsergebnissen, werden signifikante Einflussgrößen für die Ablagerungsbildung bewertet und Empfehlungen für mögliche Maßnahmen zur Ablagerungsvermeidung abgeleitet.

3 Untersuchung der thermischen Zersetzung von Harnstoff[1]

Im folgenden Kapitel wird die thermische Zersetzung von Harnstoff detailliert untersucht, mit dem Ziel, einen Globalreaktionsmechanismus für die Zersetzung von Harnstoff und dessen wichtigste Folgeprodukte zu entwickeln. Basierend auf den in der Literatur beschriebenen möglichen chemischen Zersetzungsreaktionen (Koryakin et al. (1971), Stradella und Argentero (1993), Schaber et al. (1999), Schaber et al. (2004), Eichelbaum et al. (2010) und Bernhard et al. (2012)), werden die Hauptreaktionspfade für die thermische Zersetzung von Harnstoff mithilfe von systematischen TG-Experimenten identifiziert und deren Reaktionskinetik abgeleitet. Die Übertragbarkeit des Reaktionsmechanismus auf einen realen Abgasstrang wird anhand von Variationen der Versuchsbedingungen sichergestellt. Des Weiteren wird das vorgestellte Reaktionsschema mit Hilfe von isothermen TG-Untersuchungen validiert und in das kommerzielle Strömungssimulationsprogramm AVL FIRE integriert. Abschließend werden die Möglichkeiten und Grenzen des Reaktionsmechanismus an einer vereinfachten Modelabgasanlage diskutiert.

3.1 Chemische Reaktionen

Koryakin et al. (1971), Stradella und Argentero (1993) und Schaber et al. (2004) untersuchten die thermische Zersetzung sowohl von Harnstoff als auch von den Harnstofffolgeprodukten Biuret, Cyanursäure, Ammelid und Triuret anhand von TG-Experimenten. Zur Identifizierung der ablaufenden chemischen Zersetzungsreaktionen wurden verschiedene Analysemethoden verwendet, u. a. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie), Massenspektrometrie (MS) und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), um einerseits die gasförmigen Zersetzungsprodukte zu bestimmen und andererseits die Zusammensetzung der TG-Restmengen näher zu charakterisieren.

Bei Raumtemperatur liegt Harnstoff als stabiler Feststoff bzw., bei SCR-Anwendungen, gelöst in Wasser vor. Harnstoff schmilzt bei 132.7 °C (Bartholomé (1982)) und

[1] Teile dieses Kapitels wurden in Brack et al. (2014) sowie in Brack et al. (2016) veröffentlicht.

beginnt sich danach über die Harnstoffthermolyse zu Isocyansäure und Ammoniak zu zersetzen (Koryakin et al. (1971)):

$$\underset{\text{Harnstoff}}{CO(NH_2)_{2\,(m)}} \longrightarrow \underset{\text{Isocyansäure}}{HNCO_{\,(l)}} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_{3\,(g)}}. \tag{3.1}$$

Die freigesetzte Isocyansäure liegt zunächst gelöst in der Schmelze vor. Verdampfte Isocyansäure kann als Gasphasenreaktion oder als Oberflächenreaktion auf dem Katalysator in Anwesenheit von Wasser zu Ammoniak und Kohlenstoffdioxid hydrolysieren (Gleichung 3.2) (Bartholomé (1982)). Der vorliegende Aggregatszustand wird in den Reaktionsgleichungen mit (s) für fest, (m) für geschmolzen, (l) für gelöst und (g) für gasförmig angegeben.

$$\underset{\text{Isocyansäure}}{HNCO_{\,(g)}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O_{\,(g)}} \longrightarrow \underset{\text{Ammoniak}}{NH_{3\,(g)}} + \underset{\text{Kohlenstoffdioxid}}{CO_{2\,(g)}} \tag{3.2}$$

Die Thermolyse und anschließende Hydrolyse von Harnstoff ist der in einer SCR-Anwendung erwünschte Reaktionspfad zur Bereitstellung des Reduktionsmittels Ammoniak. Jedoch können aufgrund der hohen Reaktionsfreudigkeit der Isocyansäure unerwünschte Folgeprodukte entstehen. Die wichtigen festen Folgeprodukte der Harnstoffzersetzung sind:

- Biuret: Schmelzpunkt und Zersetzungsbeginn bei 193 °C (Ostrogovich und Bacaloglu (1965))

- Triuret: Schmelzpunkt bei 231 °C (Lienhard (1954)), Zersetzungsbeginn bei circa 220 °C (Koryakin et al. (1971))

- Cyanursäure: Schmelzpunkt zwischen 320 °C und 330 °C (Bartholomé (1982)), Zersetzungsbeginn: circa 250 °C (Schaber et al. (2004))

- Ammelid: Zersetzungsbeginn ab 270 °C (Eichelbaum et al. (2010))

- Ammelin: Zersetzungsbeginn ab 300 °C (Ostrogovich und Bacaloglu (1965))

- Melamin: Schmelzpunkt und Zersetzungsbeginn zwischen 354 °C und 357 °C (Bartholomé (1982))

Die in der Schmelze gelöste Isocyansäure kann mit dem vorhandenen Harnstoff zu Biuret (Lienhard (1954))

$$\underset{\text{Harnstoff}}{CO(NH_2)_{2\,(m)}} + \underset{\text{Isocyansäure}}{HNCO_{\,(l)}} \rightleftharpoons \underset{\text{Biuret}}{NH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_{2\,(m)}} \tag{3.3}$$

oder in geringen Mengen zu Ammelid reagieren (Schaber et al. (2004)):

$$\underset{\text{Harnstoff}}{CO(NH_2)_{2\,(m)}} + 2\,\underset{\text{Isocyansäure}}{HNCO_{\,(l)}} \longrightarrow \underset{\text{Ammelid}}{C_3N_3(OH)_2NH_{2\,(s)}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O_{\,(g)}}. \tag{3.4}$$

Das gebildete Biuret kann bei vorhandener Isocyansäure zu Cyanursäure (Koryakin et al. (1971))

$$\underset{\text{Biuret}}{NH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_{2\,(m)}} + \underset{\text{Isocyansäure}}{HNCO_{\,(l)}} \longrightarrow \underset{\text{Cyanursäure}}{C_3N_3(OH)_{3\,(s)}} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_{3\,(g)}} \tag{3.5}$$

oder zu Triuret weiterreagieren (Koryakin et al. (1971)):

$$\underset{\text{Biuret}}{NH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_{2\,(m)}} + \underset{\text{Isocyansäure}}{HNCO_{\,(l)}} \longrightarrow \underset{\text{Triuret}}{NH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_{2\,(s)}}. \tag{3.6}$$

Eine Ammelidbildung ist entweder direkt über die Zersetzung von Biuret (Schaber et al. (2004))

$$2\,\underset{\text{Biuret}}{NH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_{2\,(m)}} \longrightarrow \underset{\text{Ammelid}}{C_3N_3(OH)_2NH_{2\,(s)}} + \underset{\text{Isocyansäure}}{HNCO_{\,(g)}} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_{3\,(g)}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O_{\,(g)}} \tag{3.7}$$

oder über die Reaktion mit Isocyansäure möglich (Gleichung 3.8) (Schaber et al. (2004)):

$$\underset{\text{Biuret}}{NH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_{2\,(m)}} + \underset{\text{Isocyansäure}}{HNCO_{\,(l)}} \longrightarrow \underset{\text{Ammelid}}{C_3N_3(OH)_2NH_{2\,(s)}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O_{\,(g)}}. \tag{3.8}$$

Neben der Cyanursäurebildung über die Reaktion von Biuret mit Isocyansäure ist auch eine direkte Bildung von Cyanursäure über die Trimerisation von Isocyansäure möglich (Schmidt (1970)):

$$3\,\underset{\text{Isocyansäure}}{HNCO_{\,(g)}} \rightleftharpoons \underset{\text{Cyanursäure}}{C_3N_3(OH)_{3\,(s)}}. \tag{3.9}$$

Des Weiteren kann Cyanursäure auch über die Zersetzung von Triuret gebildet werden (Spasskaya (1969)):

$$\underset{\text{Triuret}}{NH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_{2\,(s)}} \longrightarrow \underset{\text{Cyanursäure}}{C_3N_3(OH)_{3\,(s)}} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_{3\,(g)}}. \tag{3.10}$$

Cyanursäure ist bis circa 250 °C stabil und zersetzt sich danach über die Gleichung 3.9 zu Isocyansäure (Schmidt (1970)). Ebenfalls ist die Bildung von Ammelid mittels Aminierung von Cyanursäure unter Abspaltung von Wasser möglich (Fang und DaCosta (2003)):

$$\underset{\text{Cyanursäure}}{C_3N_3(OH)_{3\,(s)}} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_{3\,(g)}} \rightleftharpoons \underset{\text{Ammelid}}{C_3N_3(OH)_2NH_{2\,(s)}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O_{\,(g)}}. \tag{3.11}$$

Entsprechend kann Ammelin aus Ammelid

$$\underset{\text{Ammelid}}{C_3N_3(OH)_2NH_{2\,(s)}} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_{3\,(g)}} \rightleftharpoons \underset{\text{Ammelin}}{C_3N_3OH(NH_2)_{2\,(s)}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O_{\,(g)}}, \tag{3.12}$$

und Melamin aus Ammelin gebildet werden:

$$\underset{\text{Ammelin}}{C_3N_3OH(NH_2)_{2\,(s)}} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_{3\,(g)}} \rightleftharpoons \underset{\text{Melamin}}{C_3N_3(NH_2)_{3\,(s)}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O_{\,(g)}}. \tag{3.13}$$

3.2 Herleitung: Reaktionsmechanismus

Zur prädiktiven Vorhersage der Bildung von Harnstofffolgeprodukten in DeNOx-Systemen wird in diesem Kapitel ein kinetisches Globalreaktionsschema für die thermische Zersetzung von Harnstoff hergeleitet, das auf den in Kapitel 3.1 vorgestellten chemischen Reaktionen basiert. Die Anforderungen an das Reaktionsschema können wie folgt zusammengefasst werden:

- Beschreibung der Massenabnahme von Harnstoff und dessen wichtigsten Folgeprodukten während der thermischen Zersetzung
- Vorhersage der freigesetzten gasförmigen Reaktionsprodukte sowie der Konzentrationen der festen und flüssigen Spezies während der thermischen Zersetzung
- Abbildung von geänderten Versuchsbedingungen, um die Gültigkeit des verwendeten Reaktionsmodells und dessen Kinetik zu garantieren
- Abbildung von geometrischen Einflussparametern, beispielsweise die Veränderung der benetzten Fläche, zur Sicherstellung der Übertragbarkeit des Reaktionsschemas auf eine reale Abgasanlage

- Unabhängigkeit der Kinetikparametrisierung von der initialen Einwaagemasse zur Integrationsfähigkeit in ein 3D-Strömungsberechnungsprogramm

Hierfür müssen die relevanten Reaktionspfade identifiziert und deren Kinetik beschrieben werden. Zur Bestimmung der relevanten Reaktionsschritte werden sowohl die festen Zwischenprodukte als auch die freigesetzten Gase während der Harnstoffzersetzung analysiert.

Die thermische Zersetzung eines Stoffes kann mittels Thermogravimetrie (TG) analysiert werden. Hierbei wird die Massenabnahme eines Stoffes während eines definierten Temperaturprofils bestimmt. Die Einwaage erfolgt üblicherweise in einen zylinderförmigen oder plattenförmigen Tiegel. Um den Abtransport der gasförmigen Zersetzungsprodukte zu gewährleisten, wird die Probe von einem Spülgas umströmt. Je nach Anlagenkonfiguration kann dies in horizontaler oder vertikaler Anströmung erfolgen. Ein zweiter leerer Referenztiegel ermöglicht zusätzlich die Messung von Wärmetönungseffekten mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC).

Zwar ist in der Literatur eine Vielzahl von TG-Experimenten verfügbar (Koryakin et al. (1971), Stradella und Argentero (1993) Schaber et al. (2004) und Eichelbaum et al. (2010)), jedoch wurden diese Untersuchungen unter jeweils unterschiedlichen Messbedingungen durchgeführt. Da die thermische Zersetzung von Harnstoff jedoch stark von den verwendeten Messbedingungen abhängt (Lundström et al. (2009)), sind die Ergebnisse nur bedingt miteinander vergleichbar. So hängt der beobachtete Zersetzungsverlauf von Harnstoff z. B. maßgeblich von der verwendeten Heizrate ab. Je nach Heizrate können die Anzahl sowie die Ausprägung der mittels TG-Analyse detektierten Zersetzungsstufen variieren.

Darüber hinaus wiesen Koryakin et al. (1971) und Eichelbaum et al. (2010) einen signifikanten Einfluss der Tiegelgeometrie auf das Zersetzungsverhalten von Harnstoff nach. Koryakin et al. (1971) vermuteten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Spasskaya (1969) eine Zunahme der gebildeten Menge an Triuret, falls die Probenmenge eine geringe Probenhöhe aufweist. Nach Eichelbaum et al. (2010) beruht die Abhängigkeit des Zersetzungsverhaltens von der Tiegelgeometrie auf einer veränderten Probenoberfläche, die einen schnelleren oder langsameren Abtransport der entstehenden Gase gewährleistet.

Hieraus folgt die Notwendigkeit von systematischen Variationen der Versuchsbedingungen. Daneben müssen zur Identifizierung der relevanten Reaktionen entsprechende Analyseverfahren für die freigesetzten Gase sowie die festen Restmengen eingesetzt werden.

Abbildung 3.1 zeigt, beispielhaft für eine Heizrate von 10 K/min, ein repräsentatives Thermogramm der Harnstoffzersetzung mit drei Hauptzersetzungsstufen, jeweils mit einem ungefähren Masseverlust von 73 %, 22 % und 5 %. Die erste Stufe (a) entspricht

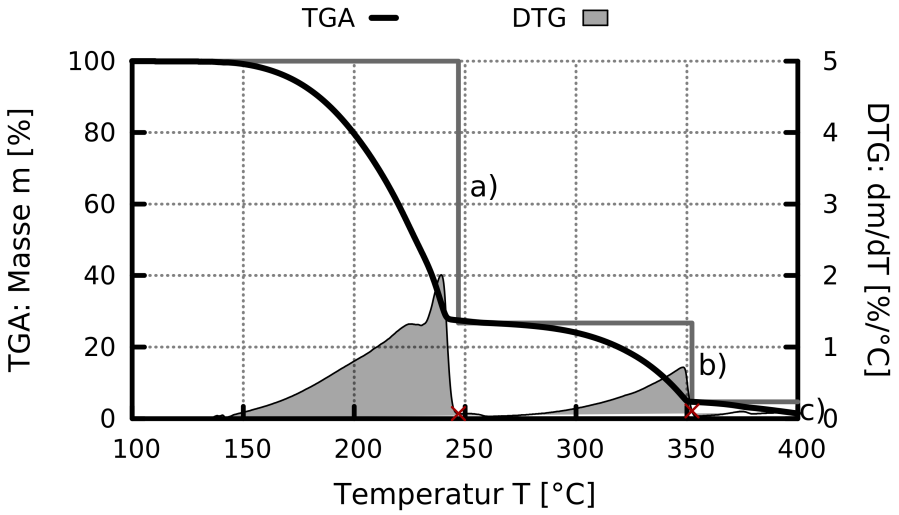


Abbildung 3.1: Charakteristische Zersetzungsstufen von Harnstoff (TGA: Linie, DTG: gefüllte Kurve): a) Zersetzung von Harnstoff, überlagert von der Bildung und Zersetzung von Biuret, b) Zersetzung von Cyanursäure, c) Zersetzung von Ammelid, Ammelin und Melamin

der Zersetzung von Harnstoff, überlagert von der Bildung sowie der Zersetzung von Biuret (Schaber et al. (2004)). Die zweite Stufe (b) stimmt mit der Zersetzung von Cyanursäure überein (Eichelbaum et al. (2010)). Des Weiteren werden dort kleine Mengen an Ammelid, Ammelin und Melamin gebildet, die sich in der letzten Stufe (c) zersetzen (Eichelbaum et al. (2010)). Daher ist es sinnvoll, zuerst die Zersetzung von Cyanursäure (Kapitel 3.2.3) und Biuret (Kapitel 3.2.4) näher zu betrachten, um die überlagerten Reaktionen bei der Zersetzung von Harnstoff zu separieren. Basierend auf diesen Ergebnissen wird anschließend die Zersetzung von Harnstoff (Kapitel 3.2.5) detailliert untersucht.

3.2.1 Experimenteller Aufbau

Die TG-Untersuchungen werden auf einer Thermowaage TG/DTA 6300R von Seiko Instruments unter Stickstoffatmosphäre (250 ml_N/min) und mit einem zylinderförmigen Aluminiumoxidtiegel (Tiegelfläche = 14.52 mm^2) durchgeführt. Es werden hierbei geringe Einwaagemengen verwendet, um thermische Effekte, z. B. eine inhomogene Probentemperatur oder eine verhältnismäßig hohe Wärmekapazität der Probe, zu vermeiden. Die hohe Strömungsgeschwindigkeit gewährleistet einen schnellen Abtransport der gasförmigen Zersetzungsprodukte.

Für die Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte wird ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR-Spektrometer) von Bruker (Bruker FTIR Tensor) mit einer Thermowaage von Netzsch (Netzsch TG 209 F1 Iris) gekoppelt. Die Versuche werden unter Stickstoffatmosphäre (70 ml_N/min) mit einem zylinderförmigen Aluminiumoxidtiegel (Tiegelfläche = 50.27 mm^2) durchgeführt. Da das Messfenster ab 260 °C

aufgrund der Bildung von festen Zersetzungsprodukten beschlägt, ist eine Messung nur bis zu diesem Temperaturbereich möglich.

Unter denselben Messbedingungen werden TG-Untersuchungen auf einer Thermowaage STA 449 F3 Jupiter von Netzsch durchgeführt, um bei charakteristischen Temperaturen, die mit einem Minimum des DTG-Signals korrespondieren, die verbleibende Restmenge mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) qualitativ und quantitativ zu analysieren. Hierzu werden zunächst in einer ersten TG-Analyse die charakteristischen Zersetzungsstufen der verwendeten Probe bestimmt. Für jede identifizierte Zersetzungsstufe wird eine weitere TG-Analyse durchgeführt, die nach der jeweiligen Zersetzungsstufe abgebrochen wird, um die Probe bei Raumtemperatur abzuschrecken. Um die erforderliche Mindestmenge für eine HPLC-Analyse zu gewährleisten, muss die Einwaagemenge entsprechend höher gewählt werden. Daher ist es nicht möglich, alle TG-Experimente unter identischen Bedingungen durchzuführen.

Für die TG-Untersuchungen wird Harnstoff von Merck KGaA mit einem Reinheitsgrad von > 99.5 %, Biuret von Sigma-Aldrich Co. mit einem Reinheitsgrad von > 98.5 % und Cyanursäure von Merck Schuchardt OHG mit einem Reinheitsgrad von > 98 % ohne weitere Aufreinigung verwendet. Auf eine Verwendung von HWL in den TG-Untersuchungen wird verzichtet, da die Zeitskalen der Wasserverdunstung sehr viel geringer sind als die thermische Zersetzung von Harnstoff. Daher ist bei Zersetzungsbeginn von Harnstoff kein flüssiges Wasser mehr im Tiegel vorhanden (siehe Kapitel 3.3.3).

3.2.2 Modellierung der Reaktionskinetik

Zur Berechnung der Reaktionskinetik wird ein Rührkesselansatz verwendet, der zur Abbildung geometrischer Einflussparameter um einen Verdampfungsansatz erweitert wird. Die Annahmen des Rührkesselansatzes, perfekte Durchmischung und homogene Temperaturverteilung, sind gerechtfertigt, da das Reaktionsschema auf Globalreaktionen beruht und nicht dafür konzipiert ist, alle chemischen Effekte im Detail zu beschreiben. Bei den verwendeten geringen Einwaagemengen ist eine homogene Temperaturverteilung in der Probe auch weitestgehend gegeben. Außerdem deutet die beobachtete starke Blasenbildung während der Zersetzung von Harnstoff und Biuret auf eine gute Durchmischung der Schmelze hin.

Die zeitliche Änderung der Stoffmenge $\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}$ der Spezies i ist die Summe aus den zeitlichen Änderungen der Stoffmengen jeder einzelnen Reaktion $\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{r}}{\mathrm{d}t}$, verbunden mit dem korrespondierenden stöchiometrischen Faktor $\nu_{i,\mathrm{r}}$ und dem Quellterm j_i für die Verdampfung der gelösten Spezies i.

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \sum_{\mathrm{r}=1}^{N} \nu_{i,\mathrm{r}} \frac{\mathrm{d}n_\mathrm{r}}{\mathrm{d}t} + j_i \tag{3.14}$$

Die Reaktionsrate k_r ist grundsätzlich sowohl von der Kollisionsenergie als auch von der Kollisionswahrscheinlichkeit abhängig und kann nach dem Ansatz von Arrhenius beschrieben werden mit:

$$k_\mathrm{r} = A_0 \, \mathrm{e}^{\frac{-E_A}{R\,T}}. \tag{3.15}$$

Hier ist A_0 der Präexponentialfaktor, E_A gibt die Aktivierungsenergie der Reaktion wieder und R steht für die universelle Gaskonstante. Mithilfe der Reaktionsrate k_r kann für jede Reaktion r die zeitliche Änderung der Stoffmenge $\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{r}}{\mathrm{d}t}$ unter Berücksichtigung der Temperatur T berechnet werden zu:

$$\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{r}}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{r}\, V_\mathrm{R} \prod^{j} c_j^{\gamma_j}. \tag{3.16}$$

Hier ist V_R das Reaktorvolumen, und c_j stellt die Konzentration der Eduktspezies j mit einer Reaktionsordnung von γ_j dar. Das Reaktorvolumen kann mithilfe der vorhandenen Masse im Reaktor und der dazugehörigen mittleren Dichte der Mischung berechnet werden. Die Dichte der einzelnen Spezies wird als temperaturunabhängig angenommen und die jeweilige Dichte bei Raumtemperatur verwendet.

Der Quellterm für die Verdampfungsrate j_i der gelösten Spezies i kann mit der Herz-Knudsen-Gleichung (Huthwelker und Peter (1996)) modelliert werden. Dieser Ansatz beschreibt die Absorption und Deabsorption eines nicht reagierenden Gases an einer unendlich großen planaren Oberfläche, basierend auf der mittleren thermischen Geschwindigkeit $\overline{v}$ der Gasmoleküle, dem Akkumulationsfaktor α_c und den Spezieskonzentrationen $c^{\mathrm{S}}{}_{i,\mathrm{l}}$, die über die Henrykonstante h miteinander verbunden sind. Unter der Annahme einer vernachlässigbaren Gaskonzentration der gelösten Spezies kann die Verdampfungsrate j_i berechnet werden zu:

$$j_i = \frac{1}{4}\,\alpha_c\,\overline{v}\,\frac{c^{\mathrm{S}}{}_{i,\mathrm{l}}}{h}\,A_\mathrm{R}, \tag{3.17}$$

mit

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8\,R\,T}{\pi\,M}} \tag{3.18}$$

und

$$h = \frac{c_\mathrm{liq}^{\mathrm{eq}}}{c_\mathrm{g}^{\mathrm{eq}}} = \frac{\rho_\mathrm{liq}}{p_\mathrm{vap}\,\frac{M}{R\,T}}. \tag{3.19}$$

M ist die molare Masse der gelösten Spezies, ρ steht für die Dichte, A_R ist die Oberfläche und p_vap repräsentiert den Dampfdruck der gelösten Spezies. Das resultierende

Differenzialgleichungssystem der Form $y'(t) = f(t, y)$ wird mit dem semi-impliziten numerischen Löser LIMEX (Ehrig et al. (1999)) gelöst. Der Vektor $y'(t)$ repräsentiert die zeitliche Änderung der Stoffmenge $\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}$ der Spezies i, und die rechte Seite ist entsprechend der Gleichung 3.14 die Summe aus den zeitlichen Änderungen der Stoffmengen jeder einzelnen Reaktion $\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{r}}{\mathrm{d}t}$, verbunden mit dem korrespondierenden stöchiometrischen Faktor $\nu_{i,\mathrm{r}}$ und dem Quellterm j_i für die Verdampfung der gelösten Spezies i. Auf eine Lösung der Energieerhaltung wird verzichtet, da aufgrund der Annahme des Rührkesselansatzes eine homogene Temperatur im Tiegel, die der Regeltemperatur der Thermowaage entspricht, vorausgesetzt wird. Dies stimmt mit der Versuchsdurchführung überein, da während der TG-Analyse auftretende Enthalpieströme durch eine Anpassung des Heizwärmestroms ausgeglichen werden. Aufgrund der fehlenden Enthalpiebilanz werden die physikalischen Prozesse des Schmelzens und der Sublimation vereinfacht als Reaktionsgleichungen betrachtet. Alle verwendeten Reaktionsgleichungen sind im Anhang B ausführlich beschrieben.

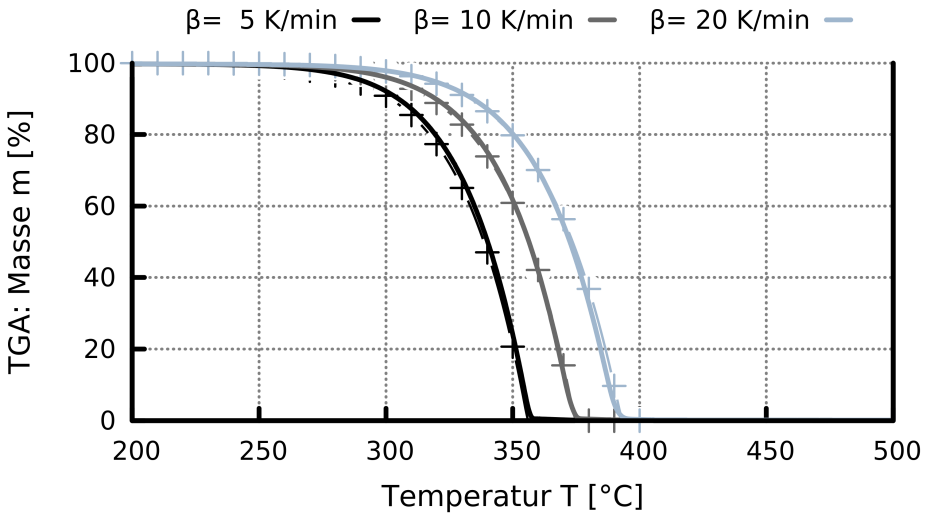
3.2.3 Thermische Zersetzung von Cyanursäure

Abbildung 3.2 zeigt die thermische Zersetzung von Cyanursäure. Hieraus lässt sich ableiten, dass die Gradienten der Zersetzungskurven (DTG-Signal) von Cyanursäure monoton mit der Temperatur ansteigen. Dies impliziert, dass die Reaktionsrate in erster Näherung unabhängig von der vorhandenen Cyanursäurekonzentration im Tiegel ist und mit einer Reaktionsgleichung nullter Ordnung modelliert werden kann. Somit kann die Reaktionsrate direkt mit der Arrhenius-Gleichung berechnet werden (Gleichung 3.20).

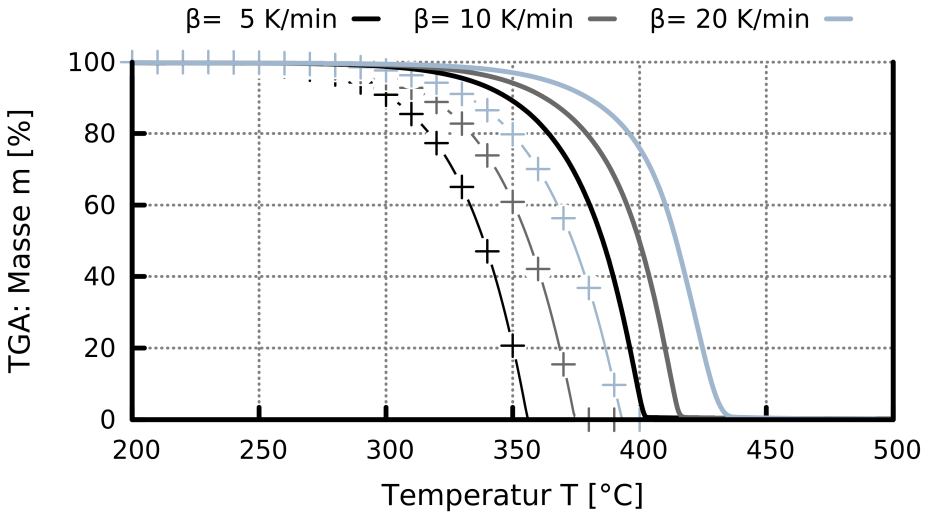
$$\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{I}}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{I} = A_{0,\mathrm{I}}\,\mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{I}}}{RT}} \tag{3.20}$$

Die Aktivierungsenergie von 118.42 kJ/mol (R I) wird mithilfe der Methode der Minimierung der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt und ist vergleichbar mit dem von Mercadier et al. (1994) vorgeschlagenen Wert von 119 kJ/mol. Der dazugehörige präexponentielle Faktor kann auf die gleiche Weise zu $1.001 \times 10^3\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{s}}$ bestimmt werden. Aus der nullten Reaktionsordnung ergeben sich jedoch für die numerische Modellierung zwei Modifikationen. Da die Reaktionsrate der Cyanursäurezersetzung nur temperaturabhängig ist, muss sichergestellt werden, dass diese gleich Null gesetzt wird für den Fall, dass keine Cyanursäure vorhanden ist.

Des Weiteren muss für eine Integration in ein 3D-Strömungsberechnungsprogramm die Unabhängigkeit der Zersetzungsrate von der Flächendiskretisierung gewährleistet sein. Da dies bei einer Reaktionsgleichung nullter Ordnung nicht gegeben ist, wird der präexponentielle Faktor zusätzlich mit der Referenztiegelfläche von $14.52\,\mathrm{mm}^2$



(a) Offener Tiegel



(b) Geschlossener Tiegel

Abbildung 3.2: TGA (Linien) für eine Einwaage von 6 mg Cyanursäure bei Heizraten von 5 K/min, 10 K/min und 20 K/min. Symbole: Simulation

normiert und muss daher mit der verwendeten Tiegelfläche multipliziert werden (Gleichung 3.21).

$$A_{0,\mathrm{I}} = A^*_{0,\mathrm{I}} \frac{A}{A_{\mathrm{ref}}}, \text{ mit } A_{\mathrm{ref}} = 14.52\,\mathrm{mm}^2 \tag{3.21}$$

Folglich gilt für den Referenztiegel $A_{0,\mathrm{I}} = A^*_{0,\mathrm{I}} = 1.001 \times 10^3\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{s}}$. Alle bestimmten Kinetikparameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Aus Abbildung 3.2(a) ist eine sehr gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Resultaten ersichtlich. Im Rahmen der Messgenauigkeit werden die Zersetzungsverläufe bei offenen Tiegelbedingungen quantitativ sehr gut von der Simulation getroffen. Darüber hinaus zeigt Abbildung 3.2(a) die typische Verschiebung zu höheren Temperaturen mit steigender Heizrate, die von der Simulation ebenfalls analog zu den Messergebnissen wiedergegeben wird. Aus der Substitution von $\mathrm{d}t$ durch die Heizrate β in der Gleichung 3.16 geht hervor, dass die chemische Umsatzrate $\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r}}}{\mathrm{d}T}$ umgekehrt proportional zur Heizrate β ist:

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r}}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{r}} V_{\mathrm{R}} \prod^{j} c_j^{\gamma_j}, \text{ mit : } \mathrm{d}t = \frac{\mathrm{d}T}{\beta} \Rightarrow \frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r}}}{\mathrm{d}T} \propto \frac{1}{\beta}. \tag{3.22}$$

Die korrespondierende Rückreaktion, die Trimerisierung der Isocyansäure, ist abhängig von der Isocyansäurekonzentration in der Atmosphäre. Da in der Simulation aufgrund des verwendeten Rührkesselansatzes keine Gasphasenkonzentrationen berechnet werden, wird die Trimerisierung der Isocyansäure nicht berücksichtigt. Dies ist unter offenen Tiegelbedingungen bzw. in einer realen Abgasanlage, bei der die entstehende Isocyansäure schnell wegtransportiert wird, auch gerechtfertigt (Schaber et al. (2004)). Falls jedoch die offenen Tiegelbedingungen nicht gegeben sind, z. B. wenn der Tiegel durch einen Deckel mit einem 300 µm großen Loch verschlossen wird, ist die Trimerisierung der Isocyansäure signifikant, wie Abbildung 3.2(b) zeigt. Hier ist die Zersetzung der Cyanursäure zu höheren Temperaturen in Übereinstimmung mit dem Gesetz von Le Chatelier verschoben, da eine gesteigerte Isocyansäurekonzentration in der Atmosphäre die Trimerisierung der Isocyansäure begünstigt. Aufgrund der getroffenen Modellannahmen wird dies durch die Simulation nicht abgebildet. Folglich sind die Zersetzungsverläufe der Cyanursäure in der Simulation für den offenen Tiegel und den geschlossenen Tiegel identisch. Dies ist allerdings vertretbar, da solche Bedingungen in einer Abgasanlage normalerweise nicht existieren.

Tabelle 3.1: Kinetisches Reaktionsschema der Harnstoffzersetzung. Aggregatzustände: (s): fest, (m): geschmolzen, (g): gasförmig, (l): flüssig/gelöst, (matrix): feste Matrix. Es werden keine Gasphasenreaktionen berücksichtigt. Harnstoff: $CO(NH_2)_2$, Biuret: NH_2–CO–NH–CO–NH_2, Cyanursäure (CYA): $C_3N_3(OH)_3$, Ammelid: $C_3N_3(OH)_2NH_2$, Triuret: NH_2–CO–NH–CO–NH–CO–NH_2. Bei Reaktionen mit zwei Edukten ist die Reaktionsordnung γ_j des zweiten Edukts als zweiter Wert angegeben. Detaillierte Beschreibung im Anhang B

	Reaktion	γ_j	A_0	E_A
I	$\mathrm{CYA}_{(s)} \longrightarrow 3\,\mathrm{HNCO}_{(g)}$	0	$1.001 \times 10^{3}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{s}}$	$118.42\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
II	$\mathrm{Biuret}_{(m)} \longrightarrow \mathrm{Harnstoff}_{(m)} + \mathrm{HNCO}_{(l)}$	1	$1.107 \times 10^{20}\ \frac{1}{\mathrm{s}}$	$208.23\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
III	$\mathrm{Harnstoff}_{(m)} + \mathrm{HNCO}_{(l)} \longrightarrow \mathrm{Biuret}_{(m)}$	1 / 1	$3.517 \times 10^{11}\ \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{mol\,s}}$	$75.45\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
IV	$\mathrm{Harnstoff}_{(m)} \longrightarrow \mathrm{HNCO}_{(l)} + \mathrm{NH_3}_{(g)}$	0.3	$2.000 \times 10^{4}\ \frac{\mathrm{mol}^{0.7}}{\mathrm{ml}^{0.7}\mathrm{s}}$	$74.00\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
V	$2\,\mathrm{Biuret}_{(m)} \longrightarrow \mathrm{Ammelid}_{(s)} + \mathrm{HNCO}_{(l)} + \mathrm{NH_3}_{(g)} + \mathrm{H_2O}_{(g)}$	2	$3.637 \times 10^{26}\ \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{mol\,s}}$	$257.76\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
VI	$\mathrm{Biuret}_{(m)} + \mathrm{HNCO}_{(l)} \longrightarrow \mathrm{CYA}_{(s)} + \mathrm{NH_3}_{(g)}$	1 / 1	$9.397 \times 10^{20}\ \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{mol\,s}}$	$158.68\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
VII	$\mathrm{Biuret}_{(m)} + \mathrm{HNCO}_{(l)} \longrightarrow \mathrm{Triuret}_{(s)}$	1 / 1	$1.091 \times 10^{15}\ \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{mol\,s}}$	$116.97\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
VIII	$\mathrm{Triuret}_{(s)} \longrightarrow \mathrm{CYA}_{(s)} + \mathrm{NH_3}_{(g)}$	1	$1.238 \times 10^{18}\ \frac{1}{\mathrm{s}}$	$194.94\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
IX	$\mathrm{Harnstoff}_{(m)} + 2\,\mathrm{HNCO}_{(l)} \longrightarrow \mathrm{Ammelid}_{(s)} + \mathrm{H_2O}_{(g)}$	1 / 2	$1.274 \times 10^{20}\ \frac{\mathrm{ml}^2}{\mathrm{mol}^2\mathrm{s}}$	$110.40\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
X	$\mathrm{Biuret}_{(m)} \longrightarrow \mathrm{Biuret}_{(matrix)}$	1	$8.193 \times 10^{26}\ \frac{1}{\mathrm{s}}$	$271.50\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
XI	$\mathrm{Biuret}_{(matrix)} \longrightarrow \mathrm{Biuret}_{(m)}$	1	$3.162 \times 10^{9}\ \frac{1}{\mathrm{s}}$	$122.00\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
XII	$\mathrm{Biuret}_{(matrix)} \longrightarrow 2\,\mathrm{HNCO}_{(g)} + \mathrm{NH_3}_{(g)}$	1	$5.626 \times 10^{24}\ \frac{1}{\mathrm{s}}$	$266.38\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
XIII(a)	$T > 130\,^{\circ}\mathrm{C}$: $\mathrm{Harnstoff}_{(s)} \longrightarrow \mathrm{Harnstoff}_{(m)}$	1	$1.000 \times 10^{15} \cdot \mathrm{T}^{1.5}\ \frac{1}{\mathrm{s}}$	$160.00\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
XIII(b)	$T < 130\,^{\circ}\mathrm{C}$: $\mathrm{Harnstoff}_{(s)} \longrightarrow \mathrm{Harnstoff}_{(m)}$			siehe Anhang B
XIV	$\mathrm{Ammelid}_{(s)} \longrightarrow \mathrm{Ammelid}_{(g)}$	1	$1.000 \times 10^{14}\ \frac{1}{\mathrm{s}}$	$201.67\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
XV	$\mathrm{HNCO}_{(l)} \longrightarrow \mathrm{HNCO}_{(g)}$			Herz-Knudsen-Gleichung

3.2.4 Thermische Zersetzung von Biuret

Biuret beginnt bei Temperaturen oberhalb von 193 °C zu schmelzen und sich zu Harnstoff und Isocyansäure zu zersetzen (Gleichung 3.3) (Ostrogovich und Bacaloglu (1965) und Babkina und Kuznetsov (2010)). Bis 193 °C kann Biuret aus Harnstoff und gelöster Isocyansäure gebildet werden. Gebildeter Harnstoff ist unter solchen thermischen Bedingungen nicht stabil und zersetzt sich zu Isocyansäure und Ammoniak (Gleichung 3.1) (Schaber et al. (2004)). Die resultierende gelöste Isocyansäure kann mit Biuret zu Cyanursäure (Gleichung 3.5) (Koryakin et al. (1971)) oder zu Triuret (Gleichung 3.6) (Koryakin et al. (1971)) weiterreagieren, wobei sich Triuret bei etwa 220 °C zu Cyanursäure (Gleichung 3.10) (Spasskaya (1969)) zersetzt. Des Weiteren kann Biuret kleine Mengen an Ammelid bilden (Gleichung 3.7) (Schaber et al. (2004)). Die freigesetzte gasförmige Isocyansäure kann zu Ammoniak und Kohlenstoffdioxid hydrolysieren (Gleichung 3.2).

Die Reaktionspfade werden durch HPLC-Analysen der TG-Restmengen bei charakteristischen Temperaturen bestätigt. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst und vergleichbar mit den Ergebnissen von Schaber et al. (2004). Auffällig ist, dass Cyanursäure hauptsächlich aus Biuret bis circa 200 °C gebildet wird. Laut HPLC-Analyse existieren bei 200 °C schon circa 87.5 % der gesamten Cyanursäuremenge. In der Folge werden nur noch geringe Mengen an Cyanursäure über die Zersetzung von Triuret gebildet.

Laut Koryakin et al. (1971) und Schaber et al. (2004) ändert sich der Aggregatszustand des Stoffgemisches im Tiegel bei etwa 220 °C. Hier wandeln sich die Schmelze von Biuret und dessen feste Folgeprodukte in eine zähe feste Matrix um. Dieser Effekt kann reproduziert werden, wenn Biuret im Reagenzglas aufgeheizt wird, und kann ebenfalls beim Erhitzen von Harnstoff beobachtet werden, wie Abbildung 3.9 in Kapitel 3.2.5 zeigt. Zwischen 220 °C und 230 °C findet der Wechsel von einer stark schäumenden Schmelze zu einem milchigen weißen Feststoff statt. Aufgrund des Fehlens gelöster Isocyansäure in der ausgebildeten festen Matrix kommt die Bildung von Cyanursäure zum Erliegen. Dies korrespondiert mit der konstanten Menge an Cyanursäure in

Tabelle 3.2: HPLC-Analyse der Restmenge einer TGA mit 50 mg Biuret als initialer Probemasse und einer Heizrate von 2 K/min unter 70 ml_N/min Spülgas

T [°C]	TGA [%]	Harnstoff [w.–%]	Biuret [w.–%]	CYA [w.–%]	Triuret [w.–%]	AD [w.–%]	AN [w.–%]	MEL [w.–%]	Summe [%]
200	95.1	0.0	51.3	42.4	3.9	2.2	0.7	0.1	100.6
220	78.1	0.0	35.3	60.3	0.0	3.8	0.7	0.1	100.2
270	52.9	0.0	0.0	92.0	0.0	5.9	1.3	0.9	100.1

der HPLC-Analyse (Abbildung 3.3). Des Weiteren nimmt, aufgrund des steigenden diffusiven Widerstands in der festen Matrix, die Biuretzersetzung ab, und ein Plateau im Thermogramm wird sichtbar (Abbildungen 3.3 und 3.4). Da keine weiteren stabilen Zwischenprodukte in der HPLC-Analyse identifiziert werden können (Tabelle 3.2), wird das Plateau im Thermogramm alleinig auf den Wechsel des Aggregatzustands zurückgeführt.

Die qualitative FTIR-Analyse (Abbildung 3.5) bis zu einer Temperatur von 260 °C zeigt die Intensität des Signals der charakteristischen Absorptionsspektren I für Ammoniak (965 bis 920 cm^{-1}), Isocyansäure (3600 bis 3500 cm^{-1}) und Kohlenstoffdioxid

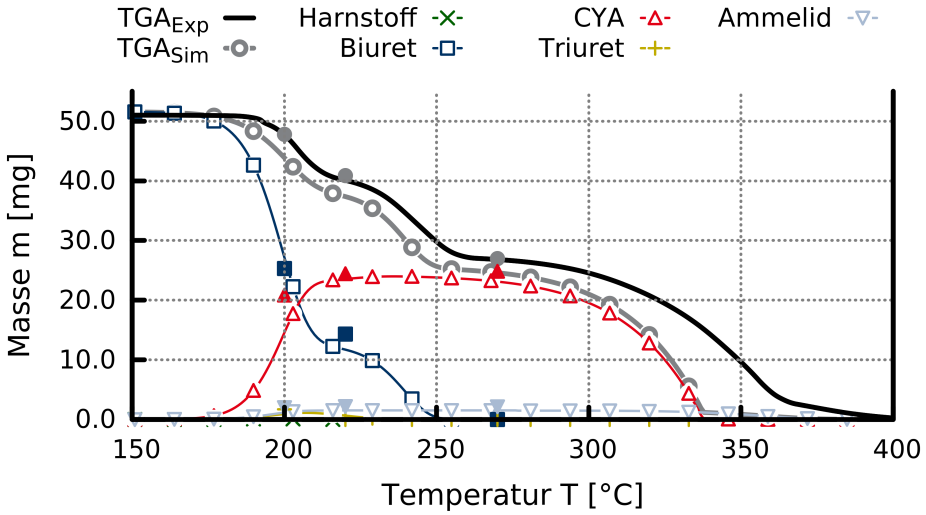


Abbildung 3.3: TGA (Linie) für eine Einwaage von 50 mg Biuret bei einer Heizrate von 2 K/min. Gefüllte Symbole: HPLC-Analyseergebnisse der TG-Restmengen. Symbole: Simulation

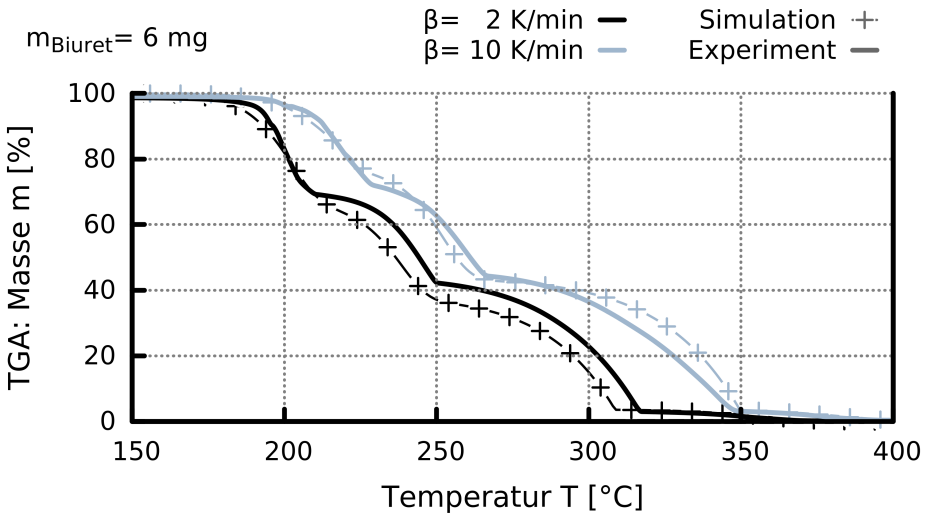


Abbildung 3.4: TGA (Linien) für eine Einwaage von 6 mg Biuret bei Heizraten von 2 K/min und 10 K/min. Symbole: Simulation

($2356\,\mathrm{cm}^{-1}$) relativ zur jeweiligen maximalen Intensität des charakteristischen Absorptionsspektrums I_{max} und kann in vier Teilbereiche unterteilt werden.

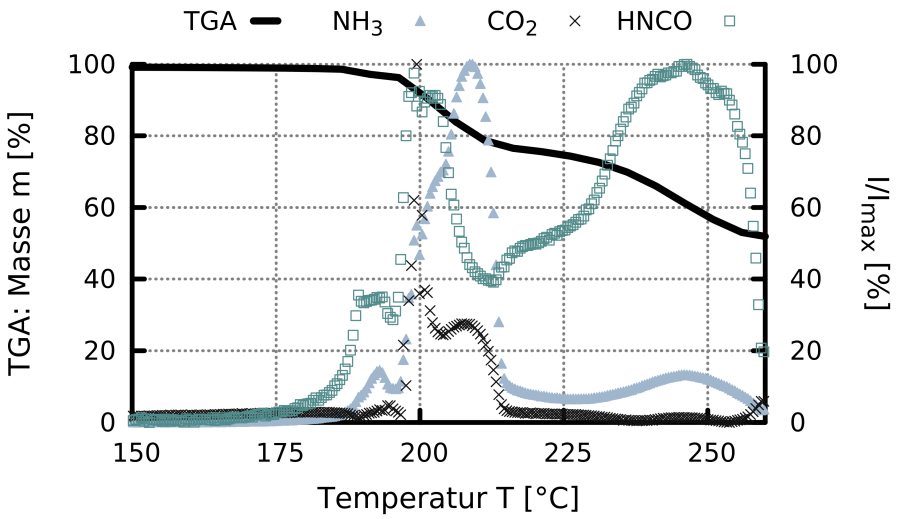
Im ersten Bereich, der bis 195 °C reicht, schmilzt Biuret und beginnt sich langsam in Isocyansäure und Ammoniak (Gleichungen 3.3 und 3.1) zu zersetzen. Dies korrespondiert mit den geringen Mengen an gasförmiger Isocyansäure und Ammoniak, die vom FTIR-Spektrometer detektiert werden.

Zwischen 195 °C und 200 °C ist der Umsatz von Biuret sehr schnell (Gleichungen 3.1, 3.3, 3.5 und 3.6). In diesem Temperaturbereich reagiert ungefähr die Hälfte des vorhandenen Biurets (Tabelle 3.2). Folglich steigt die Freisetzung von gasförmigem Ammoniak und gasförmiger Isocyansäure an und es werden große Mengen an Cyanursäure gebildet, wie die HPLC-Analyse bei 200 °C zeigt.

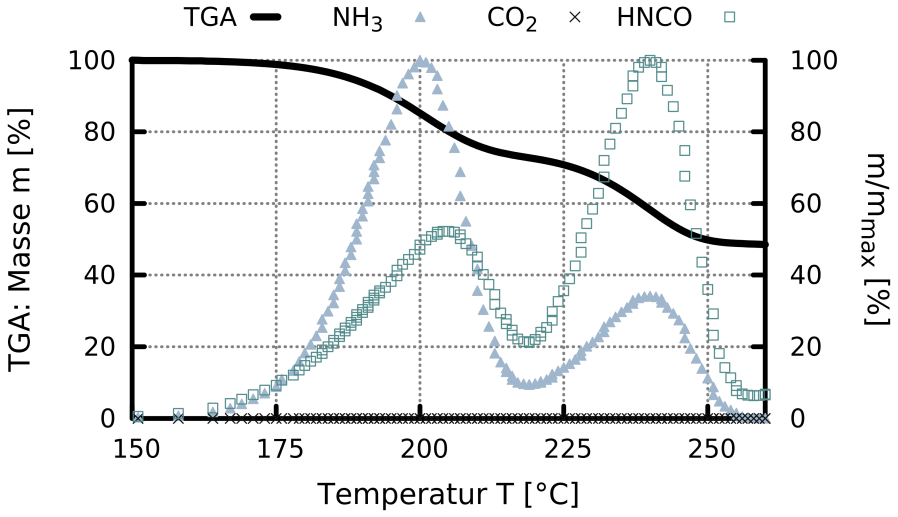
Aufgrund der abnehmenden Biuretkonzentration im Tiegel verlangsamt sich die Biuretzersetzung im Temperaturbereich von 200 °C bis 215 °C. Dies kann durch die HPLC-Analyse bestätigt werden (Tabelle 3.2) und geht einher mit einem Rückgang der gasförmigen Isocyansäure, der aufgrund der einsetzenden Hydrolyse der Isocyansäure (Gleichung 3.2) verstärkt wird. Die Hydrolyse der Isocyansäure (Gleichung 3.2) führt zu einer Freisetzung von gasförmigem Kohlenstoffdioxid. Das hierzu benötigte Wasser wird hauptsächlich durch die Ammelidbildung nach der Gleichung 3.7 produziert. Die scharfe Spitze der Kohlenstoffdioxidfreisetzung bei 200 °C kann entweder auf die Ammelidbildung (Gleichung 3.7) oder auf eine Kontamination der Biuretprobe mit Wasser, das beim Schmelzen freigesetzt wird, zurückgeführt werden. Aufgrund der geringen Freisetzung von Kohlenstoffdioxid bei 215 °C, trotz ausreichend vorhandener gasförmiger Isocyansäure, kann ein etwaiger Wassergehalt im Spülgas ausgeschlossen werden. Sowohl die Hydrolyse der Isocyansäure als auch die Zersetzung von Triuret (Gleichung 3.10) führen zu Ammoniakbildung. Aufgrund dieser Reaktionen ist die Ammoniakfreisetzung permanent auf einem hohen Niveau, im Gegensatz zur Isocyansäurefreisetzung, die aufgrund der großen Mengen an stabiler Cyanursäure (Tabelle 3.2) und der stattfindenden Hydrolyse der Isocyansäure relativ gering ausfällt.

Zwischen 215 °C und 220 °C erstarrt die Schmelze zu einer festen Matrix, und die Freisetzung sowohl von Ammoniak als auch von Isocyansäure kommt zum Erliegen. Oberhalb von 220 °C zerfällt das noch existierende Biuret direkt in gasförmiges Ammoniak und gasförmige Isocyansäure (Gleichung 3.23). Da keine andere Ammoniak produzierende Reaktion stattfindet, sollte die Freisetzung von Isocyansäure dem stöchiometrischen Verhältnis entsprechend höher sein als die Freisetzung von Ammoniak. Der Verlauf der Freisetzung der gasförmigen Produkte deckt sich grundsätzlich mit den Messungen von Lundström et al. (2009).

$$\underset{\text{Biuret}}{\mathrm{NH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_2\ (matrix)}} \longrightarrow 2\,\underset{\text{Isocyansäure}}{\mathrm{HNCO\ (g)}} + \underset{\text{Ammoniak}}{\mathrm{NH_3\ (g)}} \tag{3.23}$$



(a) Experiment: TGA (Linien). Symbole: Intensität der charakteristischen Absorptionsspektren I relativ zum Maximum des jeweiligen charakteristischen Absorptionsspektrums I_{max}, bestimmt mittels FTIR-Spektroskopie



(b) Simulation: TGA (Linien). Symbole: Masse der freigesetzten gasförmigen Zersetzungsprodukte m relativ zum Maximum der jeweiligen freigesetzen Masse m_{max}

Abbildung 3.5: Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte während einer TGA bei einer Einwaage von 50 mg Biuret, einer Heizrate von 2 K/min und einer Spülgasströmung von 70 ml_N/min

Die Aktivierungsenergie der Biuretzersetzung wird bestimmt zu 208.23 kJ/mol. Für die entsprechende Rückreaktion (R III, siehe Tabelle 3.1) wird der von Jaeger et al. (1965) vorgeschlagene Wert von 75.45 kJ/mol verwendet. Die Zersetzung von Harnstoff (R IV) wird nach Buchholz (2000) mit einer Aktivierungsenergie von 74.0 kJ/mol und einer Reaktionsordnung von 0.3 modelliert. Die Umwandlung des geschmolzenen Biurets in eine feste Matrix wird mittels der Reaktion R X und der korrespondierenden Rückreaktion R XI beschrieben. Des Weiteren wird die gleiche Modellierung der Cyanursäurezersetzung (R I) wie aus Kapitel 3.2.3 verwendet. Sowohl die komplexen Prozesse der Ammelin- sowie der Melaminbildung als auch die Zersetzung von Ammelid, Ammelin und Melamin (Ostrogovich und Bacaloglu (1965)) werden vereinfacht durch eine direkte Sublimation von Ammelid (R XIV) modelliert.

Die Verdampfung der Isocyansäure wird durch Verwendung der Herz-Knudsen-Gleichung (R XV) berücksichtigt, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben. Hier wird der Akkumulationsfaktor zu $\alpha_c = 0.001$ bestimmt. Der Dampfdruck für die Isocyansäure wird mit der Gleichung 3.24 (Linhard (1938)) beschrieben.

$$p_{\mathrm{vap,hcno}} = 10^{4.69-\frac{1252.195}{\frac{T}{\mathrm{K}}-29.167}} \quad \mathrm{bar} \tag{3.24}$$

Alle Kinetikparameter, einschließlich des Akkumulationsfaktors der Isocyansäureverdampfung, werden mit einer evolutionären Optimierung nach der Partikel-Schwarm-Methode (Dynardo GmbH (2011)) bestimmt, um die gemessenen TGA-Verläufe bestmöglich zu approximieren (Abbildungen 3.3 und 3.4). Als initiale Verteilung wird hierfür eine Population von 500 Punkten mittels der Latin-Hypercube-Methode (Siebertz et al. (2010)) vorgegeben.

Abbildung 3.3 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung. Die einzelnen Spezieskonzentrationen (Symbole) werden analog zu den ausgewählten Messpunkten der HPLC-Analyse (gefüllte Symbole) berechnet. Des Weiteren weist die Simulation die identischen charakteristischen Zersetzungsstufen wie die Messung auf. Die geringe systematische Abweichung in den Zersetzungsverläufen kann teilweise auf die Abweichung des Temperatursignals der Messung von der theoretischen Heizrate in der Simulation zurückgeführt werden. Grund hierfür ist die Wärmekapazität des Materials. Die schnellere Cyanursäurezersetzung in der Simulation liegt an der Nichtberücksichtigung der Isocyansäurekonzentration in der Atmosphäre. Aufgrund der höheren Isocyansäurekonzentration in der Tiegelatmosphäre, bedingt durch die verwendete Einwaagemenge von 50 mg (siehe Kapitel 3.2.3 und Abbildung 3.2), wird die Cyanursäurezersetzung zu höheren Temperaturen verschoben. Analog zur Cyanursäurezersetzung in Kapitel 3.2.3 ist der Reaktionsmechanismus in der Lage, den Einfluss unterschiedlicher Heizraten auf die Biuretzersetzung abzubilden, wie die gute Übereinstimmung der qualitativen Zersetzungsverläufe in Abbildung 3.4 zeigt.

3.2.5 Thermische Zersetzung von Harnstoff

Die thermische Zersetzung von Harnstoff erfolgt je nach verwendeter Heizrate prinzipiell in vier bzw. drei Hauptzersetzungsstufen. Außerdem kann ein endothermisches Signal ohne Massenabnahme bei circa 133 °C, korrespondierend mit dem Schmelzpunkt von Harnstoff, beobachtet werden.

Der erste Massenverlust (Abbildung 3.6) kann auf die Zersetzung von Harnstoff (Gleichung 3.1) sowie die Bildung von Biuret (Gleichung 3.3) und Ammelid (Gleichung 3.4) zurückgeführt werden. Die stattfindende Ammelidproduktion wird sowohl durch die HPLC-Analyse (Tabelle 3.3) als auch indirekt durch das detektierte Kohlenstoffdioxid bestätigt. Folglich finden die Bildung von Biuret sowie die Bildung von Ammelid parallel in separaten Prozessen statt, analog zu den Resultaten von Ostrogovich und Bacaloglu (1965).

Die restlichen Zersetzungsstufen sind identisch zur Biuretzersetzung, wie sie in Kapitel 3.2.4 detailliert beschrieben ist. Mit höheren Heizraten überlagern sich die erste und zweite Zersetzungsstufe, jedoch bleiben die stattfindenden chemischen Reaktionen

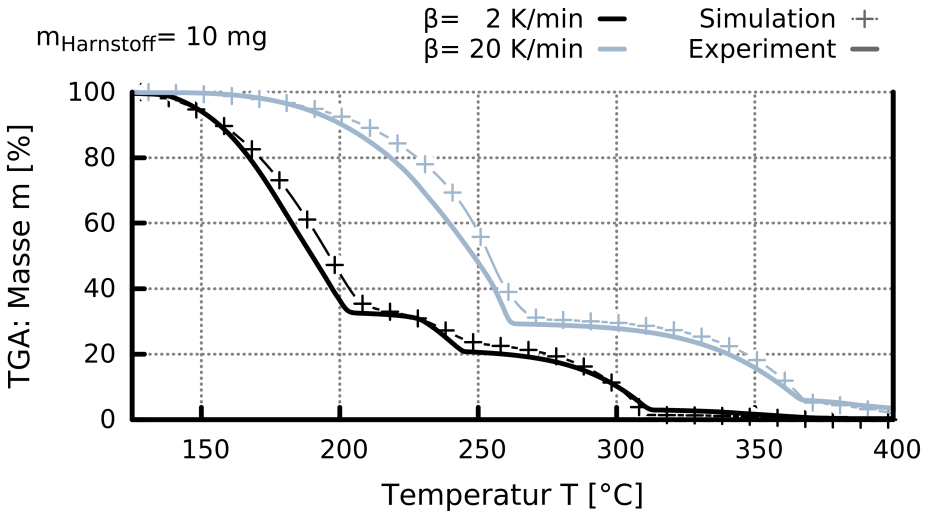


Abbildung 3.6: TGA (Linien) für eine Einwaage von 10 mg Harnstoff bei Heizraten von 2 K/min und 20 K/min. Symbole: Simulation

Tabelle 3.3: HPLC-Analyse der Restmenge einer TGA mit 200 mg Harnstoff als initialer Probemasse und einer Heizrate von 2 K/min unter 70 ml_N/min Spülgas

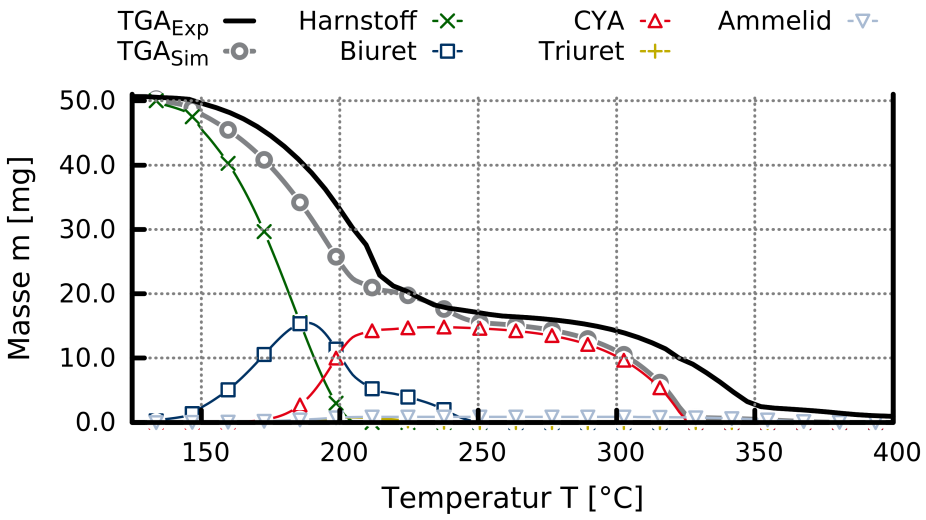
T [°C]	TGA [%]	Harnstoff [w.–%]	Biuret [w.–%]	CYA [w.–%]	Triuret [w.–%]	AD [w.–%]	AN [w.–%]	MEL [w.–%]	Summe [%]
240	49.4	7.2	1.6	69.3	1.2	18.2	2.7	0.2	100.4
266	46.3	0.0	1.1	72.4	8.7	15.9	2.5	0.1	100.7
390	6.0	0.0	0.0	19.8	0.0	12.9	21.2	52.6	106.5
500	2.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.8	100.8

unverändert. Dies kann durch die Simulation bestätigt werden, da sich auch hier die ersten beiden Zersetzungsstufen mit zunehmender Heizrate überlagern. Darüber hinaus werden sowohl der qualitative als auch der quantitative Zersetzungsverlauf von der Simulation sehr gut wiedergegeben. Im Vergleich zur Modellierung der Biuretzersetzung in Kapitel 3.2.4 muss neben der Ammelidbildung über die Gleichung 3.4 das Schmelzen und Erstarren von Harnstoff im Reaktionsmechanismus berücksichtigt werden. Da im verwendeten Simulationsansatz jedoch keine Enthalpiebilanz gelöst wird, ist der Phasenübergang vereinfacht als Exponentialfunktion nach der Reaktionsgleichung R XIII (Tabelle 3.1) modelliert, analog zum Arrheniusansatz. Im Experiment werden die auftretenden Wärmetönungseffekte durch die Prüfstandsregelung ausgeglichen.

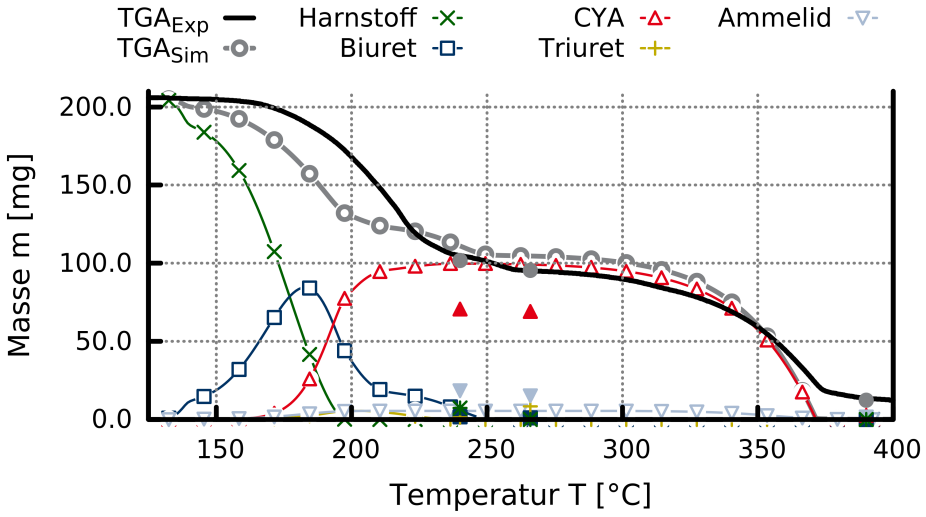
Da die Annahmen des verwendeten Rührkesselansatzes einer perfekten Durchmischung und einer homogenen Temperaturverteilung bei hohen Einwaagemengen nicht mehr vollständig erfüllt sind, führen vorhandene Inhomogenitäten sowie die Wärmekapazität der Probe zu einem im Vergleich zu den Simulationsergebnissen (Abbildung 3.7) späteren Zersetzungsbeginn in der TG-Analyse. Der qualitative Zersetzungsverlauf wird jedoch in der Simulation gut wiedergegeben. Des Weiteren wird der Einfluss einer geänderten Einwaagemenge auf die verbleibende Restmenge im Tiegel bei 250 °C von der Simulation in Übereinstimmung mit den Messergebnissen vorhergesagt. So führt die 200 mg Einwaage (Abbildung 3.7(b)) im Vergleich zu der 50 mg Einwaage (Abbildung 3.7(a)) zu einer höheren prozentualen Restmenge. Jedoch besteht die Restmenge größtenteils aus Cyanursäure und nur zu geringen Mengen aus Ammelid. Folglich wird insbesondere bei hohen Einwaagemengen die Ammelidproduktion in der Simulation unterschätzt. Dieser Effekt kann durch weitere Untersuchungen in Kapitel 3.3.2 bestätigt werden und wird einer Aminierung der Cyanursäure zugeschrieben.

Die FTIR-Spektrometrie der Harnstoffzersetzung (Abbildung 3.8) kann, analog zur Biuretzersetzung in Kapitel 3.2.4, in verschiedene Bereiche aufgeteilt werden. Der erste Bereich bis 200 °C zeigt mit zunehmender Temperatur eine verstärkte Freisetzung von Ammoniak, Isocyansäure und Kohlenstoffdioxid aufgrund der Zersetzung von Harnstoff (Gleichungen 3.1, 3.3 und 3.4) sowie der ab 193 °C einsetzenden Biuretzersetzung (vgl. Kapitel 3.2.4). Das detektierte Kohlenstoffdioxid entsteht aus der Hydrolyse der Isocyansäure (Gleichung 3.2), wobei das hierfür benötigte Wasser aus der Ammelidbildung resultiert. Unter 200 °C entsteht Ammelid direkt aus Harnstoff nach der Gleichung 3.4. Übereinstimmend mit der monoton steigenden Kohlenstoffdioxidfreisetzung nimmt die Ammelidbildung mit steigender Temperatur zu. Da, wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, ab 200 °C Ammelid zusätzlich über die Gleichung 3.7 gebildet wird resultiert hier ein Maximum der Kohlenstoffdioxidfreisetzung.

Oberhalb von 200 °C nimmt die Kohlenstoffdioxidfreisetzung ab, da sich die Ammelidbildung aufgrund des fehlenden Harnstoffs verlangsamt (siehe Reaktion 3.4). Hieraus resultieren eine Abnahme der Ammoniakfreisetzung sowie eine gesteigerte

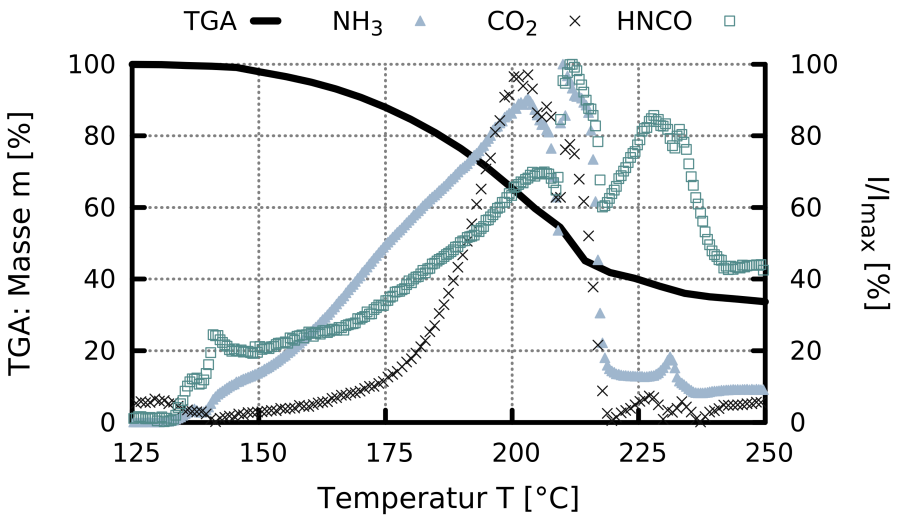


(a) Einwaagemenge: 50 mg Harnstoff. Linie: TGA. Symbole: Simulation

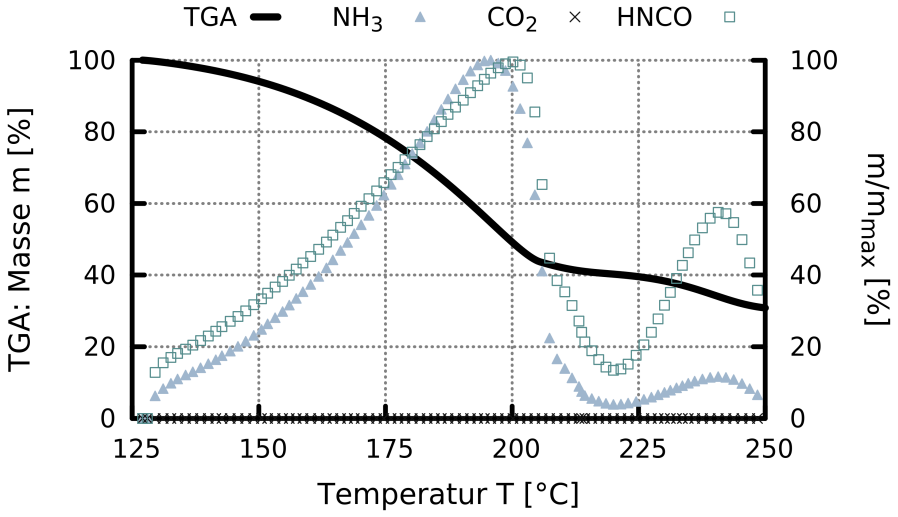


(b) Einwaagemenge: 200 mg Harnstoff. Linie: TGA. Gefüllte Symbole: HPLC-Analyseergebnisse der TG-Restmengen für die in der Simulation berücksichtigten Spezies. Symbole: Simulation

Abbildung 3.7: Thermische Zersetzung von Harnstoff bei einer Heizrate von 2 K/min



(a) Experiment: TGA (Linien). Symbole: Intensität der charakteristischen Absorptionsspektren I relativ zum Maximum des jeweiligen charakteristischen Absorptionsspektrums I_{max}, bestimmt mittels FTIR-Spektroskopie



(b) Simulation: TGA (Linien). Symbole: Masse der freigesetzten gasförmigen Zersetzungsprodukte m relativ zum Maximum der jeweiligen freigesetzen Masse m_{max}

Abbildung 3.8: Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte während einer TGA bei einer Einwaage von 50 mg Harnstoff, einer Heizrate von 2 K/min und einer Spülgasströmung von 70 ml_N/min

Freisetzung von Isocyansäure. Die Ammoniakspitze bei 212 °C kann nicht eindeutig zugeordnet werden, jedoch fällt sie mit dem Start der Triuretzersetzung zusammen.

Analog zur Biuretzersetzung (Kapitel 3.2.4) kann bei circa 222 °C eine Unterbrechung der Gasfreisetzung beobachtet werden, die auf die Umwandlung der Schmelze in einen festen Aggregatzustand zurückgeführt wird. Verdeutlicht wird dies in Abbildung 3.9, die eine kontinuierliche Erhitzung von Harnstoff im Reagenzglas mit einer Heizrate von circa 10 K/min zeigt. Bei 140 °C ist der Phasenübergang hin zu einer klaren Harnstoffschmelze zu erkennen. Während der weiteren Erhitzung setzt vermehrt eine Blasenbildung ein, bis sich die Schmelze bei 240 °C milchig weiß einfärbt und stark zu schäumen beginnt. Kurz darauf findet die Umwandlung der Schmelze in einen festen Aggregatzustand statt. Mit steigender Temperatur verfärbt sich der weiße Feststoff zunehmend bräunlich.

Die Temperatur der Phasenwandlung unterscheidet sich hierbei leicht von den TG-Experimenten, jedoch wird im Reagenzglas auch eine vielfach höhere Harnstoffmasse verwendet. Außerdem unterliegt die Temperaturmessung im Reagenzglas einem signifikanten Messfehler. Der letzte Bereich von 222 °C bis 250 °C ist identisch mit der Biuretzersetzung.

Da in der Simulation keine Gasphasenreaktionen berücksichtig werden, wird in der Simulation auch keine Kohlenstoffdioxidbildung aufgrund der Harnstoffhydrolyse detektiert. Daher unterscheidet sich die Freisetzung von Isocyansäure und Ammoniak in der Simulation von den experimentellen Resultaten. Die Freisetzung von Isocyansäure und Ammoniak nimmt, entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis der Gleichung 3.1, mit zunehmender Temperatur bis 200 °C ungefähr linear zu (Abbildung 3.8). Jedoch sind die beiden Maxima der gasförmigen Freisetzung vergleichbar mit den experimentellen Resultaten bei circa 200 °C und 240 °C.

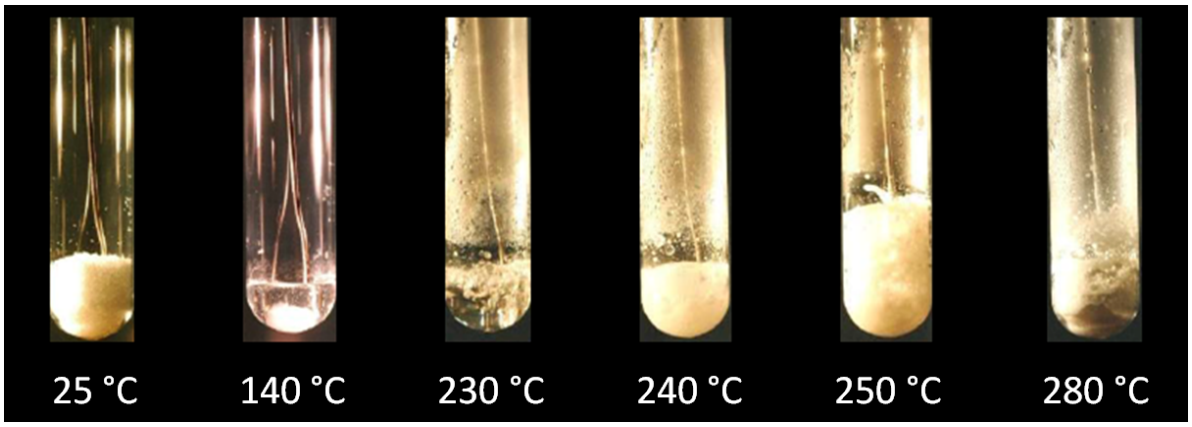


Abbildung 3.9: Phasenumwandlungen während der Erhitzung von Harnstoff im Reagenzglas (Leonhard (2009))

3.2.6 Zusammenfassung: Reaktionsmechanismus

Abbildung 3.10 zeigt das hergeleitete Reaktionsschema für die thermische Zersetzung von Harnstoff, basierend auf den wichtigsten Globalreaktionsgleichungen (Kapitel 3.1), wobei die Farbskalierung angibt, in welchem Temperaturbereich die entsprechenden chemischen Reaktionen ablaufen. Die dazugehörigen Kinetikparameter können Tabelle 3.1 entnommen werden.

3.3 Übertragbarkeit des Reaktionsmechanismus

Zur Ablagerungsvoraussage in Abgassystemen muss sichergestellt werden, dass der in Kapitel 3.2 hergeleitete Reaktionsmechanismus auf eine reale Applikation übertragbar ist. Hierzu wird zuerst überprüft, ob das Abgas bzw. das Abgasrohrmaterial einen katalytischen Einfluss auf die Harnstoffzersetzung ausübt. Darüber hinaus müssen jedoch der Einfluss der Tiegelgeometrie in Verbindung mit der Einwaagemenge sowie der Einfluss eines etwaigen Feuchtegehalts im Spülgas bzw. im Tiegel näher untersucht werden.

3.3.1 Einfluss des Spülgases und des Tiegelmaterials

Ein etwaiger Einfluss der Spülgaszusammensetzung wird mittels eines Vergleichs zwischen inertem Stickstoff und synthetischer Luft ausgeschlossen. Hierfür wird eine TG-Untersuchung mit einer Einwaage von 10 mg Harnstoff und einer Heizrate von 10 K/min zuerst unter inerten Bedingungen durchgeführt und danach mit synthetischer Luft als Spülgas wiederholt. Beide Messungen weisen den identischen Zersetzungsverlauf auf, wie Abbildung 3.11(a) zeigt.

Neben dem Einfluss des Spülgases wird auch der katalytische Einfluss des Tiegelmaterials überprüft. Tabelle 3.4 zeigt die Massenabnahme einer 5 mg Harnstoffeinwaage bei einer isothermen Auslagerungstemperatur von 170 °C und einer Auslagerungszeit von 3 h für den Standard-Aluminiumoxidtiegel und einen geometrisch gleichen Edelstahltiegel (X5CrNiMo17-12-2). Die resultierenden Restmengen sind identisch, und eine anschließende TGA mit einer Heizrate von 10 K/min zeigt für beide Tiegel nahezu identische Zersetzungsstufen. Auch die Zersetzung von 10 mg Harnstoff bei einer Heizrate von 10 K/min ist für beide Tiegelmaterialien vergleichbar (Abbildung 3.11(b)). Folglich kann kein Einfluss des Spülgases oder des Tiegelmaterials festgestellt werden.

3.3.2 Einfluss des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen

Wie in Kapitel 3.2 erwähnt, zeigen die Ergebnisse von Koryakin et al. (1971) und Eichelbaum et al. (2010) einen signifikanten Einfluss der Tiegelgeometrie auf die Zersetzung von Harnstoff. Dies kann auf das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zurückgeführt

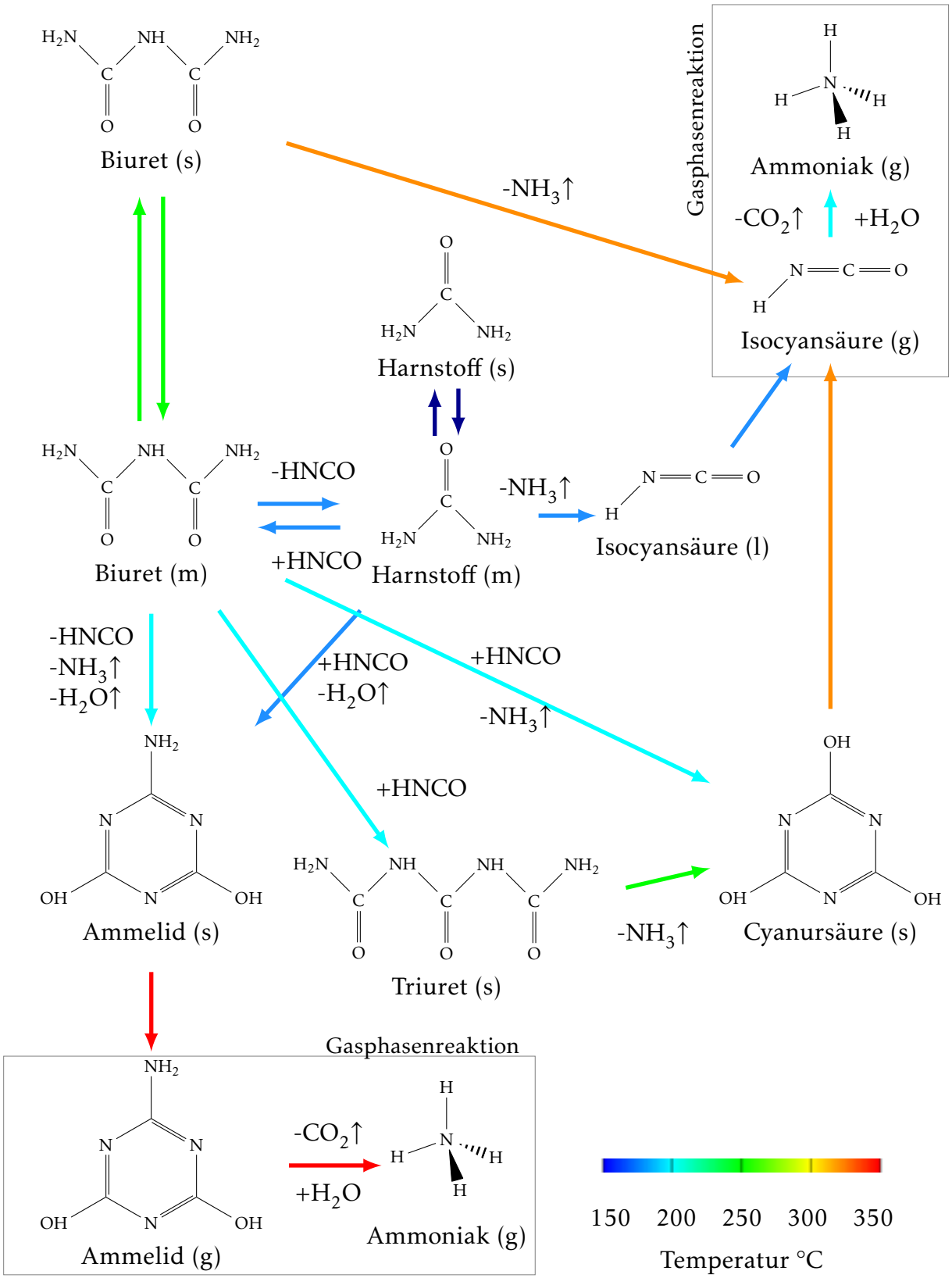
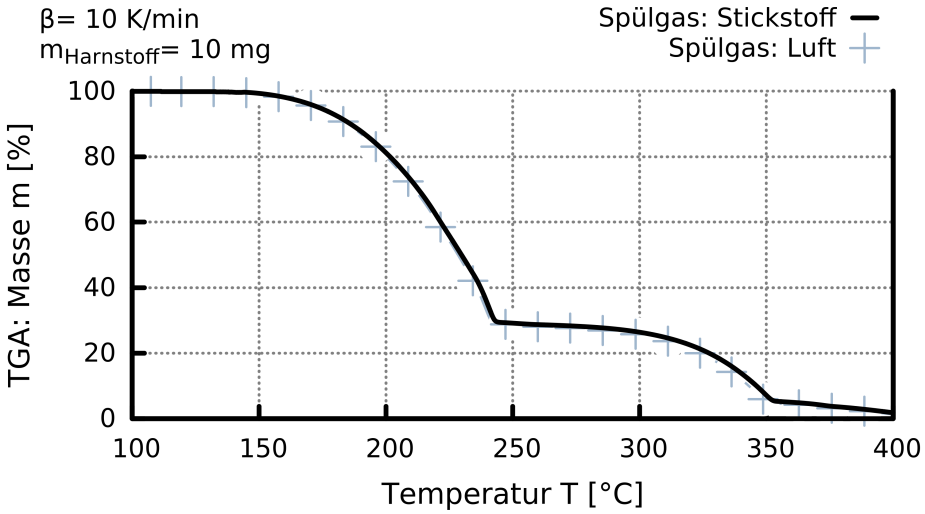
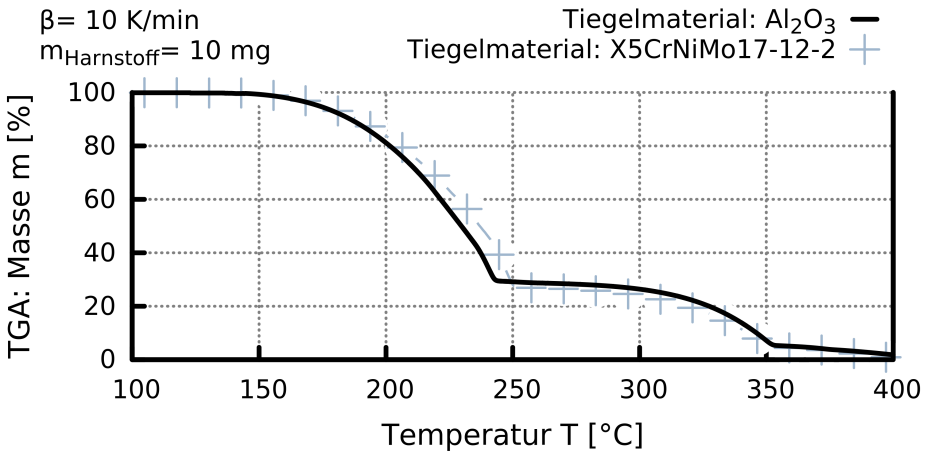


Abbildung 3.10: Reaktionsschema für die thermische Zersetzung von Harnstoff



(a) Variation Spülgaszusammensetzung



(b) Variation Tiegelmaterial

Abbildung 3.11: Einfluss des Spülgases und des Tiegelmaterials (Experiment)

Tabelle 3.4: Vergleich der beobachteten Zersetzungsstufen für einen Aluminiumoxidtiegel und einen Edelstahltiegel: Isotherme Auslagerung bei einer Temperatur von 170 °C und einer Auslagerungszeit von 3 h mit einer anschließenden TGA der verbliebenen Restmenge bei einer Heizrate von 10 K/min

Tiegelmaterial	Einwaagemenge [mg]	isotherm* [%]	1. Stufe** [%]	2. Stufe** [%]	3. Stufe** [%]
AL_2O_3	4.98	72.7	37.9	55.0	5.3
X5CrNiMo17-12-2	5.00	72.2	37.7	56.1	7.0

* isotherme Auslagerung: 3 h bei 170 °C
** Restmengen-TGA: Heizrate β = 10 K/min

werden. Eine kleinere verfügbare Oberfläche führt zu niedrigeren Verdampfungsraten der Isocyansäure. Folglich steht der gelösten Isocyansäure mehr Zeit zur Verfügung, um in der Schmelze zu Cyanursäure zu reagieren.

Prinzipiell kann das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf zwei unterschiedliche Arten geändert werden. Zum einen kann die Tiegelgrundfläche bei konstanter Einwaagemenge variiert werden, und zum anderen kann die Einwaagemenge bei konstanter Grundfläche alterniert werden.

Variation der Tiegelgeometrie

Eichelbaum et al. (2010) beobachteten eine höhere Cyanursäuremasse bei der Verwendung eines zylinderförmigen Tiegels (Tiegelfläche = 30.2 mm^2) anstatt eines plattenförmigen Tiegels (mit Harnstoff benetzte Fläche in der Simulation = 99.3 mm^2). Aufgrund der größeren Oberfläche des plattenförmigen Tiegels verdampft die Isocyansäure schneller und kann deshalb nicht weiter zu Cyanursäure reagieren.

Abbildung 3.12(a) zeigt, dass das hergeleitete Reaktionsschema diesen Effekt aufgrund der Berücksichtigung der Isocyansäureverdampfung über die Herz-Knudsen-Gleichung abbilden kann und daher auch die Messungen von Eichelbaum et al. (2010) gut reproduziert. Insbesondere werden die unterschiedlichen prozentualen Restmengen bei 250 °C von der Simulation in guter Übereinstimmung mit den Messergebnissen berechnet. Die unterschiedliche Zersetzungsgeschwindigkeit von Harnstoff zwischen dem plattenförmigen und dem zylinderförmigen Tiegel kann auf den unterschiedlichen Abtransport der gasförmigen Zersetzungsprodukte zurückgeführt werden und wird in Kapitel 3.4.2 näher erläutert. Aufgrund der Nichtberücksichtigung der Gasphasenkonzentrationen im Reaktionsmodell wird dieser Effekt in der Simulation jedoch nicht wiedergegeben. Die leicht unterschiedlichen Zersetzungsraten von Harnstoff in der Simulation resultieren aus den unterschiedlichen Einwaagemengen für den platten-

förmigen (45 mg Harnstoff) und den zylinderförmigen Tiegel (50 mg Harnstoff). Des Weiteren wird in der Simulation eine ideale Heizrate von 5 K/min verwendet. In der Realität ist das Aufheizverhalten der Proben aber abhängig von der Anströmung und damit nicht vollständig identisch für beide Tiegelvarianten.

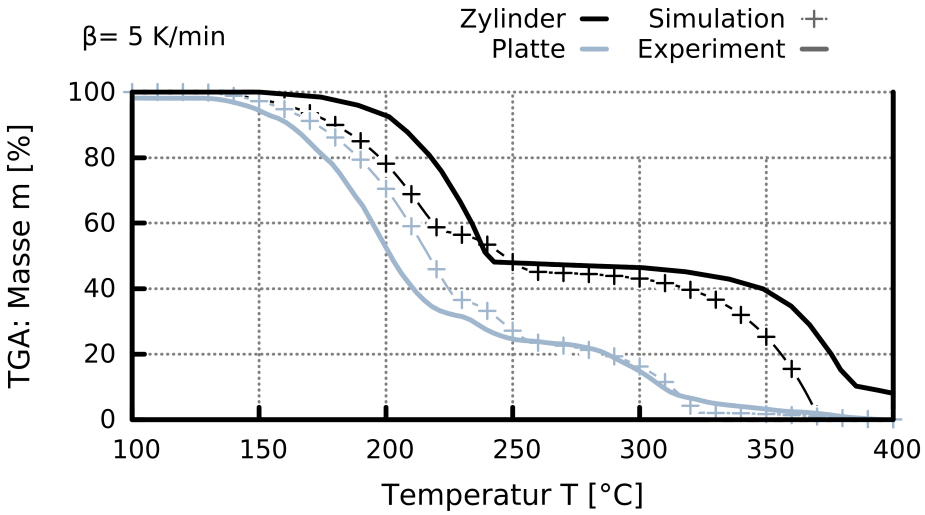
Variation der initialen Probenmasse

Neben der Tiegelvariation kann das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auch durch eine Variation der Einwaagemenge geändert werden. Hierzu werden TG-Untersuchungen mit einer Einwaagemasse von 6 mg und 15 mg Harnstoff durchgeführt. Wie Abbildung 3.12(b) zeigt, werden die Tendenzen in der Simulation gut vorhergesagt. Aber die absoluten Mengen an Cyanursäure werden in der Simulation überschätzt, besonders bei höheren Einwaagemassen. Überdies führt ein ungünstigeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen aufgrund von Aminierung der Cyanursäure zu einer höheren Menge an Ammelid, Ammelin und Melamin. Jedoch kann dieser Effekt wegen der vereinfachten Modellierung dieser Prozesse in der Simulation nicht wiedergegeben werden.

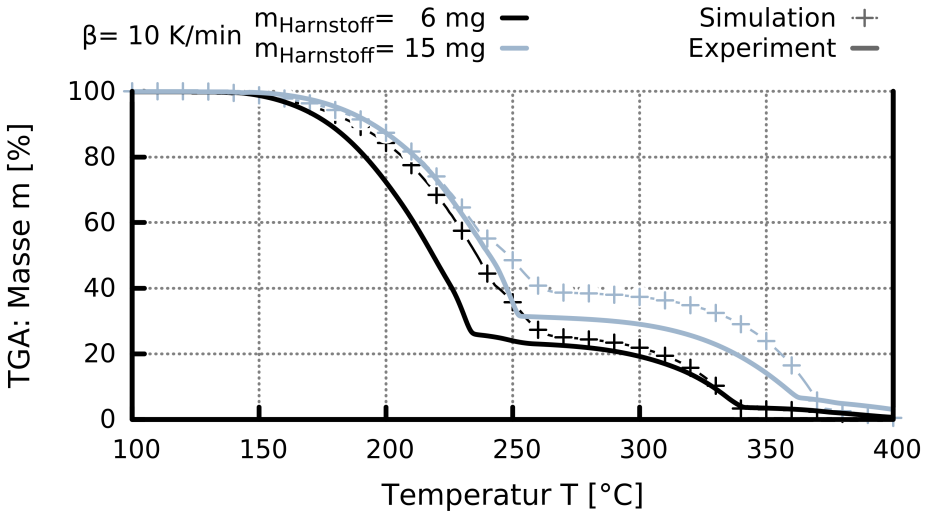
3.3.3 Verwendung von AdBlue

Die vorgestellten TG-Untersuchungen mit festem Harnstoff als Einwaage sind auf AdBlue übertragbar, da das vorhandene Wasser bis zum Schmelzpunkt von Harnstoff bei 133 °C weitestgehend verdunstet ist. Abbildung 3.13(a) zeigt den Vergleich zwischen einer Einwaage von 20 mg AdBlue und einer Einwaage von 6.5 mg festem Harnstoff. Bis 133 °C weist die AdBlue-Einwaage einen Massenverlust von 61.0 % auf. Folglich ist bis zum Harnstoffschmelzpunkt der größte Teil des vorhandenen Wassers verdunstet. Die anschließende Harnstoffzersetzung ist identisch zur thermischen Zersetzung von festem Harnstoff. Die geringen Abweichungen können auf die unterschiedlichen Messapparaturen zurückgeführt werden, da für die Messung der Harnstoffeinwaage eine Thermowaage TG/DTA 6300R von Seiko Instruments mit einer Spülgasgeschwindigkeit von 250 ml_N/min verwendet wurde, und die Messung der AdBlue-Einwaage dagegen auf einer Netzsch Jupiter Thermowaage mit einer Spülgasgeschwindigkeit von 70 ml_N/min durchgeführt wurde.

Laut Eichelbaum et al. (2010) hat der Wassergehalt im Spülgas unter 400 °C keinen Einfluss auf die Harnstoffzersetzung. Dies kann durch zusätzliche TG-Experimente mit einem absoluten Wasseranteil von 5 % bzw. 10 % im inerten Spülgas bestätigt werden (Abbildung 3.13(b)). Zwar ist die Harnstoffzersetzung leicht zu niedrigeren Temperaturen verschoben, jedoch ist die Charakteristik der TG-Kurve, inklusive der Zersetzungsstufen und deren Höhen, unabhängig vom Wassergehalt. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass sich die chemischen Prozesse durch den Wassergehalt

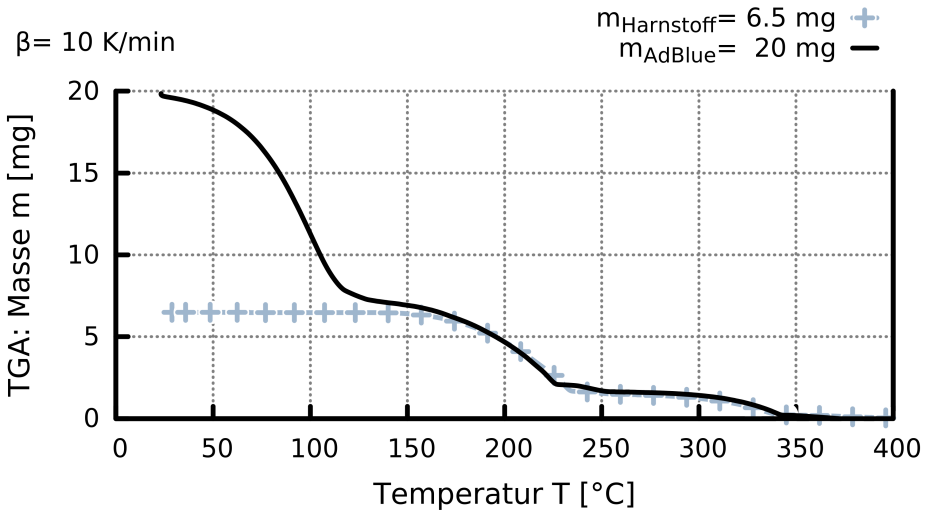


(a) Tiegelvariation. Linien: Experiment (Eichelbaum et al. (2010)). Symbole: Simulation

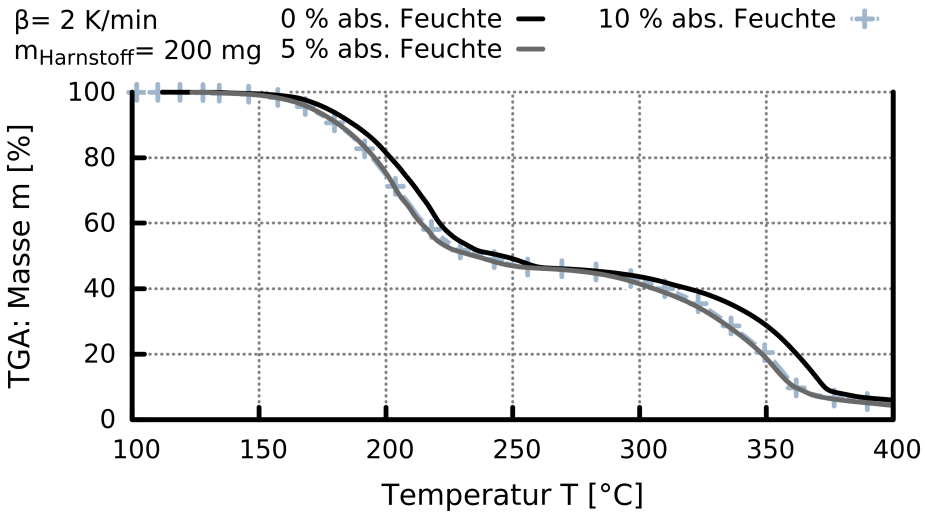


(b) Variation der Einwaagemasse. Linien: Experiment. Symbole: Simulation

Abbildung 3.12: Einfluss des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen auf die thermische Zersetzung von Harnstoff



(a) Vergleich AdBlue-Einwaage mit Harnstoffeinwaage



(b) Variation Wassergehalt im Spülgas

Abbildung 3.13: Einfluss des Wassergehalts auf die thermische Zersetzung von Harnstoff (Experiment)

nicht ändern und sich weder ein Wassergehalt im Spülgas noch im Tiegel maßgeblich auf die thermische Zersetzung von Harnstoff auswirken.

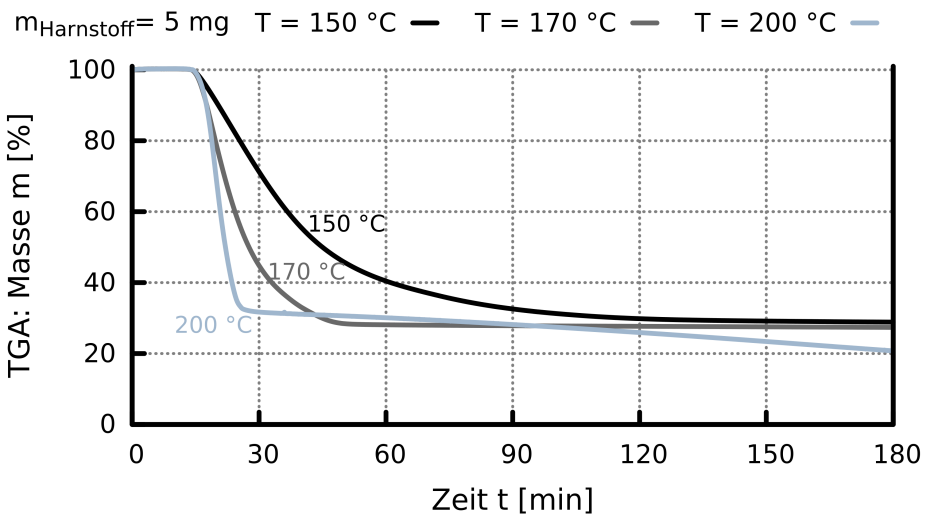
3.4 Validierung: Reaktionsmechanismus

Zur Validierung des Reaktionsmechanismus werden isotherme TG-Untersuchungen durchgeführt, da dies den stationären Betriebspunkten eines Motorkennfeldes entspricht. Außerdem sind die Anforderungen an den Reaktionsmechanismus weitaus höher, da sich kleinste Abweichungen in der Reaktionskinetik über die Auslagerungsdauer zu signifikanten Fehlern akkumulieren. Gleichermaßen gilt dies aber auch für die experimentellen Untersuchungen. Somit wird eine Bewertung der vorliegenden Sensitivitäten der durchgeführten TG-Experimente sowohl auf den verwendeten Versuchsaufbau als auch auf die Versuchsdurchführung ermöglicht. Des Weiteren kann aus den experimentellen Resultaten ein tiefergehendes Verständnis der Zersetzungsmechanismen generiert werden.

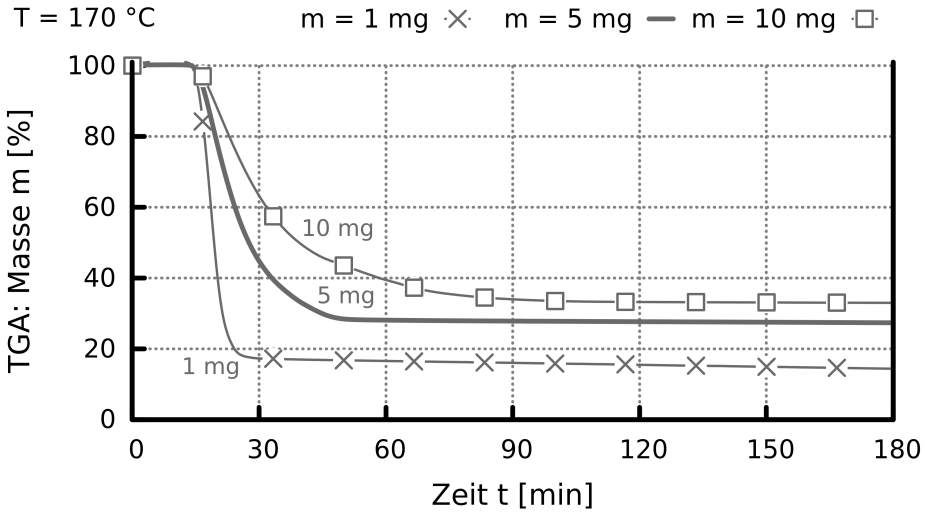
3.4.1 Experimentelle Resultate der isothermen Harnstoffzersetzung

Abbildung 3.14 zeigt die Harnstoffzersetzung bei den drei verschiedenen isothermen Auslagerungstemperaturen 150 °C, 170 °C sowie 200 °C, jeweils für eine Auslagerungszeit von 3 h. Die Auslagerungszeit entspricht der Haltezeit bei konstanter Temperatur zuzüglich der Aufheizzeit von Raumtemperatur mit einer definierten Temperaturrampe von 10 K/min. Die Messungen werden auf einer Thermowaage TG/DTA 6300R von Seiko Instruments durchgeführt. Es wird ein zylinderförmiger Aluminiumoxidtiegel mit einer Innenfläche von 14.52 mm^2 und einer Tiegelhöhe von 2 mm verwendet. Bei einer Einwaage von 5 mg Harnstoff ist der Tiegel in etwa zu einem Drittel gefüllt. Die Spülströmung wird mittels inertem Stickstoff in horizontaler Anströmung (475 ml_N/min) realisiert. Anschließend wird die Restmenge mit einer Heizrate von 10 K/min von Raumtemperatur auf 600 °C aufgeheizt, um Rückschlüsse auf die Probenzusammensetzung zu ermöglichen. Neben der Variation der Auslagerungstemperatur wird eine Alternation der Einwaagemasse für die isotherme Harnstoffzersetzung bei 170 °C durchgeführt.

Abbildung 3.14(a) zeigt einen ähnlichen Zersetzungsverlauf für Auslagerungstemperaturen von 150 °C und 170 °C. Zwar läuft die Zersetzung bei einer Auslagerungstemperatur von 170 °C schneller ab, jedoch sind die Restmengen in beiden Fällen identisch und es liegt ein stationärer Zustand nach einer Auslagerungszeit von circa 2 h vor. Dagegen kann bei einer Auslagerungstemperatur von 200 °C eine weitere Zersetzung nach einer Auslagerungszeit von 2 h beobachtet werden. Nach der dreistündigen Auslagerung wird kein stationärer Zustand erreicht. Mit zunehmender Einwaage wird eine



(a) Variation Auslagerungstemperatur für eine Einwaage von 5 mg Harnstoff



(b) Variation Einwaagemenge bei einer Auslagerungstemperatur von 170 °C

Abbildung 3.14: Isotherme Zersetzung von Harnstoff (Experiment)

höhere Menge an Cyanursäure gebildet und die verbleibende Restmenge im Tiegel fällt entsprechend höher aus (Abbildung 3.14(b)). Dies bestätigt den Einfluss des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen wie er in Kapitel 3.3.2 erläutert wurde. Wie der direkte Vergleich zwischen der Variation der Auslagerungstemperatur in Abbildung 3.14(a)) und der Variation der Einwaagemenge in Abbildung 3.14(b)) zeigt, weist die resultierende Restmenge quantitativ eine stärkere Sensitivität auf eine Änderung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen als auf eine Variation der Auslagerungstemperatur auf.

In Tabelle 3.5 sind sowohl die Massenabnahmen nach der dreistündigen Auslagerungszeit als auch die beobachteten Zersetzungsstufen bei den TG-Untersuchungen der Restmengen angegeben. Für die erste Zersetzungsstufe der Restmengen-TGA ist keine eindeutige Zuordnung möglich, da hier die sich überlagernden Reaktionen der Harnstoffzersetzung, der Bildung und Zersetzung von Biuret bzw. Triuret und der Bildung von Ammelid sowie Cyanursäure ablaufen. Dagegen kann die zweite Zersetzungsstufe dem Zerfall der Cyanursäure, und die letzte Zersetzungsstufe dem Zerfall von Ammelin, Ammelid und Melamin zugeordnet werden (siehe Kapitel 3.2.5).

Die Auswertung bestätigt eine deutlich geänderte Spezieszusammensetzung bei einer Auslagerungstemperatur von 200 °C im Vergleich zu den Auslagerungstemperaturen 150 °C und 170 °C, wie sowohl die verhältnismäßig gering ausgeprägte erste Zersetzungsstufe der durchgeführten Restmengen-TGA als auch die prozentual große Menge an gebildeter Cyanursäure zeigen. Außerdem kann die erhöhte resultierende Restmenge mit zunehmender Einwaage auf eine verstärkte Bildung von Cyanursäure zurückgeführt werden, da die prozentuale Massenabnahme der zweiten Zersetzungsstufe der Restmengen-TGA mit zunehmender Einwaage steigt.

Tabelle 3.5: Massenabnahme TGA unter isothermen Bedingungen für Harnstoff bei einer Auslagerungszeit von 3 h sowie Massenabnahme der drei Zersetzungsstufen einer darauffolgenden TGA der verbliebenen Restmenge mit einer Heizrate von 10 K/min

Temperatur [°C]	Einwaagemenge [mg]	isotherme Auslagerung [%]	1. Stufe* [%]	2. Stufe* [%]	3. Stufe* [%]
150	5.04	71.3	43.4	51.5	4.1
170	4.98	72.7	37.9	55.0	5.3
200	5.00	80.4	4.0	77.9	11.4
170	1.04	85.9	38.6	50.8	6.6
170	4.98	72.7	37.9	55.0	5.3
170	9.86	67.1	29.4	60.5	8.1

* Restmengen-TGA: Heizrate β = 10 K/min

Für eine nähere Charakterisierung der Restmenge mittels einer HPLC-Analyse sind jedoch höhere Einwaagemengen nötig. Deshalb werden die isothermen TG-Untersuchungen auf einer Netzsch Jupiter Thermowaage mit einer 50 mg Harnstoffeinwaage wiederholt. Bei allen Versuchen werden die Auslagerungstemperaturen von 150 °C, 170 °C und 200 °C mit einer definierten Rampe von 20 K/min angefahren und die Probe nach der jeweiligen Auslagerungszeit von 0.5 h, 1.5 h sowie 3 h mit einer Rate von −20 K/min abgekühlt. Die Auslagerungszeit entspricht der Haltezeit bei konstanter Temperatur zuzüglich der Aufheizzeit. Die Spülgasgeschwindigkeit beträgt jeweils 70 ml_N/min. Aufgrund der Anlagenkonfiguration wird die Probe hier vertikal umströmt. Es wird ein zylinderförmiger Aluminiumoxidtiegel mit einer Innenfläche von 50.27 mm^2 und einer Höhe von 8.1 mm verwendet. Die Restmengen der Proben werden im Anschluss mittels HPLC-Verfahren auf ihre Zusammensetzung überprüft. Da sich die TG-Messkurven für die gleiche Auslagerungstemperatur bei unterschiedlichen Auslagerungszeiten nicht unterscheiden, sind in Abbildung 3.15 nur die Kurven für eine Auslagerungsdauer von 3 h dargestellt. In Tabelle 3.6 sind die HPLC-Analyseergebnisse mit den jeweils exakten Einwaagen und Rückwaagemengen zusammengefasst. Da für eine Auslagerungstemperatur von 150 °C bei einer Auslagerungszeit von 3 h noch kein stationärer Zustand erreicht wird, sind für diese Temperatur zusätzlich die HPLC-Ergebnisse bei einer Auslagerungsdauer von 10 h für zwei unterschiedliche Versuchsbedingungen (Tiegelgeometrie, Spülgasgeschwindigkeit) mit aufgeführt.

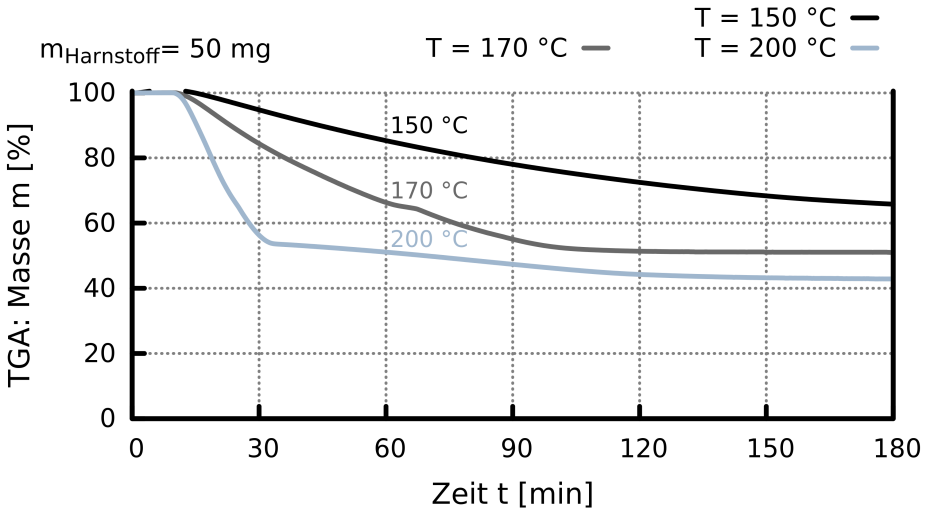
Isotherme Auslagerungstemperatur: 150 °C

Abbildung 3.15 zeigt die durchgeführten TG-Messungen unter isothermen Bedingungen für die 50 mg Harnstoffeinwaage. Die prozentuale resultierende Restmenge unterscheidet sich bei der Einwaagemenge von 50 mg (Abbildung 3.15(b)) deutlich von der 5 mg Einwaage (Abbildung 3.14(a)). Analog zur Einwaagemengenvariation bei 170 °C (Abbildung 3.14(a)) resultiert aus einer Verringerung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen eine Zunahme der verbleibenden Restmenge. Darüber hinaus sind aber je nach Versuchskonfiguration (Abbildung 3.16) auch deutliche Unterschiede in der Zersetzungskinetik zu erkennen. Die Rate der Massenabnahme ist im Fall höherer Einwaagen, aber auch im Fall geringerer Strömungsgeschwindigkeiten, niedriger. Des Weiteren wird ein stationärer Zustand für die 50 mg Einwaagemenge erst nach circa 10 h erreicht.

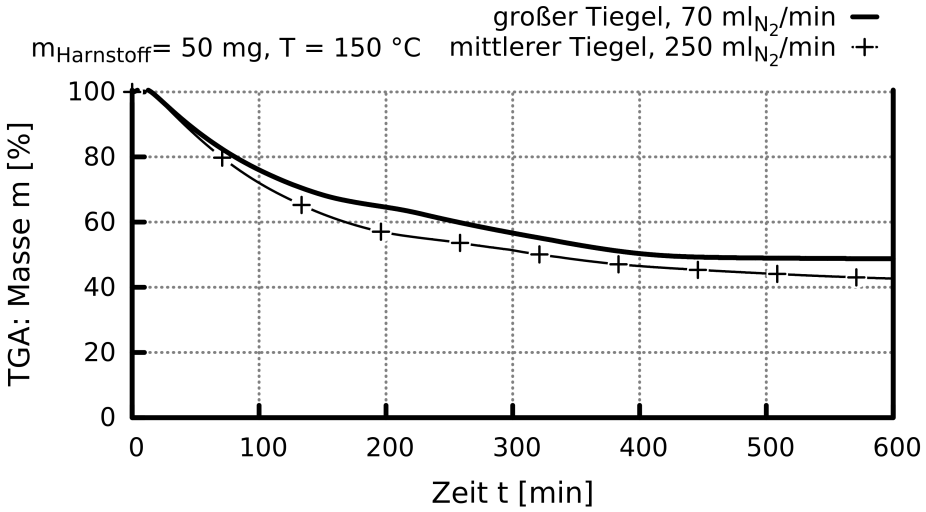
Die HPLC-Analyse (Tabelle 3.6) bestätigt die zeitlich unterschiedlichen Mechanismen. Bis 1.5 h wird kaum Cyanursäure gebildet. Bei einer Gesamtmassenabnahme von circa 40 % liegt hauptsächlich Harnstoff sowie Biuret vor. Nach 3 h ist der Harnstoffmassenanteil in der Restmenge immer noch circa 24.3 %, und Cyanursäure wird nur in geringen Mengen gebildet (circa 15.5 %). Danach ändert sich jedoch der Zersetzungsprozess. Harnstoff zersetzt sich nahezu vollständig unter Bildung von Cyanursäure.

Tabelle 3.6: HPLC-Analyse der TGA-Restmenge unter isothermen Bedingungen für eine Einwaagemasse von 50 mg Harnstoff für verschiedene Auslagerungszeiten

T [°C]	Auslagerungszeit [h]	Einwaage [mg]	Rückwaage [mg]	Rückwaage [%]	Harnstoff [w.–%]	Biuret [w.–%]	CYA [w.–%]	Triuret [w.–%]	AD [w.–%]	AN [w.–%]	MEL [w.–%]	Summe [%]
20	-	50.50	50.50	100.0	99.7	0.06	0.03	0.0	0.0	0.0	0.0	99.79
Tiegelfäche: 51.28 mm^2, Spülgasgeschwindigkeit 70 ml_N/min												
150	0.5	50.91	49.11	96.4	81.2	11.3	0.5	1.6	0.0	0.0	0.0	94.6
150	1.5	50.58	30.13	59.6	46.7	41.6	4.6	7.3	0.6	0.0	0.0	100.9
150	3.0	50.41	29.30	58.1	24.3	51.1	15.5	10.1	2.0	0.1	0.0	100.1
150	10.0	50.30	23.40	46.5	2.0	43.0	47.2	5.1	6.9	0.4	0.0	104.6
170	0.5	50.63	39.91	78.8	53.8	40.1	3.7	5.2	0.5	0.1	0.0	100.6
170	1.5	50.70	26.02	51.3	4.0	42.6	45.6	2.2	6.6	0.5	0.0	100.2
170	3.0	50.46	24.58	48.7	3.7	40.5	49.7	0.7	7.5	1.6	0.0	100.1
200	0.5	50.43	26.45	52.4	17.9	16.6	55.3	0.7	9.2	0.8	0.0	100.6
200	1.5	50.66	22.91	45.2	18.5	6.9	65.3	0.3	11.3	1.2	0.0	100.2
200	3.0	50.47	20.22	40.1	9.3	0.9	73.6	0.2	11.7	1.3	0.0	100.1
Tiegelfäche: 28.27 mm^2, Spülgasgeschwindigkeit 250 ml_N/min												
150	10.0	50.33	20.42	40.5	3.8	43.7	42.3	8.2	6.4	0.4	0.0	104.8

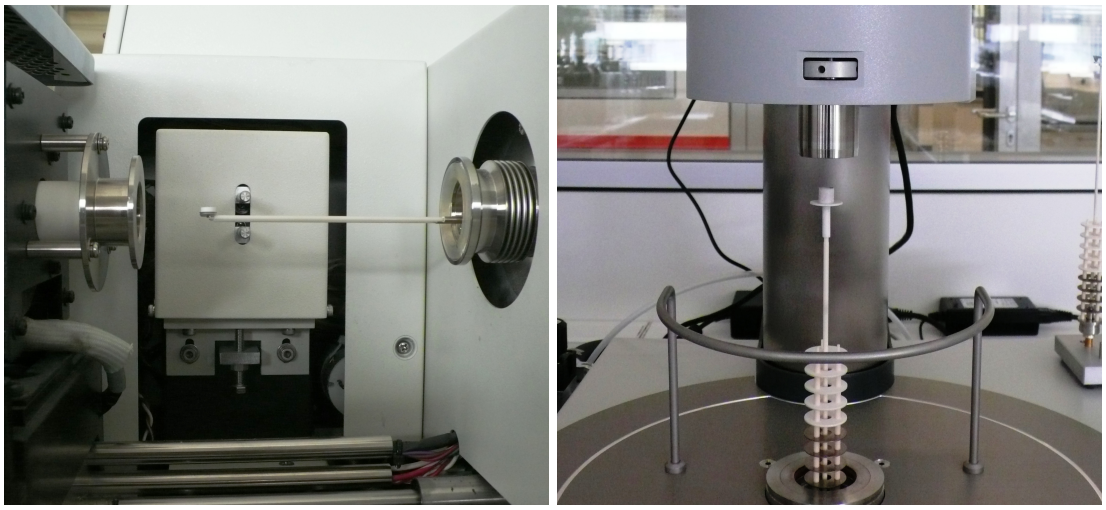


(a) Variation Auslagerungstemperatur für eine Einwaage von 50 mg Harnstoff



(b) Variation Versuchsbedingungen bei einer Auslagerungstemperatur von 150 °C

Abbildung 3.15: Isotherme Zersetzung von Harnstoff (Experiment)



(a) Probenträger in horizontaler Anströmung (TG/DTA 6300R von Seiko Instruments)

(b) Probenträger in vertikaler Anströmung (STA 449 F3 Jupiter von Netzsch)

Abbildung 3.16: Verwendete Versuchskonfigurationen für die thermische Analyse

Prinzipiell kann die Cyanursäurebildung auf zwei möglichen Reaktionswegen erfolgen, entweder über die direkte Trimerisation der Isocyansäure in der Atmosphäre (Gleichung 3.9) oder über die Reaktion von gelöster Isocyansäure mit vorhandenem Biuret (Gleichung 3.5). Letzteres muss zu einer Abnahme der Biuretmenge führen, obwohl Biuret in diesem Temperaturbereich grundsätzlich stabil ist (siehe Kapitel 3.2.4).

Dieser Effekt ist in der HPLC-Analyse auch ersichtlich. Im Bereich zwischen 3 h und 10 h nimmt die absolute Biuretmenge ab, und zwar ungefähr in der Größenordnung, die für die Bildung der vorliegenden Cyanursäure nötig ist. Da jedoch die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit sehr niedrig ist, muss eine ausreichende Menge an gelöster Isocyansäure über eine entsprechend lange Zeit zur Verfügung stehen. Dies hängt stark von der jeweiligen Versuchskonfiguration ab. Im Fall einer niedrigen Einwaage mit einer horizontalen Anströmung von 250 ml_N/min kann die gebildete Isocyansäure in der Atmosphäre relativ schnell abtransportiert werden, die Verdampfungsrate der gelösten Isocyansäure ist hoch, und entsprechend wenig Cyanursäure kann gebildet werden. Im Fall einer hohen Einwaage, kombiniert mit einer vertikalen Anströmung und einer niedrigen Spülgasgeschwindigkeit von 70 ml_N/min, kann die gasförmige Isocyansäure über der Schmelze nicht rasch abtransportiert werden. Es kommt zu einer hohen Isocyansäurekonzentration an der Phasengrenze. Folglich nimmt der treibende Konzentrationsgradient an der Phasengrenzfläche ab, und weniger Isocyansäure kann verdampfen.

Bestätigt wird diese These durch entsprechende TG-Untersuchungen (Abbildung 3.15(b)). Die 50 mg Einwaage weist bei einer vertikalen Anströmung mit einer niedrigeren Spülgasgeschwindigkeit im Vergleich zur 5 mg Einwaage (Abbildung 3.14(a)) zum

einen eine langsamere Zersetzungskinetik und zum anderen eine signifikant erhöhte Restmenge auf. Des Weiteren verläuft die Zersetzung bei den 50 mg Einwaagen ab 3 h wellenförmig. Dies kann ebenfalls ein Indiz dafür sein, dass die Wechselwirkung mit der Atmosphäre in diesem Bereich entscheidend ist. Neben dem Einfluss auf die Bildung von festen Harnstofffolgeprodukten verlangsamt sich auch direkt die Reaktionskinetik der Harnstoffthermolyse nach Gleichung 3.1 mit einem höheren Anteil von Reaktionsprodukten in Form von Isocyansäure. Dieser Einfluss ist insbesondere im niedrigen Temperaturbereich signifikant, da mit steigender Temperatur die Reaktionsrate temperaturbedingt exponentiell zunimmt.

Isotherme Auslagerungstemperatur: 170 °C

Die TG-Messungen bei einer Auslagerungstemperatur von 170 °C zeigen prinzipiell ein ähnliches Zersetzungsverhalten wie bei einer Auslagerungstemperatur von 150 °C (Abbildung 3.15(a)). Jedoch ist die Reaktionskinetik schneller. Bis 0.5 h liegen laut HPLC-Analyse (Tabelle 3.6) hauptsächlich Harnstoff und Biuret vor. Bei 1.5 h hat sich der Harnstoff nahezu komplett in etwa gleichen Massenanteilen zu Biuret und Cyanursäure zersetzt. Die HPLC-Analyseergebnisse des stationären Zustands bei 3 h sind zu den Analyseergebnissen bei 1.5 h ähnlich. Analog zu den Auslagerungsversuchen bei 150 °C fällt bei einer niedrigeren Einwaage die prozentuale Restmenge ebenfalls geringer aus. Auch verläuft die Reaktionskinetik bei einer niedrigen Einwaagemenge schneller als bei einer höheren Einwaagemenge.

Isotherme Auslagerungstemperatur: 200 °C

Bei einer Auslagerungstemperatur von 200 °C unterscheidet sich der Zersetzungsmechanismus maßgeblich von den vorherigen isothermen Untersuchungen bei Auslagerungstemperaturen von 150 °C bzw. 170 °C. Dies ist sowohl aus den TG-Zersetzungskurven (Abbildung 3.15(a)) als auch aus den HPLC-Analyseergebnissen der Restmengen (Tabelle 3.6) ersichtlich. Die Zersetzung erfolgt zum größten Teil in der ersten 0.5 h. Danach schließt sich eine kontinuierliche langsame Massenabnahme bis zu einer Auslagerungszeit von 3 h an. Zwar unterscheiden sich auch hier die resultierenden Restmengen bei der Verwendung von unterschiedlichen Einwaagemengen, jedoch ist der vorliegende Zersetzungsmechanismus bzw. die Zersetzungskinetik sehr ähnlich.

Die thermische Zersetzung der Restmenge (Tabelle 3.5), basierend auf der isothermen Zersetzung von 5 mg Harnstoff, ist vergleichbar mit der thermischen Zersetzung von reiner Cyanursäure (Kapitel 3.2.3). Bestätigt wird dies durch die HPLC-Analyse der Restmenge einer TG-Untersuchung mit einer 50 mg Harnstoffeinwaage. Nach 3 h liegt hauptsächlich Cyanursäure mit geringen Anteilen von Ammelid vor. Nach 3 h existiert kein Biuret mehr, jedoch wird Biuret in signifikanter Menge gebildet, wie die Analyse nach 0.5 h zeigt. Folglich kann die Harnstoffzersetzung bei dieser Auslagerungstem-

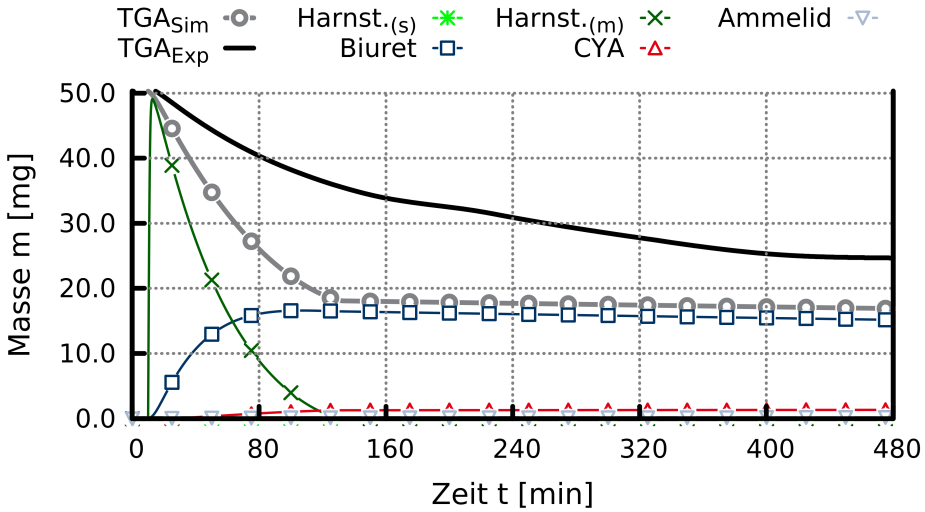
peratur in zwei Phasen eingeteilt werden. In der ersten Phase zersetzt sich Harnstoff schnell zu Biuret und Cyanursäure, wobei Biuret unter diesen thermischen Bedingungen nicht stabil ist und sich in der folgenden zweiten Phase langsam zu Cyanursäure zersetzt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der HPLC-Analyse von reinem Biuret bei einer Heizrate von 2 K/min (Tabelle 3.2). Auch hier erfolgt die Cyanursäurebildung hauptsächlich zu Beginn der Biuretzersetzung in einem vergleichbaren Temperaturbereich.

3.4.2 Numerische Simulation der isothermen Harnstoffzersetzung

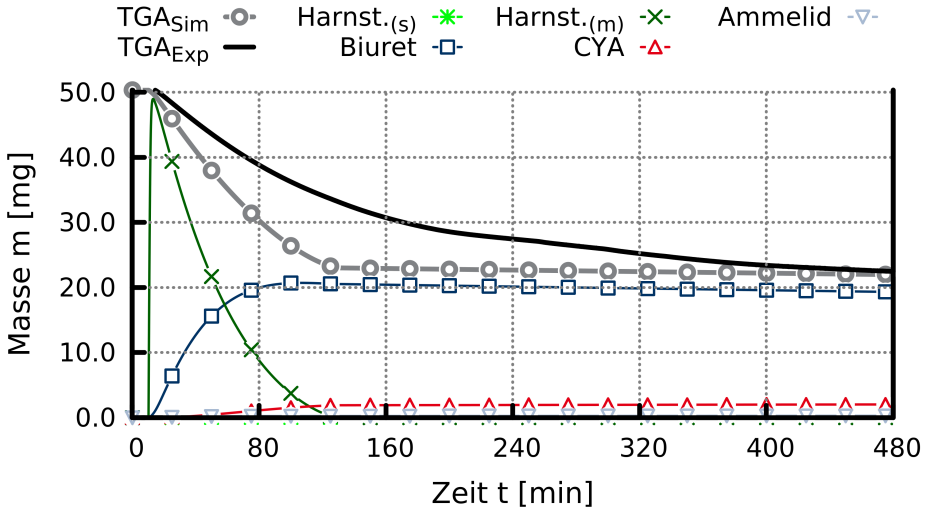
Analog zu den experimentellen Untersuchungen werden die isothermen TG-Experimente (Kapitel 3.4.1) in der numerischen Simulation mit dem identischen Temperaturprofil, inklusive des Aufheizens und des Abkühlens der Probe, berechnet. Da der Reaktionsmechanismus keine Gasphasenkonzentrationen berücksichtigt, kann ein Einfluss der Isocyansäurekonzentration in der Tiegelatmosphäre nicht abgebildet werden. Das heißt, die Bildung von Cyanursäure wird entsprechend unterschätzt, und die simulativ bestimmte Restmenge für eine isotherme Auslagerungstemperatur von 150 °C mit einer Harnstoffeinwaagemenge von 50 mg bei einer Spülgasgeschwindigkeit von 70 ml_N/min liegt signifikant niedriger als die experimentell bestimmte Restmenge (Abbildung 3.17(a)). Falls der Abtransport der gasförmigen Isocyansäure begünstigt wird, z. B. durch eine Erhöhung der Spülgasgeschwindigkeit auf 250 ml_N/min, kombiniert mit einem kleineren (A_{Tiegel} = 28.27 mm^2) und niedrigeren (h_{Tiegel} = 3.7 mm) Tiegel, wird die resultierende Restmenge von der Simulation besser vorhergesagt (Abbildung 3.17(b)). Jedoch unterscheiden sich die Speziesverläufe in beiden Fällen von den experimentellen HPLC-Analyseergebnissen, da nur eine sehr geringe Cyanursäurebildung stattfindet.

Außerdem ist die Zersetzungsgeschwindigkeit von Harnstoff in der Simulation im Vergleich zu den experimentellen Resultaten zu schnell. Dies resultiert aus der nicht reversiblen Modellierung der Thermolyse aufgrund der fehlenden Gasphasenkonzentrationen. Da die Harnstoffzersetzung bereits nach circa 2 h abgeschlossen ist, wird danach keine Isocyansäure mehr gebildet. Folglich ist eine Cyanursäurebildung über die Gleichung 3.5 nicht möglich, und die gebildete Biuretmenge bleibt erhalten, da Biuret in diesem Temperaturbereich stabil ist.

Für eine Auslagerungstemperatur von 170 °C liegen prinzipiell dieselben Modelleinschränkungen vor wie für eine Auslagerungstemperatur von 150 °C. Jedoch ist hier ihr Einfluss geringer, da die Kinetik der Harnstoffthermolyse temperaturbedingt schneller abläuft und der Einfluss der Isocyansäurekonzentration in der Tiegelatmosphäre geringer ausfällt. Folglich treffen die simulierten TG-Kurven die experimentell bestimmten TG-Kurven besser (Abbildungen 3.18(a) und 3.19). Im Fall der niedrigeren Einwaa-

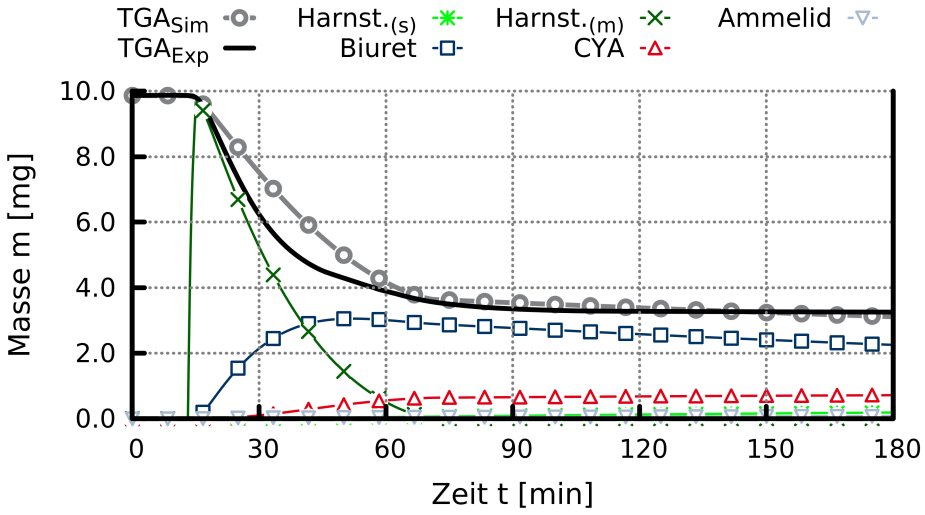


(a) TGA: niedrige Spülrate (70 ml_N/min), A_{Tiegel} = 28.27 mm^2

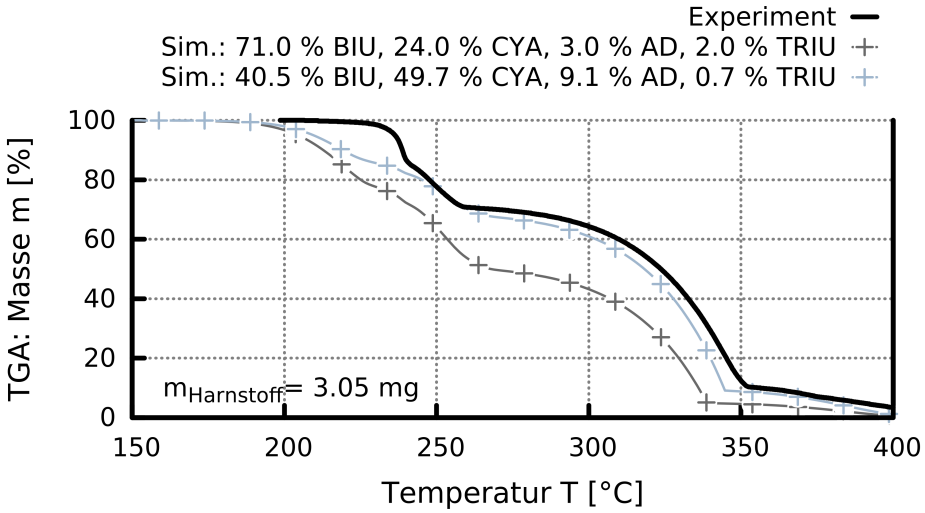


(b) TGA: hohe Spülrate (250 ml_N/min), A_{Tiegel} = 51.28 mm^2

Abbildung 3.17: TGA (Linien) für eine Einwaage von 50 mg Harnstoff bei einer Heizrate von 2 K/min. Symbole: Simulation, inklusive der berechneten Spezies

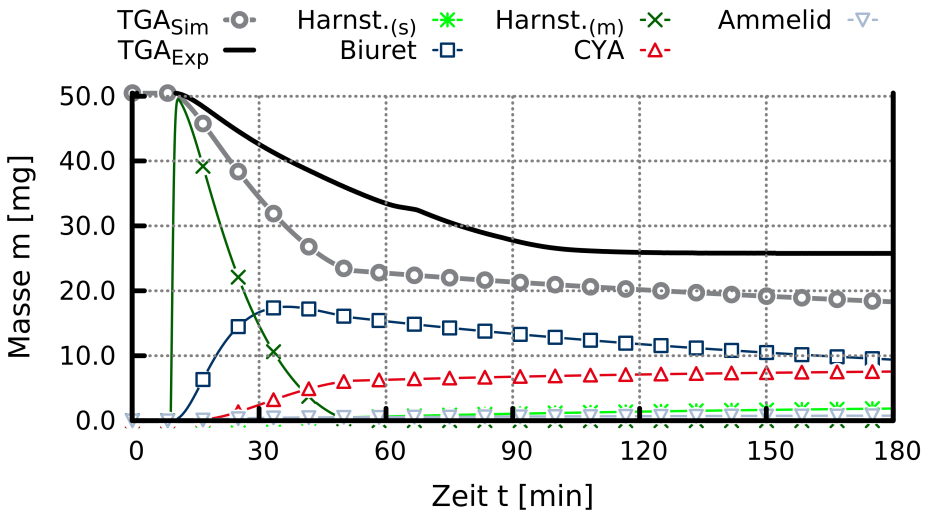


(a) Isotherme Auslagerung

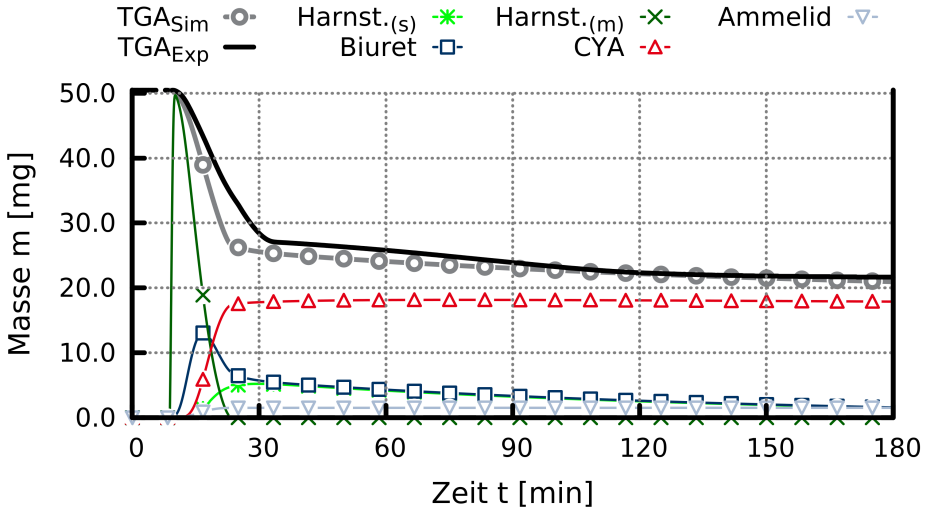


(b) TGA der Restmenge

Abbildung 3.18: Isotherme Harnstoffzersetzung für eine Einwaage von 10 mg Harnstoff bei einer Auslagerungstemperatur von 170 °C sowie TGA der Restmenge bei einer Heizrate von 10 K/min. Linien: Experiment. Symbole: Simulation



(a) Auslagerungstemperatur: 170 °C



(b) Auslagerungstemperatur: 200 °C

Abbildung 3.19: TGA (Linien) für eine Einwaage von 50 mg Harnstoff. Symbole: Simulation

ge von 10 mg ist die Übereinstimmung der vorhergesagten Restmenge sehr gut und auch der Zersetzungsverlauf wird qualitativ zufriedenstellend getroffen, wie Abbildung 3.18(a) zeigt. Die berechneten Speziesverläufe sind unter Berücksichtigung der Modelleinschränkungen realistisch. Abbildung 3.18(b) zeigt den experimentellen Zersetzungsverlauf der Restmengen bei einer Heizrate von 10 K/min und den korrespondierenden berechneten Zersetzungsverlauf. Im Rahmen der Simulation wurden für die initiale Spezieszusammensetzung zum einen die aus der entsprechenden isothermen Auslagerung berechnete Spezieszusammensetzung (Abbildung 3.18(a)) und zum anderen die für die 50 mg Einwaage experimentell bestimmte Spezieszusammensetzung (Tabelle 3.6) verwendet. Die berechnete Spezieszusammensetzung weist einen zu geringen Anteil an Cyanursäure auf, entsprechend fällt die Stufe der Cyanursäurezersetzung zu gering aus. Dagegen stimmt der Zersetzungsverlauf für die Initialisierung anhand der HPLC-Analyse sehr gut mit dem experimentell bestimmten Zersetzungsverlauf überein, obwohl die HPLC-Analyse von der Restmenge der 50 mg Einwaage stammt. Die Abweichungen beim Zersetzungsbeginn können auf die nicht homogene Verteilung der Probe im Tiegel zurückgeführt werden, da sich die Restmenge zu einem erheblichen Teil an den Tiegelwänden befindet.

Wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, unterscheidet sich der Zersetzungsmechanismus bei einer Auslagerungstemperatur von 200 °C erheblich von dem Zersetzungsmechanismus bei 150 °C und 170 °C. Der Einfluss der Isocyansäurekonzentration in der Gasphase ist hier von untergeordneter Bedeutung. Hieraus resultiert eine sehr gute Vorhersage der isothermen Harnstoffzersetzung durch die numerische Simulation, unabhängig von der Einwaagemenge. Sowohl bei der niedrigen als auch bei der hohen Einwaagemenge wird eine gute Übereinstimmung im Zersetzungsverhalten sowie in der vorhergesagten Restmenge erzielt, wie Abbildung 3.19(b) exemplarisch für die 50 mg Einwaage zeigt. Insbesondere die Konzentrationsverläufe von Biuret und Cyanursäure werden analog zu den HPLC-Analysen berechnet (vgl. Tabelle 3.6).

3.5 Modellintegration in ein 3D-Strömungssimulationsprogramm

Wie im vorherigen Kapitel 3.4 beschrieben, kommt es aufgrund der Vernachlässigung der Gasphasenkonzentrationen im Reaktionsmechanismus zu Abweichungen zu den experimentellen Resultaten, insbesondere bei der isothermen Harnstoffzersetzung im niedrigen Temperaturbereich. Hier hat die Isocyansäurekonzentration in der Tiegelatmosphäre einen entscheidenden Einfluss auf das Zersetzungsverhalten. Um dies in der Simulation zu berücksichtigen, wird der Reaktionsmechanismus in das 3D-Strömungssimulationsprogramm AVL FIRE in der Version 2013.2 integriert. Die Implementierung wird auch für die Bewertung realer Abgasanlagen mittels 3D-Strömungssimulation (3D-CFD) benötigt. Da in AVL FIRE die Gasphase und der flüssige Film als zwei separate

Phasen betrachtet werden, wird der Reaktionsmechanismus an das Wandfilmmodell von AVL FIRE gekoppelt. Die Implementierung erfolgt direkt in den Sourcecode und wird im folgenden Kapitel näher erläutert. Auf die Grundlagen der Filmmodellierung, wie sie in AVL FIRE verwendet werden, wird detailliert in Kapitel 4 eingegangen.

3.5.1 Kopplung des Reaktionsmechanismus mit einem 3D-CFD-Code

Die Filmverdampfungsroutine *cwvapmc.f* von AVL FIRE berechnet die Massenquellterme der verdampften Spezies für den jeweiligen Zeitschritt. Ergänzend erfolgt hier zusätzlich der Aufruf des Reaktionsmechanismus, der sowohl die jeweiligen Massenbrüche der Spezies im Film als auch die entsprechenden Massenquellterme für die Gasphase modifiziert. Außerdem wird die Reaktionsenthalpie in der Energiebilanz des Films durch einen zusätzlichen Quellterm $\dot{Q}_{\mathrm{chem}}$ berücksichtigt (Gleichung 4.5). Somit wird für jede Wandfilmzelle der Reaktionsmechanismus, basierend auf der entsprechenden Filmtemperatur und -masse sowie den vorhandenen Spezieskonzentrationen, gelöst. Das heißt, dem Reaktionsmechanismus werden die für eine Wandfilmzelle spezifischen Eingangsparameter übergeben, bestehend aus der Filmtemperatur, der Filmmasse, den Speziesmassenbrüchen und der Zellfläche. Des Weiteren wird der globale Simulationszeitschritt der Gasphasenrechnung übergeben. Entsprechend der Modellierung, wie sie in Kapitel 3.2.2 beschrieben ist, werden die Reaktionsgleichungen (Tabelle 3.1) gelöst und die Masse der festen, der flüssigen und der gasförmigen Zersetzungsprodukte, die Speziesmassenbrüche und die Reaktionsenthalpie der Filmverdampfungsroutine *cwvapmc.f* bzw. der Filmenthalpieroutine *cwtmain.f* übergeben.

3.5.2 Einfluss Gasphasenkonzentrationen

Die Kopplung des Reaktionsmechanismus mit 3D-CFD ermöglicht die Berücksichtigung der Gasphasenkonzentrationen in der Tiegelatmosphäre. Der zylinderförmige Tiegel wird als Quader mit der identischen Tiegelgrundfläche (14.52 mm^2) und Tiegelhöhe (2 mm) modelliert. Die quaderförmige Grundfläche ermöglicht eine systematische Netzverfeinerung. Für die Grundfläche wird als Randbedingung ein *thin-wall*-Ansatz verwendet (siehe Kapitel 4.2.2). Das heißt, die Tiegeldicke wird inklusive der Wärmeleitung in der Simulation berücksichtigt. Als äußere Randbedingung wird hierfür die Temperatur des Regelthermoelements der TG-Messung verwendet. Alle Seitenwände sind als isotherm angenommen, und für die Tiegelöffnung wird der Umgebungsdruck $p_{\mathrm{u}} = 1.013\,\mathrm{bar}$ verwendet. Da keine Strömungsgeschwindigkeit im Tiegel vorgegeben wird, erfolgt der Stofftransport darin ausschließlich durch Diffusion. Für die Spezieskonzentration an der Tiegelöffnung wird als Randbedingung Stickstoff vorgegeben und damit impliziert, dass dort ein rascher Abtransport der freigesetzten Gase erfolgt. Um den Einfluss der Isocyansäurekonzentration in der Gasphase zu berücksichtigen, muss

die Modellierung der Herz-Knudsen-Gleichung angepasst werden. Das heißt, dass für den Fall eines schnellen Abtransports der gasförmigen Zersetzungsprodukte im Experiment weiterhin die Annahme einer Isocyansäurekonzentration an der Grenzfläche von $c^{S}_{HNCO,g} = 0$ getroffen wird, wie sie in Kapitel 3.2.2 beschrieben ist. Dagegen wird für den Fall eines langsamen Abtransports der gasförmigen Zersetzungsprodukte im Experiment die Herz-Knudsen-Gleichung inklusive des Einflusses der Gasphase, wie sie in der Gleichung 3.25 aufgeführt ist, verwendet.

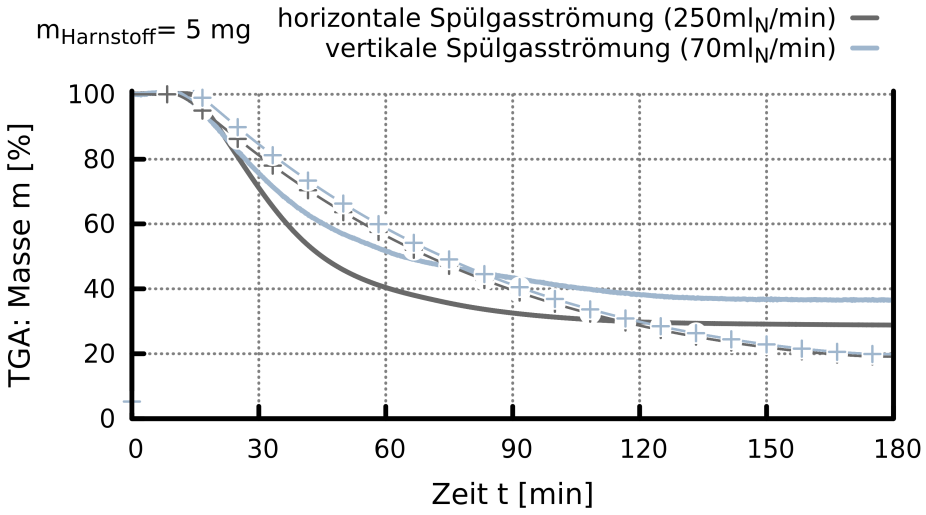
$$j_i = \frac{1}{4}\alpha_c \overline{v}\left(\frac{{c^{S}}_{HNCO,l}}{h} - {c^{S}}_{HNCO,g}\right) A_R \tag{3.25}$$

Somit ist es möglich, die beiden Grenzfälle für offene Tiegelbedingungen simulativ abzubilden. Eine Berücksichtigung der Trimerisation der Isocyansäure nach der Gleichung 3.9 findet jedoch nicht statt, da für die entsprechende Reaktion nur der Zerfall von Cyanursäure im Reaktionsmechanismus implementiert ist.

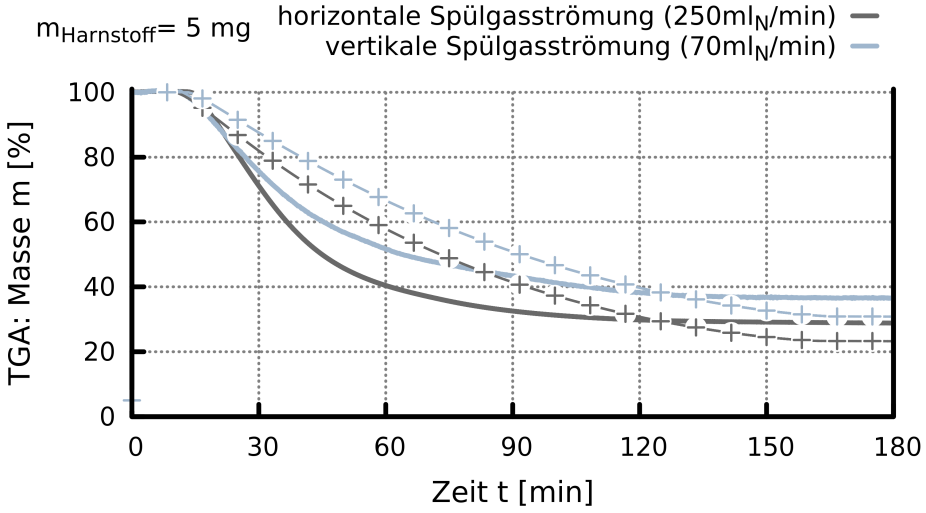
Außerdem ist die Harnstoffthermolyse (Gleichung 3.1) weiterhin als nicht reversible Reaktion modelliert. Somit wird die Kinetik der Harnstoffzersetzung nicht durch die Gasphase beeinflusst und, der in Kapitel 3.4.1 beobachtete Effekt einer von der Tiegelatmosphäre abhängigen Harnstoffzersetzungsrate, kann in der Simulation nicht abgebildet werden. In Abbildung 3.20 ist die isotherme Harnstoffzersetzung für zwei unterschiedliche Spülgasgeschwindigkeiten jeweils für eine Einwaage von 5 mg Harnstoff dargestellt. Die hohe Spülrate wird mit einer horizontalen Spülströmung von 250 ml_N/min Stickstoff realisiert, und für die niedrige Spülrate wird eine vertikale Spülströmung von 70 ml_N/min Stickstoff verwendet. In beiden Fällen wird der Standard-Aluminiumoxidtiegel mit einer Grundfläche von 14.52 mm^2 und einer Tiegelhöhe von 2 mm verwendet. Jedoch wird der Standard-Aluminiumoxidtiegel für den Fall der niedrigen Spülrate in einen hohen Tiegel (A_{Tiegel} = 50.27 mm^2, h_{Tiegel} = 8.1 mm) gestellt, um den Abtransport der gasförmigen Zersetzungsprodukte zusätzlich abzusenken. In der 3D-Strömungssimulation wird nur der innere Tiegel modelliert. Die Auslagerungstemperatur bei den TG-Analysen beträgt jeweils 150 °C.

Aufgrund geringer Abweichungen bezüglich der Einwaagemenge und der Temperaturregelung in der experimentellen Durchführung der TG-Messungen sind die beiden simulativ bestimmten Zersetzungskurven ohne Kopplung zur 3D-Strömungssimulation nicht komplett identisch (Abbildung 3.20(a)). Die Abbildung 3.20(b) zeigt unter Berücksichtigung der Gasphasenkonzentrationen eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, insbesondere bei der Vorhersage der resultierenden Restmenge. Folglich wird die These bestätigt, dass eine langsamere Isocyansäureverdampfung zu einer höheren Cyanursäurebildung führt.

Aus einer fast vollständigen Unterbindung des Abtransports der gasförmigen Reaktionsprodukte resultiert eine im Experiment nicht reproduzierbare Harnstoffzersetzung.



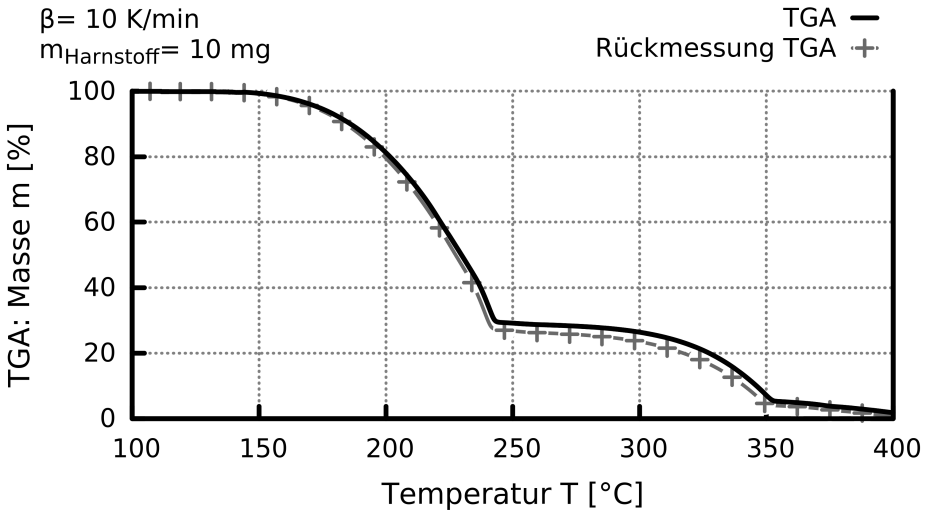
(a) Reaktionsmechanismus (Rührkesselansatz). $c^{S}_{HNCO,g} = 0$ für niedrige Spülrate, $c^{S}_{HNCO,g} = 0$ für hohe Spülrate



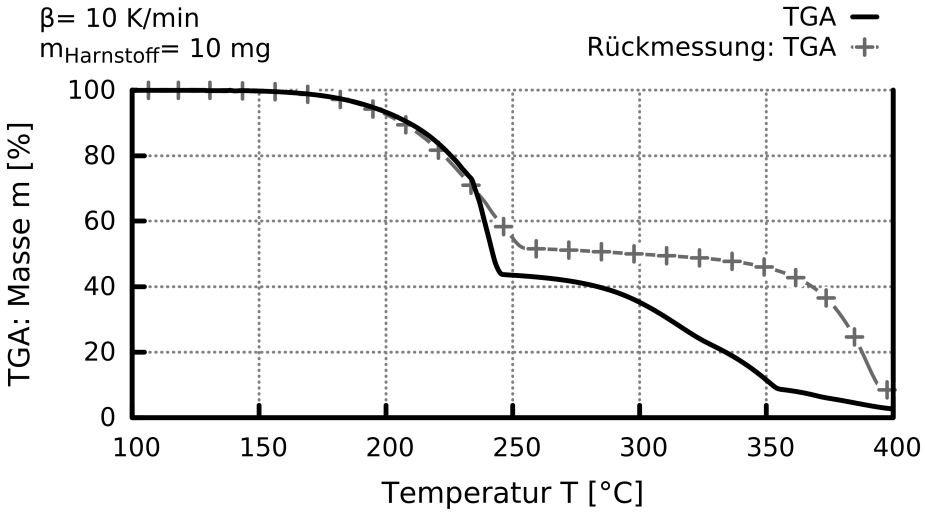
(b) 3D-CFD. $c^{S}_{HNCO,g} \neq 0$ für niedrige Spülrate, $c^{S}_{HNCO,g} = 0$ für hohe Spülrate

Abbildung 3.20: Vergleich Modellierungsansätze. Simulation (Symbole). Messung (Linien) für TGA mit 5 mg Harnstoff bei einer Auslagerungstemperatur von 150 °C

Abbildung 3.21 zeigt den Vergleich unterschiedlicher TG-Messungen für einen Tiegel mit einer Einwaage von 10 mg Harnstoff und einer Heizrate von 10 K/min bei einer Spülströmung von 250 ml_N/min. Die TG-Messungen mit offenem Tiegel sind grundsätzlich sehr gut reproduzierbar. Dagegen zeigen die TG-Messungen mit gelochtem Deckel ein nicht reproduzierbares Zersetzungsverhalten. Dies wird auf die von Messung zu Messung variierenden Spezieskonzentrationen in der Gasphase zurückgeführt, da bei der Verwendung eines gelochten Deckels kein definierter Abtransport der gasförmigen Zersetzungsprodukte möglich ist. Im Gegensatz dazu ist die Cyanursäurezersetzung unter solchen Versuchsbedingungen reproduzierbar (siehe Kapitel 3.2.3), da hier keine überlagerten Zersetzungsreaktionen auftreten. Für die Ablagerungsbildung im



(a) Reproduzierbarkeit TGA für offenen Tiegel



(b) Reproduzierbarkeit TGA für geschlossenen Tiegel (gelochter Deckel)

Abbildung 3.21: Reproduzierbarkeit der Harnstoffzersetzung für eine Einwaage von 10 mg Harnstoff bei einer Heizrate von 10 K/min (Experiment)

Abgasstrang unter realen Bedingungen ist der Einfluss der Gasphase jedoch von untergeordneter Bedeutung, da aufgrund des verhältnismäßig hohen Abgasmassenstroms immer ein sofortiger Abtransport der gasförmigen Reaktionsprodukte gewährleistet ist.

3.6 Transfer auf eine Abgasanlagenkonfiguration

Anhand einer generischen Pkw-Abgasanlagenkonfiguration wird der entwickelte Reaktionsmechanismus überprüft. Hierzu werden drei charakteristische Betriebspunkte näher betrachtet und die experimentell beobachtete Ablagerungsbildung mit der Vorhersage des Reaktionsmechanismus verglichen.

3.6.1 Versuchsaufbau

Die experimentellen Untersuchungen erfolgen an einem Heißgasprüfstand mit einer u-förmigen Abgasanlage, deren Rohrinnendurchmesser, analog zu einem im Pkw-Bereich üblicherweise verwendeten Rohrinnendurchmesser, 56.3 mm beträgt. Die Wandstärke der verwendeten Rohre liegt bei 2 mm. Vor und nach der Eindosierstelle sind jeweils zwei gegensätzlich orientierte 90°-Umlenkungen angebracht. Hieraus resultiert ein Versatz des geraden Mittelstücks von 102 mm bezüglich des Ein- und Auslassflansches. Abbildung 3.22 zeigt die verwendete Geometrie.

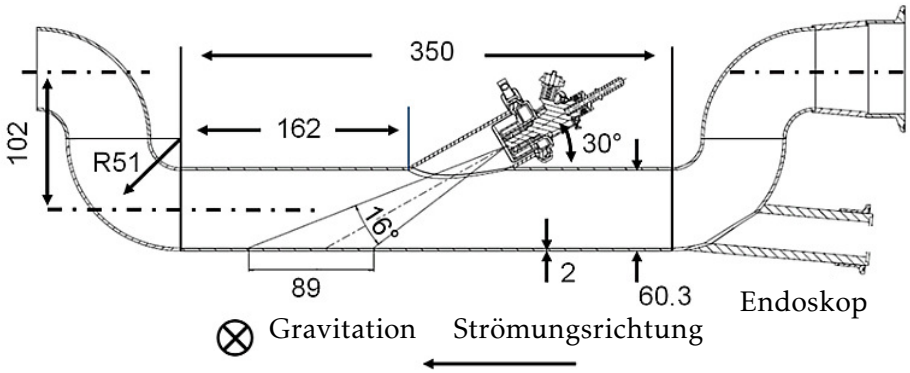
Zur näheren Charakterisierung der Ablagerungsbildung kann ein Endoskop über einen optischen Zugang eingebracht werden. Es wird ein Hochtemperaturendoskop der Firma Schölly (SO HT-0017) mit einer Kamera von IDS (UI-2240RE-C-HQ) verwendet. Da für die Heißgaserzeugung ein Gasbrenner zum Einsatz kommt, wird dem U-Rohr ein Dieselpartikelfilter (DPF) vorgeschaltet, um sowohl die Funktionsfähigkeit des Endoskops im Prüfstandbetrieb zu gewährleisten, als auch eine homogene Anströmung sicher zu stellen. Des Weiteren wird die Wandtemperatur mit einem Thermoelement sowie mit einer Wärmebildkamera der Firma Infratec (VarioCam) gemessen. Die verwendete Wärmebildkamera besitzt eine Auflösung von 640x480 IR-Pixel. Um eine möglichst definierte und gleichmäßige Emissivität zu erreichen, ist der Messbereich schwarz lackiert. Durch einen Abgleich der gemessenen Temperaturen mit einem Thermoelement an der Rohraußenseite kann die Emissivität des hitzebeständigen Lacks mit $\epsilon = 0.91$ abgeschätzt werden. Die Temperaturmessung dient zum einen der indirekten Beobachtung der Wandbenetzung und zum anderen der Validierung der Spray-Wandkühlungsmodellierung, die in Kapitel 4 beschrieben wird.

Für die HWL-Dosierung wird ein Bosch 3-Loch-Injektor (0280158704-01-04-10) mit einem Gesamtspraywinkel $\alpha = 16°$ verwendet. Zusätzlich wird bei ausgewählten Betriebspunkten ein Bosch 3-Loch-Injektor (0280158705-18-05-10) mit einem Gesamt-

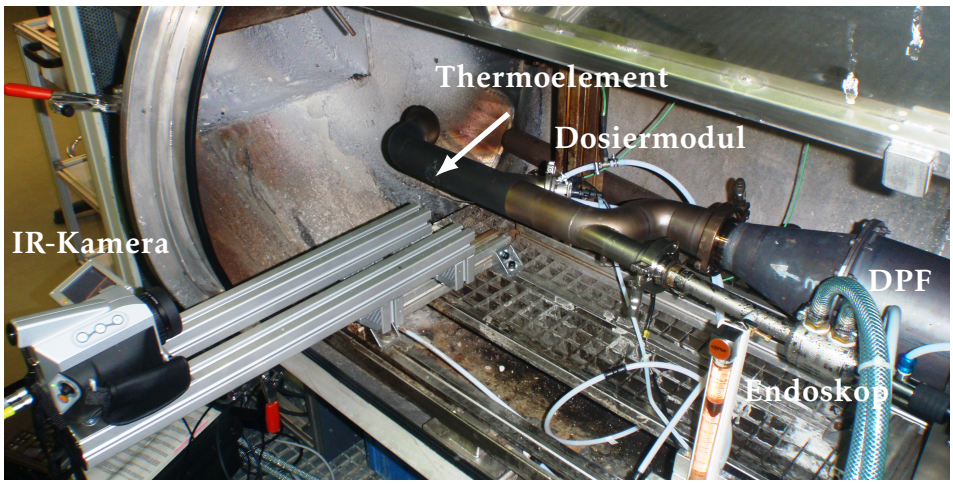
spraywinkel $\alpha = 10°$ untersucht. Der Spraykegelwinkel der Einzelstrahlen β beträgt für den 16°-Injektor 6.6° und für den 10°-Injektor 4.8°. Die Defitionen der Spraywinkel sind in Anhang A aufgeführt. Beide Injektoren besitzen einen Lochkreisdurchmesser von 1.9 mm, worauf die Einspritzlöcher ($D = 0.12$ mm) gleichmäßig verteilt sind. Der Einspritzdruck beträgt jeweils 5 bar, und die theoretische Sprayauftrefffläche beider Injektoren liegt bei Verwendung eines 30°-Dosierflansches komplett im geraden Mittelteil der Abgasanlage. Die Dosierung erfolgt bei DeNOx-Injektoren üblicherweise gepulst. Das heißt, die Dosiermenge wird durch das Tastverhältnis (TV) geregelt, das den prozentualen Zeitanteil des geöffneten Injektors angibt (Gleichung 3.26). Für die Untersuchungen wird eine konstante Einspritzfrequenz von 3.3 Hz verwendet.

$$\dot{m}_{\mathrm{dos}} = \mathrm{TV} \cdot Q_{\mathrm{stat}} \tag{3.26}$$

Die Spraydaten beider Injektoren wurden experimentell mittels Malvern-, Matrix- und Durchflussmessungen bestimmt und sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Die mitt-



(a) Geometrie (alle Maße in Millimeter)



(b) Heißgasprüfstand

Abbildung 3.22: Versuchsaufbau: Heißgasprüfstand Pkw-U-Rohr

Tabelle 3.7: Spraykenndaten

Ventil	p [bar]	α^* [°]	β^* [°]	SMD [µm]	Dv90 [µm]	Q_{stat} $[\frac{mg}{s}]$	v_d $[\frac{m}{s}]$
3-Loch-Injektor	5	10	4.8	173	346	859.6	24
3-Loch-Injektor	5	16	6.6	91	238	878.8	24

* Definition Spraywinkel α und β: siehe Anhang A

leren Tröpfchengeschwindigkeiten basieren auf einer Phasen-Doppler-Anemometrie-Messung (PDA) des gleichen Injektortyps. Abbildung 3.22(b) zeigt den Prüfstandsaufbau inklusive der verwendeten Messtechnik.

3.6.2 Simulationsergebnisse

Basierend auf dem hergeleiteten Reaktionsmechanismus aus Kapitel 3.2, können die Massenanteile der einzelnen Spezies Harnstoff, Biuret, Cyanursäure und Triuret für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen in Abhängigkeit der Auslagerungszeit angegeben werden. Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, sind die Ergebnisse abhängig von der Filmhöhe. Da der Prüfstandsaufbau keine Messung der Filmhöhe, z. B. mittels laserinduzierter Fluoreszenz (LIF), zulässt, muss diese abgeschätzt werden. Grundsätzlich setzt eine Ablagerungsbildung erst nach einer deutlich sichtbaren Benetzung ein. Für die Simulation wird eine Filmhöhe von 173 µm angenommen, die um ein Vielfaches größer ist als die Wandrauigkeit des verwendeten U-Rohrs und dem SMD des 10°-Injektors entspricht.

Zusätzlich werden Aufstaueffekte durch eine vergrößerte Filmhöhe von 750 µm abgebildet. Entsprechend zeigt Abbildung 3.23 die Simulationsergebnisse sowohl für eine Filmhöhe von 173 µm (linke Bildreihe) als auch für eine Filmhöhe von 750 µm (rechte Bildreihe). Außerdem ist in Abbildung 3.23 die erwartete Restmasse in Abhängigkeit von der Temperatur und der Auslagerungszeit für beide Filmhöhen dargestellt.

Aus den berechneten Massenanteilen ist ersichtlich, dass jede Spezies in einem Temperaturbereich die Hauptkomponente darstellt. Mit ansteigender Temperatur sind dies Harnstoff, Biuret, Cyanursäure und Ammelid. Jedoch sinkt mit ansteigender Temperatur auch die vorhandene Gesamtmasse. Hierauf basierend können drei Ablagerungsregime unterschieden werden. Im niedrigen Temperaturbereich ($T < 140\,°C$) erfolgt keine Bildung von Harnstofffolgeprodukten. Hier existiert lediglich kristalliner Harnstoff als Feststoff. Der mittlere Temperaturbereich ($140\,°C < T < 250\,°C$) kann als sehr ablagerungskritisch klassifiziert werden, da hier große Mengen an Biuret und Cyanursäure vorliegen. Dagegen ist bei heißen Temperaturen ($T > 250\,°C$) fast ausschließlich temperaturbeständiges Ammelid vorhanden, wobei die zu erwarteten Ammelidmengen sehr

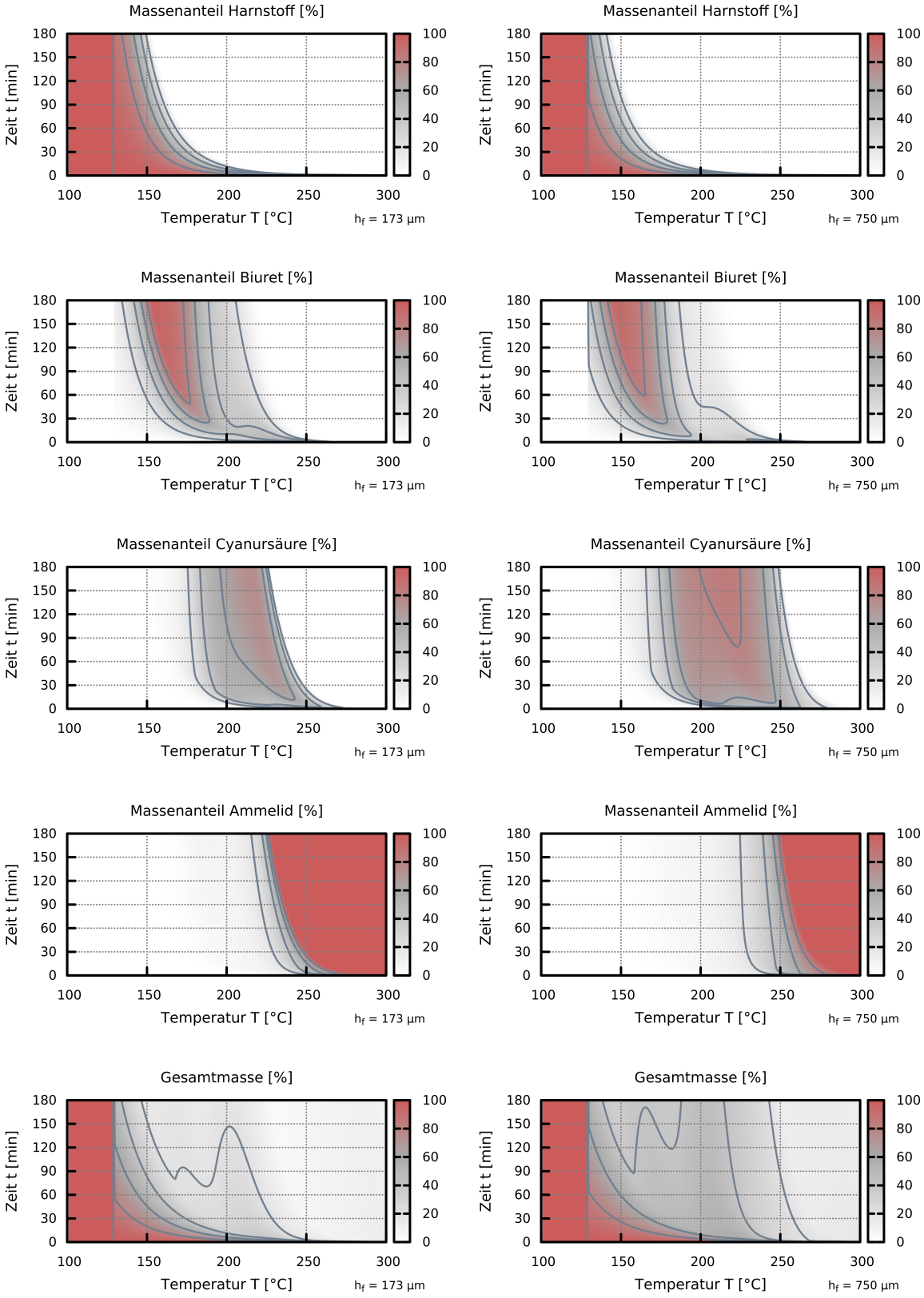


Abbildung 3.23: Berechnete Spezieskonzentrationen: $h_f = 173\,\mu m$, $750\,\mu m$

gering sind. Das heißt, ein solcher Betriebsbereich ist in der Regel nicht kritisch, außer bei einer sehr langen Betriebsdauer.

3.6.3 Versuchsergebnisse

Grundsätzlich orientieren sich die am Heißgasprüfstand gemessenen Betriebspunkte an ablagerungskritischen Betriebspunkten, die bei der Robert Bosch GmbH für verschiedene Pkw-Anwendungen bestimmt wurden (Abbildung 3.24). Allerdings muss hier beachtet werden, dass die angegebenen kritischen Betriebspunkte sowohl von der jeweiligen Abgasanlagenkonfiguration als auch von dem verwendeten Brennverfahren abhängen und daher nicht allgemeingültig sind. Die angegebene Abgastemperatur bei diesen Betriebspunkten entspricht der Temperatur nach dem Dieseloxidationskatalysator (DOC). Bei allen Betriebspunkten erfolgt die Eindosierung über eine Dosierrampe, um die kritische Dosiermenge bestimmen zu können. Das heißt, die Tastfrequenz und damit die Einspritzmenge werden jeweils nach einer bestimmten Zeit erhöht. Die verwendete Dosierrampe kann für den jeweiligen Betriebspunkt der Tabelle 3.8 entnommen werden.

Die Dosiermenge, bei der erstmalig Ablagerungen beobachtet werden können, wird hierbei als kritische Dosiermenge definiert. Es kann davon ausgegangen werden, dass ein dauerhafter Betrieb mit oder oberhalb dieser kritischen Dosiermenge nicht robust darstellbar ist. Die gemessenen kritischen Dosiermengen sind ebenfalls in Tabelle 3.8 aufgeführt.

Tendenziell beginnt die Ablagerungsbildung bei höheren Wandtemperaturen bzw. bei höheren Abgasmassenströmen erst mit erhöhten Dosiermengen. Dagegen bewirkt eine Erhöhung der Spraybeaufschlagungsdichte sowohl eine schnellere Wandabküh-

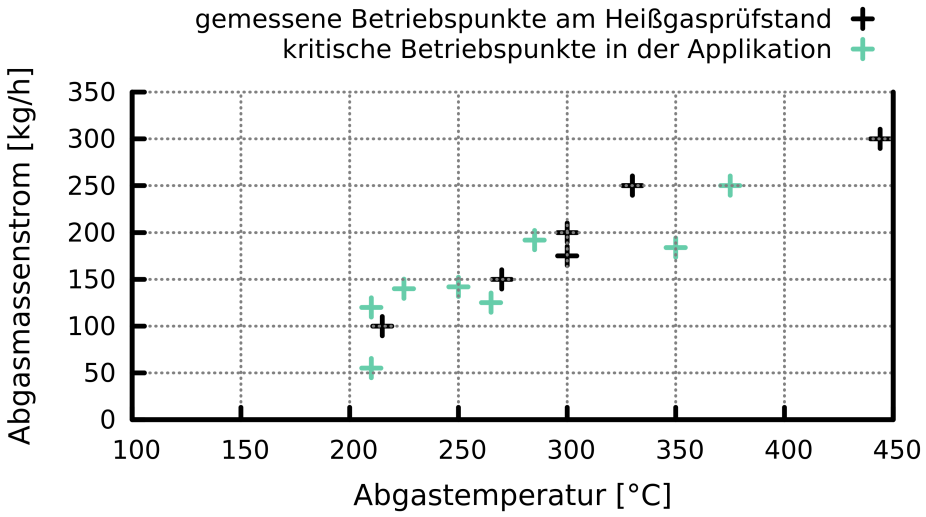


Abbildung 3.24: Betriebspunkte

Tabelle 3.8: Experimentell bestimmte kritische Dosiermengen für unterschiedliche Betriebspunkte. Die Wandtemperatur entspricht der Temperatur des Wandthermoelements bei ausgeschalteter Dosierung

Spraywinkel α	Betriebspunkt		Wandtemperatur	Dosierrampe*		krit. Dosiermenge
[°]	[°C]	$[\frac{kg}{h}]$	[°C]	[% TV]	[s]	$[\frac{mg}{s}]$
16	215	100	133	0.3	600	7.9
16	270	150	187	0.5	600	17.6
16	300	150	210	0.5	600	17.6
16	300	200	227	1.0	600	26.4
10	300	200	223	0.5	600	17.2
16	330	250	250	1.0	600	> 87.9
16	444	300	325	1.0	200	> 219.7

* Tastverhältnis mit jeweiliger Dosierdauer

lung als auch einen früheren Ablagerungsbeginn. Der Einfluss der verschiedenen Variationsparameter wird in Kapitel 5 ausführlich anhand einer Lkw-Applikation untersucht. Darüber hinaus kann ein Clustern der gemessenen Betriebspunkte anhand des beobachteten Ablagerungsbildungsmechanismus erfolgen. Hieraus resultiert eine vergleichbare Einteilung in drei Regimes, wie sie im vorherigen Kapitel 3.6.3 simulativ identifiziert wurde. Stellvertretend wird für jedes Regime ein repräsentativer Betriebspunkt ausgewählt und diskutiert. Für den kalten und heißen Betriebspunkt wurde das 3-Loch-Einspritzventil mit einem Gesamtspraywinkel $\alpha = 16°$ und für den ablagerungskritischen Betriebspunkt das 3-Loch-Einspritzventil mit einem Gesamtspraywinkel $\alpha = 10°$ verwendet.

Kalter Betriebspunkt: 215 °C, 100 kg/h

Wie die Endoskopieaufnahmen in Abbildung 3.25 zeigen, kann bei einem kalten Betriebspunkt lediglich eine flüssige Benetzung der Rohrwand beobachtet werden, die sich im Bereich der Sprayauftreffpunkte milchig einfärbt. Der flüssige Film tritt am Rohrende aus und kristallisiert am Boden der Prüfstandzelle. Bei einer hohen Eindosiermenge können feste Ablagerungen im Bereich des Dosierflansches beobachtet werden. Grundsätzlich deckt sich die HPLC-Analyse (Tabelle 3.9) mit den Erwartungen aus der Simulation (Abbildung 3.23), da bei den vorliegenden niedrigen Wandtemperaturen hauptsächlich Harnstoff und geringe Mengen an Biuret vorhanden sind. Die Probenentnahme erfolgt am Versuchsende und repräsentiert in guter Näherung eine Mischung aus allen vorhandenen Ablagerungen. Die entsprechenden Wandtemperaturmessungen mittels IR-Kamera sind in Abbildung 3.26 dargestellt. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass sowohl der Anschluss des angebrachten Thermoelements als auch dessen Lötstellen in den Wärmebildaufnahmen deutlich als Störstellen erkennbar sind und in diesen Bereichen keine Auswertung erfolgen kann. Neben der

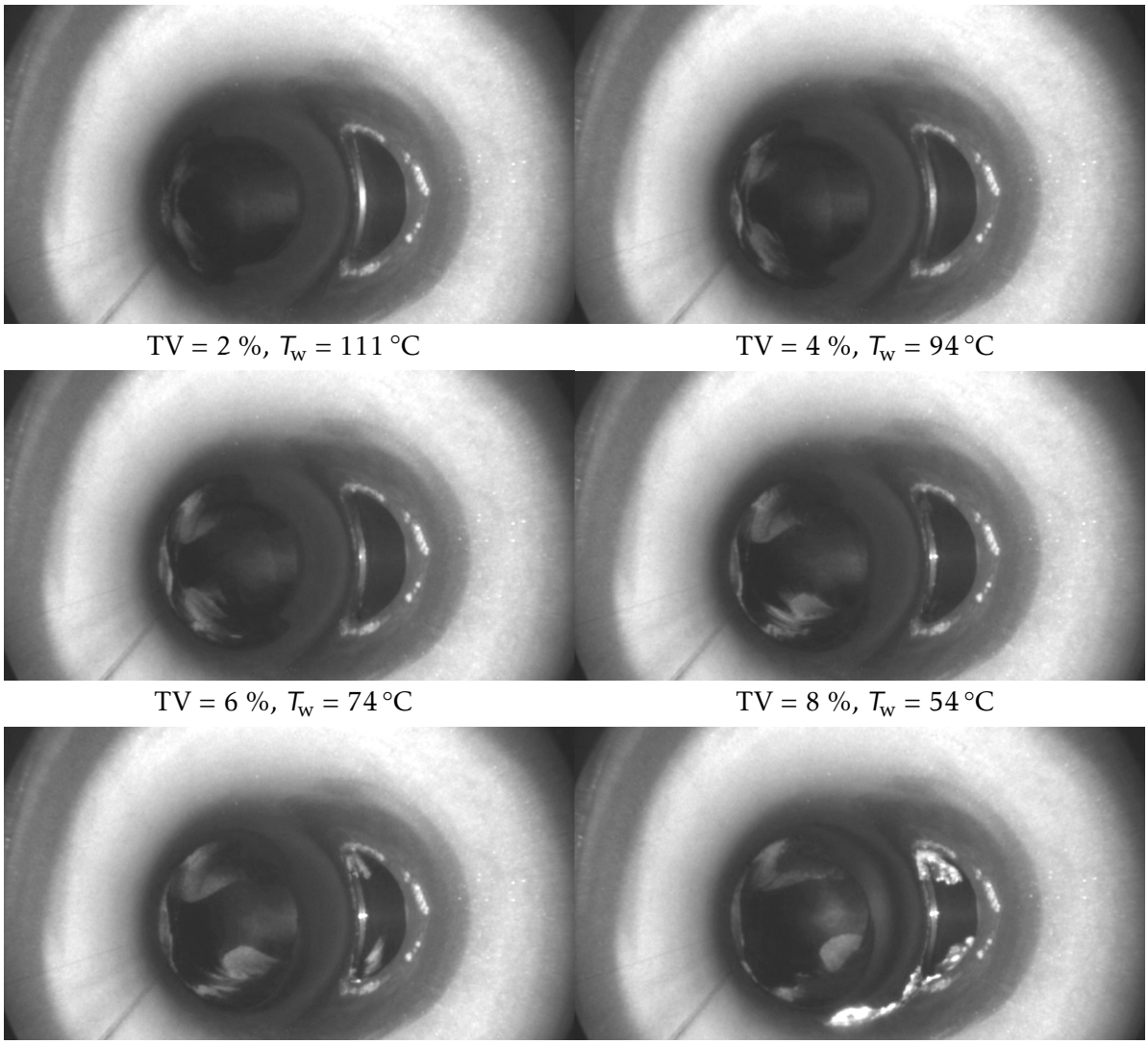


Abbildung 3.25: Ablagerungsbildung: Kalter Betriebspunkt (215 °C, 100 $\frac{kg}{h}$). Aufnahme in Strömungsrichtung, Einspritzflansch rechts und Gravitation nach unten. Wandtemperaturmessung über Thermoelement (T_w) im Auftreffbereich der Spraykeulen

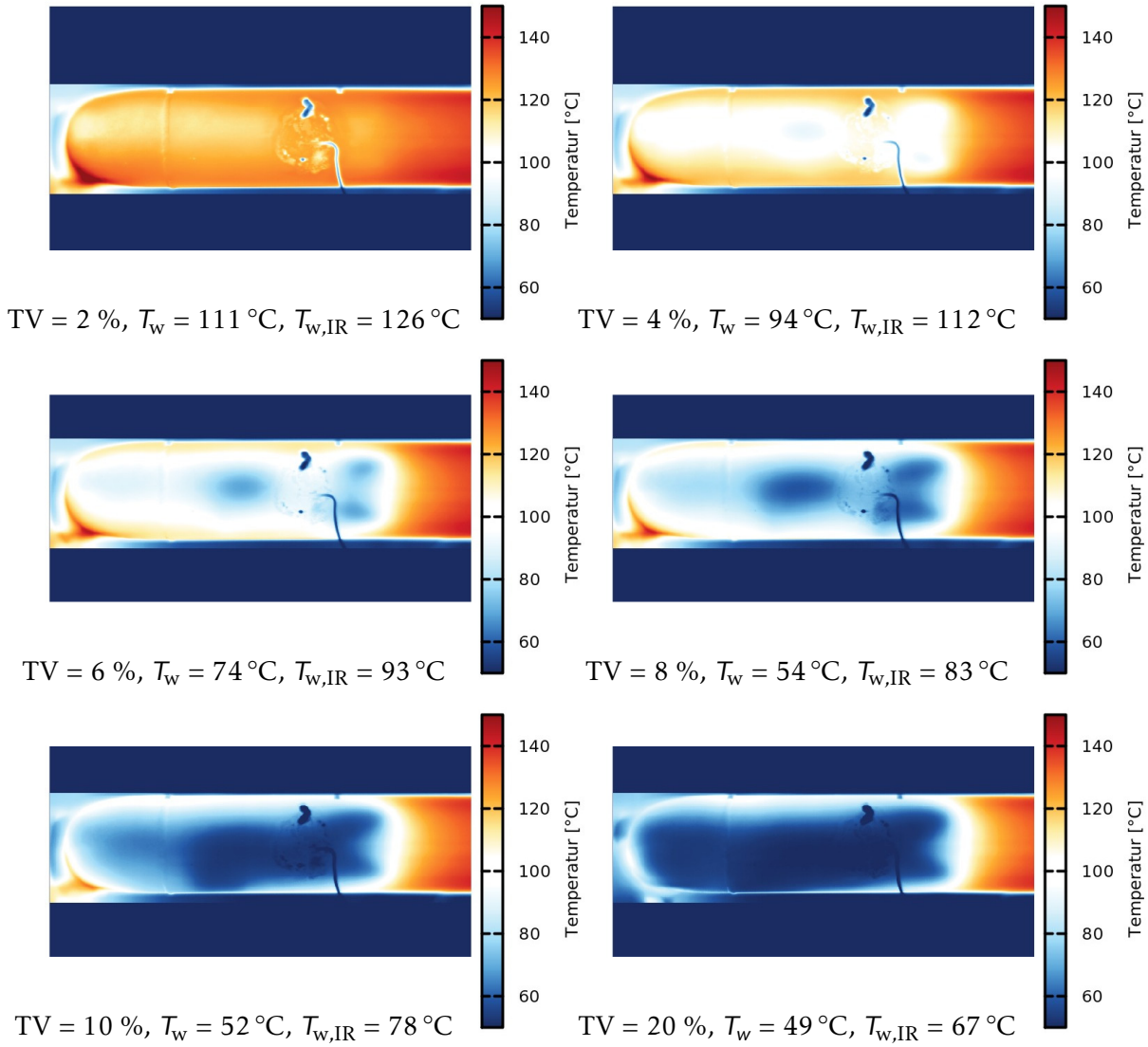


Abbildung 3.26: Wandtemperatur: Kalter Betriebspunkt (215 °C, 100 $\frac{kg}{h}$). Strömungsrichtung von rechts nach links und Gravitation nach unten. Wandtemperaturmessung über Thermoelement (T_w) sowie Auswertung der Wärmebildaufnahme ($T_{w,IR}$) im Auftreffbereich der Spraykeulen

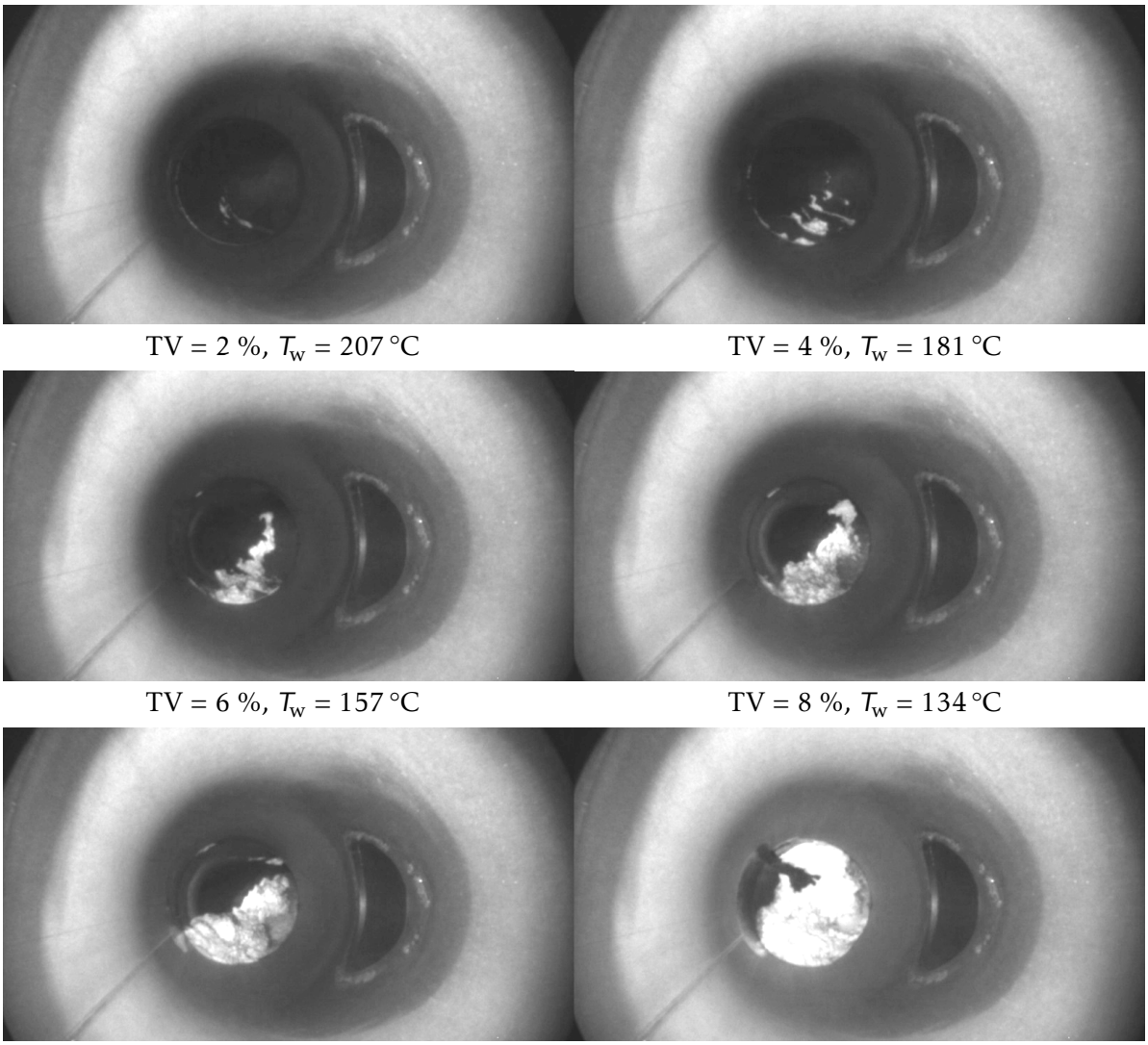
Tabelle 3.9: HPLC Analyse: Kalter Betriebspunkt (215 °C, 100 $\frac{kg}{h}$)

Harnstoff [w.−%]	Biuret [w.−%]	CYA [w.−%]	Triuret [w.−%]	AD [w.−%]	AN [w.−%]	MEL [w.−%]	Summe [%]
94.3	7.3	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	101.8

Gastemperatur, dem Abgasmassenstrom und dem Tastverhältnis ist in den Aufnahmen zusätzlich die mittlere Wandtemperatur $T_{w,IR}$ im Messbereich des Thermoelements außerhalb auftretender Störstellen angegeben. Den ausgewerteten Wandtemperaturen liegt eine geschätzte Emissivität von 0.91 zugrunde. Außerdem ist der Vergleichswert der Temperaturmessung über das Thermoelement (T_w) aufgeführt. Die IR-Aufnahmen zeigen deutlich drei Abkühlungsorte aufgrund auftretender Spray-Wand-Interaktion der drei Spraykeulen. Außerdem ist eine Abkühlung im Bereich des Rohrbogens sichtbar. Diese kann darauf zurückgeführt werden, dass nicht alle Tropfen in der Lage sind, der Strömung in der 90°-Umlenkung zu folgen. Trotz der vernachlässigbaren Bildung von festen Harnstofffolgeprodukten sollte ein solcher Betriebspunkt in einer realen Applikation vermieden werden, da der flüssige Wandfilm direkt in den SCR-Katalysator fließen kann. Dies führt zu einer Funktionsbeeinträchtigung des Katalysators.

Ablagerungskritischer Betriebspunkt: 300 °C, 200 kg/h

Im ablagerungskritischen Betriebsbereich, stellvertretend repräsentiert durch den Betriebspunkt 300 °C, 200 $\frac{kg}{h}$, entstehen signifikante Mengen an festen Ablagerungen. Bei einer entsprechend langen Dosierung können diese zum vollständigen Verstopfen des Rohres führen. In Abbildung 3.27 ist die zeitliche Entwicklung der Ablagerungsbildung dargestellt. Die Ablagerungsbildung beginnt im Rohrbogenbereich und weitet sich mit zunehmender Dosiermenge stromauf in Richtung der Sprayauftreffpunkte aus. Die korrespondierenden Wärmebildaufnahmen, dargestellt in Abbildung 3.28, zeigen zunächst eine signifikante Abkühlung im Bereich des Rohrbogens infolge einer einsetzenden Wandfilmbildung. Die vorherrschenden Wandtemperaturen in den Randgebieten des Wandfilms begünstigen die Bildung von festen Harnstofffolgeprodukten. An den gebildeten Ablagerungen kann sich der existierende Wandfilm aufstauen. Ein solches Aufstauen bewirkt grundsätzlich ein rascheres Wachstum der Ablagerungen, das in Kapitel 5 näher untersucht wird. Die gebildeten Ablagerungen können im kalten Zustand nur mit hohem Kraftaufwand manuell beseitigt werden. Dagegen bewirkt eine Steigerung der Abgastemperatur auf 545 °C bei einem Massenstrom von 130 $\frac{kg}{h}$ ein vollständiges Freibrennen des Abgasrohrs in circa 30 min. Der entsprechende zeitliche Verlauf der Freibrennphase ist in Abbildung 3.29 dargestellt. Die HPLC-Analyse der Ablagerungen (Tabelle 3.10) gibt, analog wie die Simulation, Cyanursäure als Haupt-



TV = 2 %, T_w = 207 °C | TV = 4 %, T_w = 181 °C

TV = 6 %, T_w = 157 °C | TV = 8 %, T_w = 134 °C

TV = 10 %, T_w = 108 °C | TV = 20 %, T_w = 74 °C

Abbildung 3.27: Ablagerungsbildung: Ablagerungskritischer Betriebspunkt (300 °C, 200 $\frac{kg}{h}$). Aufnahme in Strömungsrichtung, Einspritzflansch rechts und Gravitation nach unten. Wandtemperaturmessung über Thermoelement (T_w) im Auftreffbereich der Spraykeulen

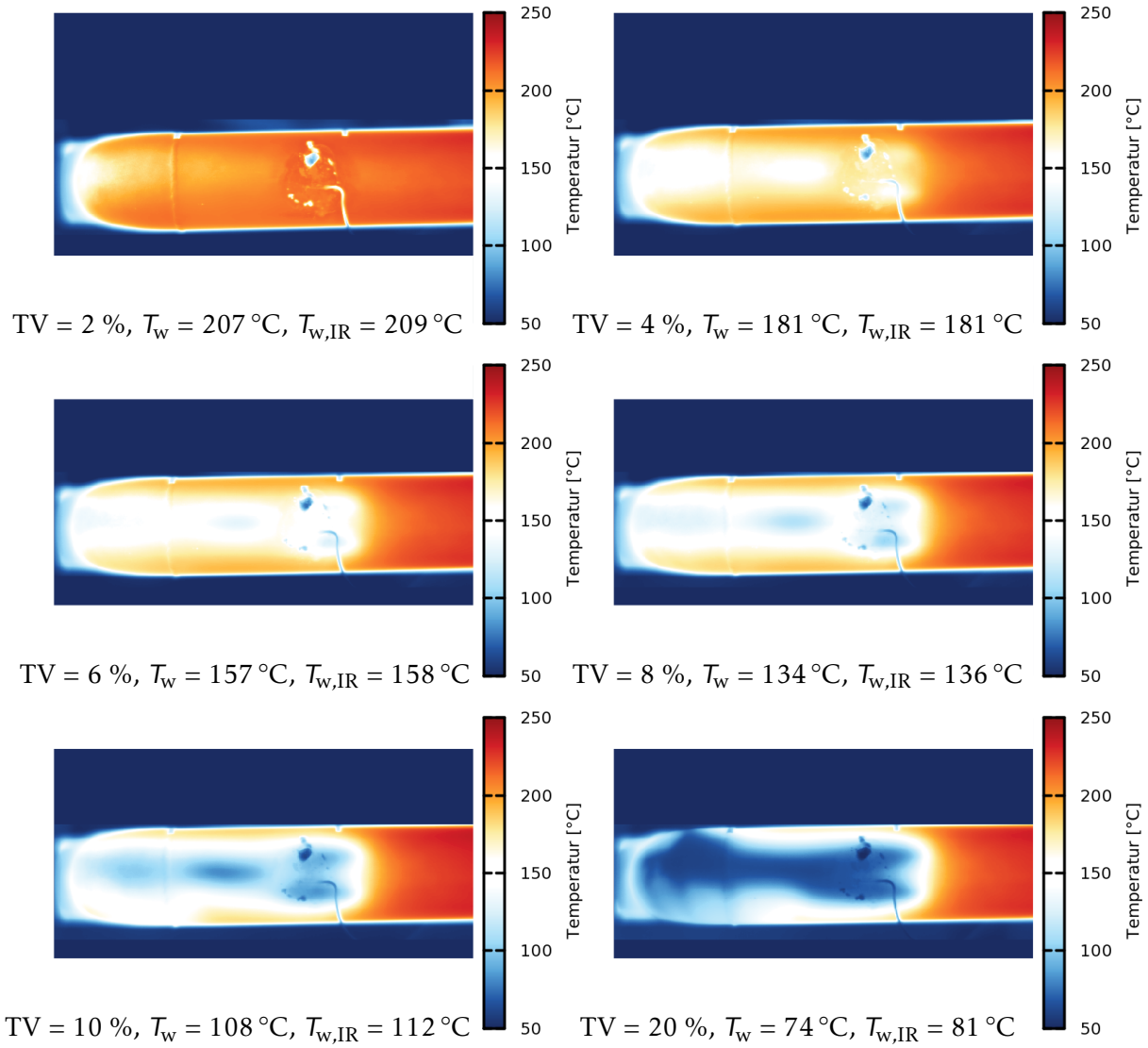
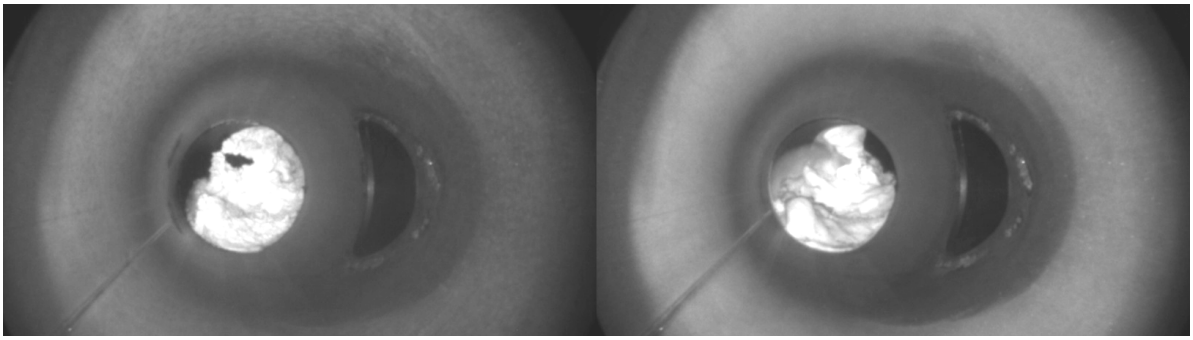
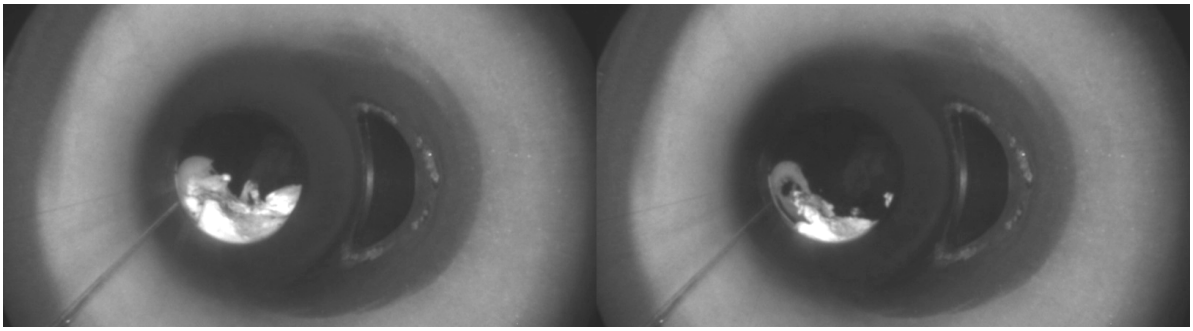


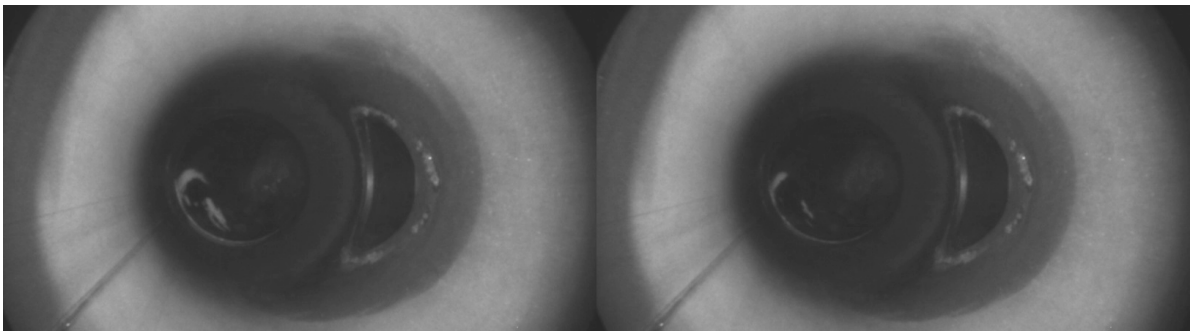
Abbildung 3.28: Wandtemperatur: Ablagerungskritischer Betriebspunkt (300 °C, 200 $\frac{kg}{h}$). Strömungsrichtung von rechts nach links und Gravitation nach unten. Wandtemperaturmessung über Thermoelement (T_w) sowie Auswertung der Wärmebildaufnahme ($T_{w,IR}$) im Auftreffbereich der Spraykeulen



$t = 0\,\text{min},\ T_\text{w} = 215\,°\text{C}$ $t = 10\,\text{min},\ T_\text{w} = 215\,°\text{C}$



$t = 15\,\text{min},\ T_\text{w} = 215\,°\text{C}$ $t = 20\,\text{min},\ T_\text{w} = 215\,°\text{C}$



$t = 25\,\text{min},\ T_\text{w} = 215\,°\text{C}$ $t = 30\,\text{min},\ T_\text{w} = 215\,°\text{C}$

Abbildung 3.29: Freibrennen des ablagerungskritischer Betriebspunkt bei einer Abgastemperatur von 545 °C und einem Abgasmassenstrom von 130 $\frac{\text{kg}}{\text{h}}$. Aufnahme in Strömungsrichtung, Einspritzflansch rechts und Gravitation nach unten. Wandtemperaturmessung über Thermoelement (T_w)

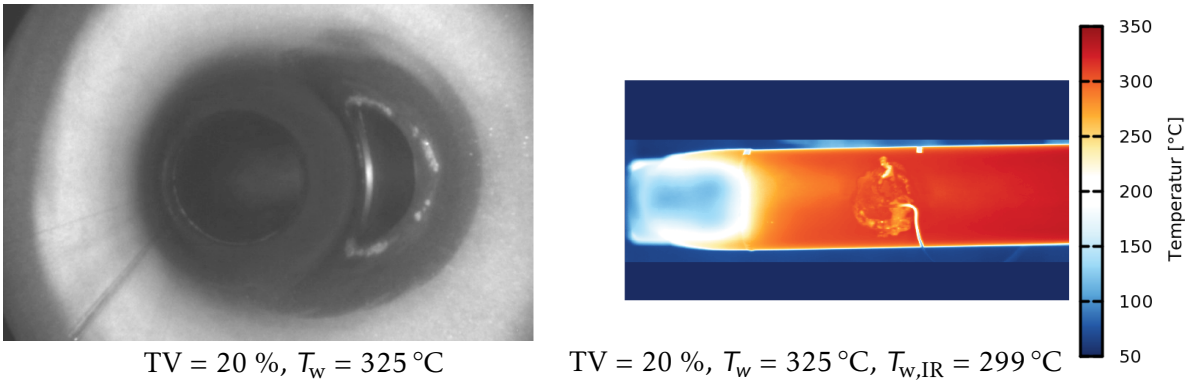
Tabelle 3.10: HPLC-Analyse: Ablagerungskritischer Betriebspunkt (300 °C, 200 $\frac{kg}{h}$)

Harnstoff [w.−%]	Biuret [w.−%]	CYA [w.−%]	Triuret [w.−%]	AD [w.−%]	AN [w.−%]	MEL [w.−%]	Summe [%]
0.8	0.5	80.3	0.0	18.2	3.0	0.1	102.9

ablagerungskomponente an. Darüber hinaus kann noch Ammelid in signifikanten Mengen nachgewiesen werden. Dies deckt sich ebenfalls mit den Simulationsergebnissen in Abbildung 3.23. Bei einer vorherrschenden Wandtemperatur von circa 220 °C ist nach den Simulationsergebnissen Cyanursäure als Hauptablagerungskomponente zu erwarten. Des Weiteren werden in der Simulation noch geringere Anteile von Ammelid berechnet.

Heißer Betriebspunkt: 440 °C, 300 kg/h

Bei hohen Abgastemperaturen und -massenströmen kann keine Ablagerungsbildung beobachtet werden, wie Abbildung 3.30 zeigt. Zwar werden bei einer hohen Eindosiermenge niedrige Wandtemperaturen im Auftreffbereich des Sprays gemessen, und dementsprechend findet auch eine Wandbenetzung statt, jedoch sind die Temperaturen in den Randgebieten des Films zu hoch, damit sich dort feste Ablagerungen in größeren Mengen bilden können. Im Gegensatz zu den vorherigen Betriebspunkten liegen die Auftreffpunkte der Spraykeulen wegen der höheren Strömungsgeschwindigkeit und der damit verbundenen stärkeren Verwehung der Spraykeulen vollständig im Bereich des Rohrbogens (siehe Kapitel 4.3.1). Daher ist auf den entsprechenden IR-Aufnahmen nur eine Abkühlung im Bereich des Rohrbogens sichtbar. Eine vernachlässigbare Ablagerungsbildung wird durch die Simulationsergebnisse bestätigt, da für eine Wandtemperatur von circa 320 °C nur eine sehr geringe Gesamtablagerungsmenge vorhergesagt wird.



TV = 20 %, T_w = 325 °C

TV = 20 %, T_w = 325 °C, $T_{w,IR}$ = 299 °C

Abbildung 3.30: Ablagerungsbildung und Wandtemperaturen: heißer Betriebspunkt (440 °C, 300 $\frac{kg}{h}$)

3.7 Zusammenfassung und Diskussion

Der hergeleitete Reaktionsmechanismus (Abbildung 3.10) ist in der Lage, die thermische Zersetzung von Harnstoff und dessen wichtigste feste Folgeprodukte Biuret, Triuret, Cyanursäure und Ammelid abzubilden. Des Weiteren ist es möglich, sowohl die freigesetzten gasförmigen Reaktionsprodukte als auch die Konzentrationen der festen und flüssigen Spezies während der thermischen Zersetzung zu bestimmen. Die experimentellen Resultate, inklusive der gemessenen Spezieskonzentrationen, werden von der numerischen Simulation gut getroffen. Vorhandene Abweichungen, insbesondere bei niedrigen isothermen Auslagerungstemperaturen (150 °C), können auf die Nichtberücksichtigung der Gasphasenkonzentrationen zurückgeführt werden.

Aus der Nichtberücksichtigung der Gasphasenkonzentrationen resultieren folgende Modellannahmen:

- Die Harnstoffthermolyse wird als nicht-reversible Reaktion betrachtet.
- Die Isocyansäurekonzentration in der Gasphase ist vernachlässigbar, da ein rascher Abtransport der Reaktionsprodukte gewährleistet wird.
- Die Trimerisierung der Isocyansäure wird nicht berücksichtigt.

Diese Annahmen sind vertretbar, da ein Abtransport der Reaktionsprodukte während eines realen Motorbetriebs aufgrund des verhältnismäßig hohen Abgasmassenstroms stets gewährleistet ist.

Ein katalytischer Einfluss des Abgases bzw. ein Einfluss des Wasseranteils im Abgas auf das Zersetzungsverhalten kann nicht festgestellt werden. Die verwendete Reaktionskinetik wurde anhand einer Vielzahl von unterschiedlichen Temperaturprofilen validiert und ist in der Lage, den Einfluss von unterschiedlichen Heizraten vorherzusagen.

Des Weiteren ist der Reaktionsmechanismus aufgrund der Modellierung der Isocyansäureverdampfung in der Lage, Änderungen in der Tiegelgeometrie bzw. der Einwaagemenge abzubilden. Grundsätzlich verstoßen zu hohe Einwaagemengen gegen die Annahme eines homogenen Rührkessels, da z. B. die Probentemperatur inhomogen ist oder die Wärmekapazität der Probe zu einer Abweichung der Probentemperatur von der Regeltemperatur führt. Jedoch kann das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen als der relevante Parameter bezüglich der Bildung von Cyanursäure identifiziert und entsprechend von der Simulation abgebildet werden. Ein katalytischer Einfluss des Tiegelmaterials kann für den untersuchten Stahltiegel nicht beobachtet werden.

Anhand einer Ablagerungsuntersuchung an einer generischen Pkw-Abgasanlage können die Übertragbarkeit des Reaktionsschemas auf eine reale Anwendung bestätigt

sowie drei Regime identifiziert werden. Bei kalten Bedingungen existiert lediglich kristalliner Harnstoff als Feststoff, da in einem solchen Temperaturbereich keine Harnstoffolgeprodukte gebildet werden. Der ablagerungskritische Bereich zeichnet sich durch die Bildung von signifikanten Mengen an Biuret, Cyanursäure und Ammelid aus. Unter sehr heißen Betriebsbedingungen werden nur noch vernachlässigbare Gesamtmengen an Ammelid gebildet, die erst bei einem entsprechend langen stationären Betrieb zu Problemen führen können.

Für detailliertere Untersuchungen wurde der Reaktionsmechanismus erfolgreich in das 3D-Strömungsberechnungsprogramm AVL Fire integriert. Dies ermöglicht die Berücksichtigung der Isocyansäurekonzentration in der Gasphase und deren Einfluss auf die Cyanursäurebildung.

4 Spray-Wandkühlung

Sowohl die Harnstoffchemie als auch die hydrodynamischen Effekte bei der Spray-Wand-Interaktion hängen maßgeblich von der Wandtemperatur ab. Jedoch sind die vorherrschenden lokalen Wandtemperaturen abhängig von verschiedenen physikalischen und chemischen Phänomenen (Abbildung 4.1). Für die Evaluierung der Wandtemperaturen müssen die HWL-Einspritzung, das Spray, die Spray-Wand-Interaktion, die thermischen Vorgänge in der Wand, der Wandfilm sowie das turbulente Strömungsfeld berücksichtigt werden.

Die maßgebliche Herausforderung in der Simulation ist hierbei die Auflösung der unterschiedlichen Zeitskalen für den Einspritzvorgang (Millisekundenbereich) und für die Wandabkühlung (mehrere Minuten). Dies setzt ein grundlegendes Verständnis der relevanten physikalischen und numerischen Einflussparameter voraus, um mögliche Vereinfachungen in den verwendeten Modellansätzen zu bewerten und deren Grenzen zu identifizieren.

Zur Beschreibung der physikalischen und chemischen Phänomene bei der HWL-Dosierung wird in dieser Arbeit das kommerzielle Strömungsberechnungsprogramm AVL FIRE eingesetzt. AVL FIRE basiert auf einem Finite-Volumenverfahren zur Lösung der strömungsmechanischen Bilanzgleichungen (AVL List GmbH (2013)). Für die Berechnung des Sprays, des Wandfilms und der thermischen Beschreibung der Wand

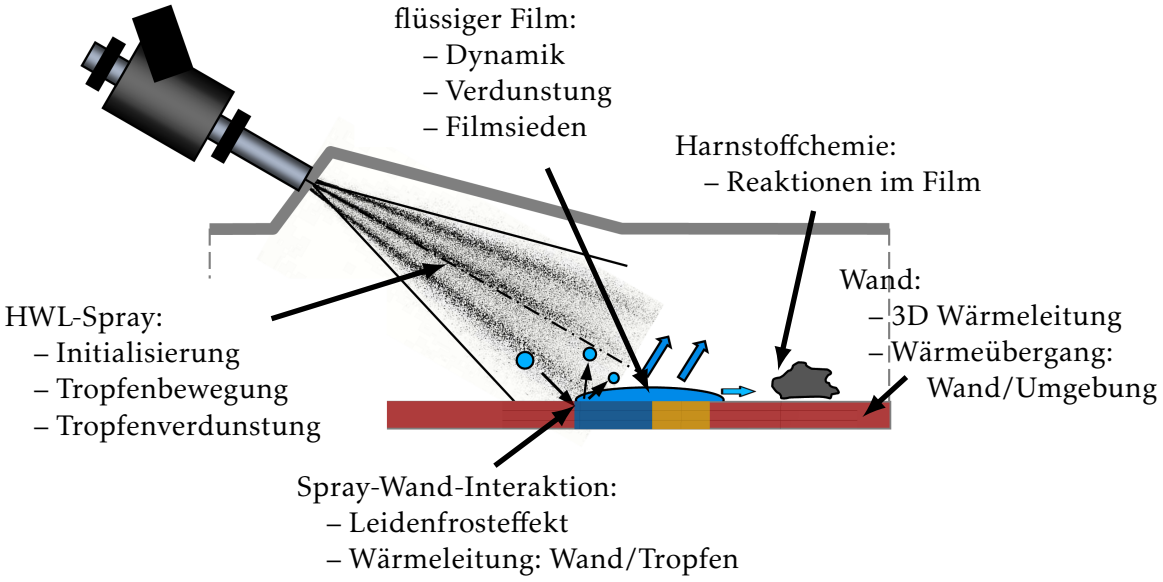


Abbildung 4.1: Physikalische und chemische Phänomene bei der HWL-Dosierung

stehen separate Module zur Verfügung. Für die Modellierung der Gasphase werden die Reynolds-gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen verwendet (Ferziger und Peric (2007)), wobei das Gleichungssystem mit dem k-ζ-f-Turbulenzmodell (Durbin (1991)) geschlossen wird. Die Sprayberechnung erfolgt mit einem für technische Sprays üblichen Lagrange-Ansatz (AVL List GmbH (2013)) nach der Discrete-Droplet-Method (DDM) von Dukowicz (1980). Sowohl die Sprayausbreitung als auch die Sprayverdampfung sind für den Einsatz von HWL validiert (Birkhold (2007)) und werden standardmäßig in der Entwicklung von DeNOx-Systemen eingesetzt.

Die verwendeten Modellierungen des flüssigen Films und der Rohrwand werden im folgenden Kapitel näher erläutert. Hierauf basierend wird ein Berechnungsansatz für die Spray-Wandkühlung hergeleitet und anhand von experimentellen Prüfstandsergebnissen sowohl validiert als auch diskutiert.

4.1 Modellierung des flüssigen Films

In AVL FIRE werden die Gasphase und der flüssige Film als zwei separate Phasen betrachtet, die miteinander gekoppelt sind. Hierbei wird von einem im Vergleich zur Gasphase sehr dünnen Wandfilm ausgegangen. Somit ist keine Anpassung des Rechengitters auf die Filmoberfläche nötig. Die wellige Filmoberfläche wird mittels einer der Filmhöhe überlagerten Rauigkeit beschrieben. Die Filmoberfläche wird als wandparallel angesehen, und die Krümmung aufgrund der Oberflächenspannung wird vernachlässigt. Die aufgeführten Modelleinschränkungen ermöglichen eine Beschreibung des Films mittels einer zweidimensionalen Finite-Volumenmethode. Die für die Filmentstehung und -bewegung relevanten physikalischen Phänomene wie Wandscherung, Gravitation, Druckkräfte, Filmverdampfung, Wärmeübertragung zwischen Film und Gasphase bzw. Wand, Tropfen-Wand-Interaktion sowie Filmentrainment werden durch entsprechende Modelle berücksichtigt (AVL List GmbH (2013)).

4.1.1 Bilanzgleichungen

Auf Grundlage der physikalischen Prinzipien der Massen-, der Impuls- und der Energieerhaltung können die grundlegenden Bilanzgleichungen für den zweidimensionalen Wandfilm formuliert werden.

Kontinuität:
Die Beschreibung der Filmbewegung basiert auf der Kontinuitätsgleichung für die Erhaltung der Filmdicke:

$$\frac{\partial h_\mathrm{f}}{\partial t} + \frac{\partial (h_\mathrm{f}\, u_{\mathrm{f},1})}{\partial x_1} + \frac{\partial (h_\mathrm{f}\, u_{\mathrm{f},2})}{\partial x_2} = \frac{S_\mathrm{m}}{\rho_\mathrm{f}\, A_\mathrm{cell}}\,. \tag{4.1}$$

S_m repräsentiert den Quellterm für die Masse, z. B. durch Tropfenablagerung. Die Filmgeschwindigkeiten $u_{f,1}$ und $u_{f,2}$ können mithilfe der Impulsgleichung gelöst werden.

Impuls:
Die Impulsgleichung für den Film in differentieller Form kann formuliert werden zu:

$$\frac{\partial \vec{M}_f}{\partial t} + \frac{\partial(\vec{M}_f\, u_{f,1})}{\partial x_1} + \frac{\partial(\vec{M}_f\, u_{f,2})}{\partial x_2} = \frac{\partial(p\, h_f)}{\partial x_1} + \frac{\partial(p\, h_f)}{\partial x_2} + \vec{\Gamma} + m\vec{g}_{\parallel} + \dot{\vec{M}}_{imp} - \dot{\vec{M}}_{vap} - \dot{\vec{M}}_{entr}\,. \quad (4.2)$$

Hier repräsentiert der Term $\frac{\partial(p\, h_f)}{\partial x_1} + \frac{\partial(p\, h_f)}{\partial x_2}$ den Druckgradienten, $\vec{\Gamma}$ berücksichtigt auftretende Scherspannungen, $m\vec{g}_{\parallel}$ trägt der tangentialen Gravitationskraft Rechnung und $\dot{\vec{M}}_{imp}$, $\dot{\vec{M}}_{vap}$ sowie $\dot{\vec{M}}_{entr}$ sind die Quellterme für Tropfenaufprall, Verdampfung und Entrainment. Für eine detailliertere Beschreibung der einzelnen Terme sowie deren Diskretisierung und Implementierung wird auf Bretta (2005) verwiesen.

Spezies:
Die Speziesbilanz des Films für N Spezies lautet:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} + \frac{\partial(Y_i\, u_{f,1})}{\partial x_1} + \frac{\partial(Y_i\, u_{f,2})}{\partial x_2} = \frac{1}{\rho_f\, V_{cell}}(Y_{i,d}\, \dot{m}_{dep} + \dot{n}_i\, M_i)\,, \quad (4.3)$$

mit den Quelltermen für die Deposition von Tropfen $Y_{i,d}\, \dot{m}_{dep}$ und den stattfindenden chemischen Reaktionen $\dot{n}_i\, M_i$. Für einen quasi-stationären Film kann der diffusive Stofftransport über die Zellgrenzen aufgrund des geringen Anteils am Gesamtmassenstrom ($< 1\%$) vernachlässigt werden. Zur Minimierung des numerischen Fehlers wird die Speziesbilanz für die N-te Spezies nicht explizit gelöst, sondern unter Einhaltung der Nebenbedingung bestimmt:

$$\sum_{i=1}^{N} Y_i = 1\,. \quad (4.4)$$

Energie:
Für die Enthalpiebilanz des Films gilt:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial(h\, u_{f,1})}{\partial x_1} + \frac{\partial(h\, u_{f,2})}{\partial x_2} = \frac{1}{\rho_f\, V_{cell}}\,(\dot{Q}_{w-f} + \dot{Q}_{g-f} + \dot{Q}_{vap} + \dot{Q}_{chem} + \dot{Q}_{imp})\,, \quad (4.5)$$

mit den entsprechenden Quelltermen für:

- Wärmeübergang zwischen Wand und Film ($\dot{Q}_{w-f}$)

- Wärmeübergang zwischen Gasphase und Film ($\dot{Q}_{\mathrm{g-f}}$)
- Enthalpie durch latente Wärme aufgrund von Filmverdampfung ($\dot{Q}_{\mathrm{vap}}$)
- Enthalpie durch chemische Reaktionen im Film ($\dot{Q}_{\mathrm{chem}}$)
- Enthalpie durch Tropfenablagerung bzw. Tropfenherausreißen ($\dot{Q}_{\mathrm{imp}}$)

Die Lösung der Bilanzgleichungen erfolgt mithilfe eines expliziten Eulerverfahrens sowie eines Upwind-Verfahrens für die Flussterme. Die notwendige Courant-Friedrichs-Lewy-Bedingung (siehe Courant et al. (1928), Gleichung 4.6) wird durch eine Anpassung des Wandfilmzeitschritts (subcycling) sichergestellt (AVL List GmbH (2013)).

$$\mathrm{CFL} = \frac{\bar{u}_{\mathrm{f}}\,\Delta t}{\Delta x} < 1 \tag{4.6}$$

4.1.2 Wandfilmverdampfung

Um die Benetzungsdauer des Wandfilms beschreiben zu können, muss die Wandfilmverdampfung sowohl von Wasser als auch von Harnstoff modelliert werden.

Wasser
Die Verdunstung von Wasser kann für geringe Reynoldszahlen nach dem Fickschen Gesetz für die Diffusion beschrieben werden zu (Yan und Lin (1990)):

$$\dot{m}''_{\mathrm{vap}} = \left[\frac{\rho_{\mathrm{v}}\,\Gamma}{1-c^{\mathrm{S}}}\right]\frac{\partial c}{\partial y}\,. \tag{4.7}$$

Somit ist die Verdunstungsrate abhängig von der treibenden Kraft, dem Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c}{\partial y}$, den temperaturabhängigen Größen c^{S}, der Dampfkonzentration an der Phasengrenze sowie Γ, dem Diffusionskoeffizienten. Die Dampfkonzentration an der Phasengrenze c^{S} kann, unter Annahme von Gleichgewicht an der Grenzfläche, bestimmt werden zu:

$$c^{\mathrm{S}} = \frac{M_{\mathrm{v}} + M_{\mathrm{g}}}{M_{\mathrm{g}}\,(p - p_{\mathrm{vap}}) + M_{\mathrm{v}}\,p_{\mathrm{vap}}}\,, \tag{4.8}$$

wobei M die molare Masse des Gases bzw. der Dampfphase ist. Des Weiteren wird der Druck p ebenso berücksichtigt wie der Dampfdruck p_{vap}. Der Diffusionskoeffizient $\Gamma = \Gamma_{12} + \Gamma_{\mathrm{t}}$ kann entweder durch Messungen bestimmt werden oder mittels der Approximation nach Kleiber und Joh (2006):

$$\Gamma_{12} = \frac{T^{1.75}\sqrt{\frac{M_{\mathrm{v}}+M_g}{M_{\mathrm{v}}\,M_{\mathrm{g}}}}}{p\,[(\sum v_{\mathrm{v}})^{1/3} + (\sum v_{\mathrm{g}})^{1/3}]^2}\;1.011\cdot 10^{-3}\,, \tag{4.9}$$

mit dem turbulenten Diffusionskoeffizienten Γ_t nach Gleichung 4.10.

$$\Gamma_t = \frac{\nu_t}{Sc_t} \tag{4.10}$$

Hier gibt ν_t die turbulente Viskosität wieder, und Sc_t ist die turbulente Schmidtzahl, für die ein konstanter Wert von $Sc_t = 0.9$ angenommen wird. Für höhere Reynoldszahlen wird die Verdunstungsrate mit diesem Ansatz unterschätzt (AVL List GmbH (2013)), da hier der Einfluss durch Konvektion berücksichtigt werden muss. Hierzu wird der Ansatz von Sill (1982) und Himmelsbach (1992) verwendet, der auf der Analogie zwischen Impulsaustausch und Stofftransport basiert:

$$\dot{m}'' = \rho_v \, u_{g,\parallel} \, St_m \, \frac{c - c^S}{1 - c^S} \, . \tag{4.11}$$

Neben der wandparallelen Gasgeschwindigkeit $u_{g,\parallel}$ und der Dampfdichte ρ_v geht die dimensionslose Stantonzahl in die Berechnung ein:

$$St_m = \frac{\eta \, c_f}{Sc_t \, (1 + P_m \, \sqrt{\eta \, c_f})} \, , \tag{4.12}$$

mit dem Schubspannungskoeffizienten c_f

$$c_f = \frac{\tau_w}{\rho \, u_{g,\parallel}^2} = \frac{1}{(u^+)^2} \tag{4.13}$$

und den Korrekturfaktoren η sowie P_m. Nach dem logarithmischen Wandgesetz gilt:

$$u^+ = \frac{1}{\kappa} \ln(y^+) + C^+. \tag{4.14}$$

Für technisch glatte Oberfläche wird $C^+ = \text{const} = 5.2$ angenommen. Dagegen kann C^+ für wellige Filmoberflächen als Funkion der Filmrauigkeit definiert werden (Sattelmayer (1985)). Re_{ks} gibt hier den Einfluss der Filmrauigkeit wieder:

$$Re_{ks} = \frac{k_s \, u_\tau}{\nu} \, . \tag{4.15}$$

Mit der äquivalenten Sandkornrauigkeit von:

$$k_s = 2 \cdot h_f \, \psi \, \tau_w \, . \tag{4.16}$$

Die Berechnung des Schubspannungskoeffizienten c_f basiert auf der Analogie zwischen Stoff- und Impulsaustausch. Da die Zunahme des Stoffaustausches jedoch aufgrund der welligen Filmoberfläche limitiert ist, muss der Schubspannungskoeffizient c_f um den

Faktor η korrigiert werden (Eckhause und Reitz (1995)):

$$\eta = \log\left(\frac{Sc^{0.33}}{Re_{ks}^{0.243}}\right) - 0.32 \cdot 10^{-3}\, Re_{ks} \cdot \log\left(Sc\right) + 1.225\,. \tag{4.17}$$

Für den Wirkfaktor ψ wird die Korrelation nach Rosskamp (1998) verwendet. Durch den Korrekturfaktor P_m wird der Einfluss der laminaren Unterschicht auf den Stofftransport berücksichtigt (Jayatilleke (1966)).

$$P_m = 9.0 \cdot \left(\frac{Sc}{Sc_t} - 1\right)\left[\frac{Sc_t}{Sc}\right]^{0.25} \tag{4.18}$$

Für die turbulente Schmidtzahl gilt $Sc_t = 0.9$. Die effektive Verdunstungsrate bestimmt sich aus dem Maximum der beiden vorgestellten Verdampfungsansätze, die auf dem Fickschen Gesetz für die Diffusion und der Analogie zwischen Impulsaustausch und Stofftransport nach Sill (1982) und Himmelsbach (1992) basieren.

Harnstoff

Für die Harnstoffverdampfung ist in AVL FIRE standardmäßig ein Kinetikansatz implementiert (AVL List GmbH (2013)):

$$\dot{m}''_{\mathrm{vap}} = A_1\, \mathrm{e}^{-\frac{A_2}{TR}}\,. \tag{4.19}$$

Zur Anpassung des Kinetikansatzes stehen zwei Fitparameter A_1 und A_2 zur Verfügung, die am Heißgasprüfstand parametrisiert werden. Hierzu wird eine 2 mm dicke Edelstahlplatte (X3Cr3333) mittig in einem optisch zugänglichen Rechteckglaskanal (94 mm x 94 mm) positioniert. Der Versuchsaufbau ist identisch zu den Abkühlungsexperimenten von Birkhold (2007). Während des Prüfstandbetriebs wird die Platte gleichmäßig auf der Ober- und Unterseite mit heißem Gas überströmt. Die Benetzungsdauer kann mithilfe einer Kamera als die Zeit bestimmt werden, ab der optisch kein Wandfilm mehr sichtbar ist. Die AdBlue-Einspritzmenge m_{dos} variiert zwischen 8.75 mg und 35 mg bei Gastemperaturen von 160 °C ($\dot{m}_{\mathrm{g}} = 640\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$), 190 °C ($\dot{m}_{\mathrm{g}} = 600\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$), 220 °C ($\dot{m}_{\mathrm{g}} = 562\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$) und 250 °C ($\dot{m}_{\mathrm{g}} = 530\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$). Es wird ein Bosch 3-Loch-Einspritzventil verwendet mit einem statischen Durchfluss von $3.15\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$ AdBlue bei 5 bar. Der Düsendurchmesser beträgt 0.125 mm, wobei die Einspritzlöcher gleichmäßig verteilt sind (Lochkreisdurchmesser: 2.1 mm). Der Sprayhöhenwinkel γ ist 13° mit einem Einzelstrahlwinkel $\beta = 14°$ und einem resultierenden Gesamtspraywinkel $\alpha = 27°$. Die initiale Tröpfchengeschwindigkeit v_{D} beträgt $24\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$ bei einem mittleren SMD von 92 µm und einem Dv90 von 228 µm. Der Massenstrom wird je nach Gastemperatur entsprechend gewählt, sodass sich eine konstante Strömungsgeschwindigkeit von circa $v_{\mathrm{g}} = 20\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$ einstellt. Die Harnstoffverdampfung wird über einen Exponentialansatz approximiert. Die

Fitparameter werden hierzu manuell zu $A_1 = 3.0\,\mathrm{kg/(s\,m^2)}$ und $A_2 = 3.0 \times 10^4\,\mathrm{J/mol}$ bestimmt. Hierbei ist zu beachten, dass für eine geänderte Parametrisierung des Verdampfungsmodells die jeweilige abgelagerte Tropfenmasse neu berechnet werden muss. Wie in Abbildung 4.2 dargestellt, liegen die Benetzungsdauern in der Simulation in der Größenordnung der Messwerte. Jedoch gilt die Parametrisierung streng genommen nur für eine konstante Gasgeschwindigkeit von circa $20\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$, da der Einfluss der Konvektion bei einer Modellierung über einen Kinetikansatz in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wird. Der Vergleich der gemessenen Verdampfungszeiten mit der isothermen Zersetzung von Harnstoff unter TG-Bedingungen (Kapitel 3.4) zeigt, dass bei den vorliegenden kurzen Zeitskalen für die Harnstoffverdampfung die reine Zersetzung von Harnstoff eine untergeordnete Rolle spielt.

4.2 Berechnungsansätze für die Spray-Wandkühlung

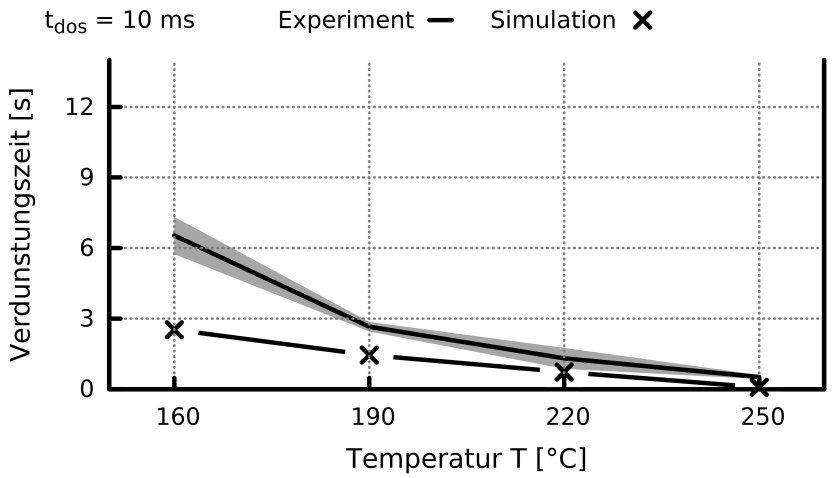
4.2.1 Spray-Wand-Interaktion

Je nach Tropfen-, Wand- und Flüssigkeitseigenschaften können beim Tropfen-Wand-Kontakt unterschiedliche physikalische Phänomene (Regime) auftreten.

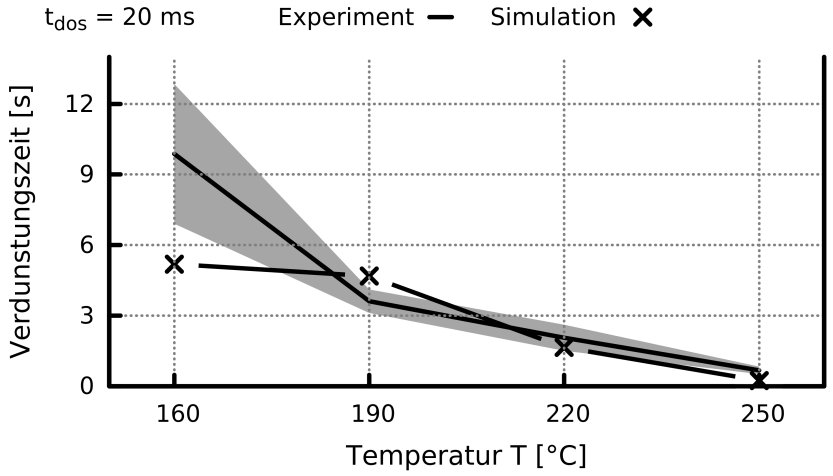
- Deposition: vollständige Adhäsion der auftreffenden Tropfen an der Wand, verbunden mit einer Filmbildung
- Splash: hoher Tropfenimpuls bewirkt Zerfall in kleinere Sekundärtropfen
- Rebound: Reflektion auftreffender Tropfen an der Wand aufgrund des Leidenfrosteffekts
- Breakup: thermisch induzierter Tropfenzerfall

Darüber hinaus können verschiedene Mischregime auftreten. Eine ausführliche Beschreibung der unterschiedlichen Regime ist u. a. bei Bai und Gosman (1996) zu finden. Birkhold (2007) modifizierte das für die ottomotorische Direkteinspritzung entwickelte Spray-Wand-Interaktionsmodell nach Kuhnke (2004) für den Einsatz von HWL und fügte zu den genannten vier Regimen noch zwei Mischregime, den partiellen Rebound und den partiellen Breakup, hinzu. Die Regimeabgrenzung erfolgt in Abhängigkeit vom Sprayimpuls und der Wandtemperatur. Hierzu werden die zwei dimensionslosen Kenngrößen K und T^* definiert. Die K-Zahl ist eine Kombination aus Weberzahl We und Reynoldszahl Re und ist definiert als:

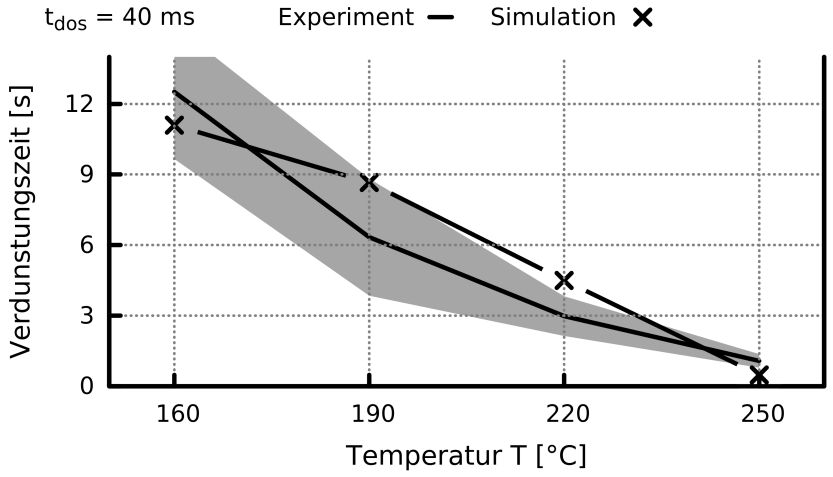
$$K = We^{1/2}\,Re^{1/4} = \frac{(\rho_\mathrm{d}\,D_\mathrm{d}^{3/4})\,u_\mathrm{d,n}^{5/4}}{\sigma_\mathrm{d}^{1/2}\,\mu_\mathrm{d}^{1/4}}\,. \tag{4.20}$$



(a) Dosierzeit der Einzeleinspritzung: $t_{\mathrm{dos}} = 10$ ms ($m_{\mathrm{dos}} = 8.75$ mg)



(b) Dosierzeit der Einzeleinspritzung: $t_{\mathrm{dos}} = 20$ ms ($m_{\mathrm{dos}} = 17.5$ mg)



(c) Dosierzeit der Einzeleinspritzung: $t_{\mathrm{dos}} = 40$ ms ($m_{\mathrm{dos}} = 35.0$ mg)

Abbildung 4.2: Benetzungsdauer einer AdBlue-Einspritzung, abhängig von der Gastemperatur. Linie: Experiment mit zweifacher Standardabweichung (ausgefüllter Bereich). Symbole: Simulation

Die kritische Wandtemperatur T^* gibt das Verhältnis der Wandtemperatur T_w zur Siedtemperatur T_{sat} wieder:

$$T^* = \frac{T_w}{T_{sat}} . \tag{4.21}$$

Die Regimeabgrenzung wurde anhand von Tropfenkettenvisualierungen bestimmt und ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Der Einfluss der Harnstoffkonzentration der auftreffenden Tropfen auf die Leidenfrosttemperatur kann nach Birkhold (2007) angegeben werden zu:

$$T^*_{krit}(Y_{harn}) = 0.56 \cdot Y_{harn} + 1.19 . \tag{4.22}$$

Somit ergibt sich für die kritische Wandtemperatur T^*_{krit}, ab der eine Benetzung stattfindet, im Fall von Wasser ($Y_{harn} = 0$) ein Wert von $T^*_{krit} = 1.19$ und im Fall von AdBlue ($Y_{harn} = 0.325$) ein Wert von $T^*_{krit} = 1.37$.

Da das Verhalten der Tropfen beim Wandkontakt maßgeblich von der Oberflächentempatur bestimmt wird (Bai und Gosman (1996)), ist es erforderlich, den Wärmeübergang zwischen Tropfen und Wand zu modellieren. Beim Auftreffen eines Tropfens auf eine heiße Oberfläche oberhalb der Leidenfrosttemperatur T_{leiden} tritt zunächst ein Direktkontakt zwischen Tropfen und Wand auf. Es findet eine Wärmeleitung von der heißen Wand zum Tropfen statt, woraus eine rasche Überhitzung des Fluids über den Siedepunkt resultiert. Die schnelle Verdampfung führt zur Ausbildung eines Dampfpolsters zwischen heißer Wand und Tropfen. Unter der Annahme, dass die übertragen-

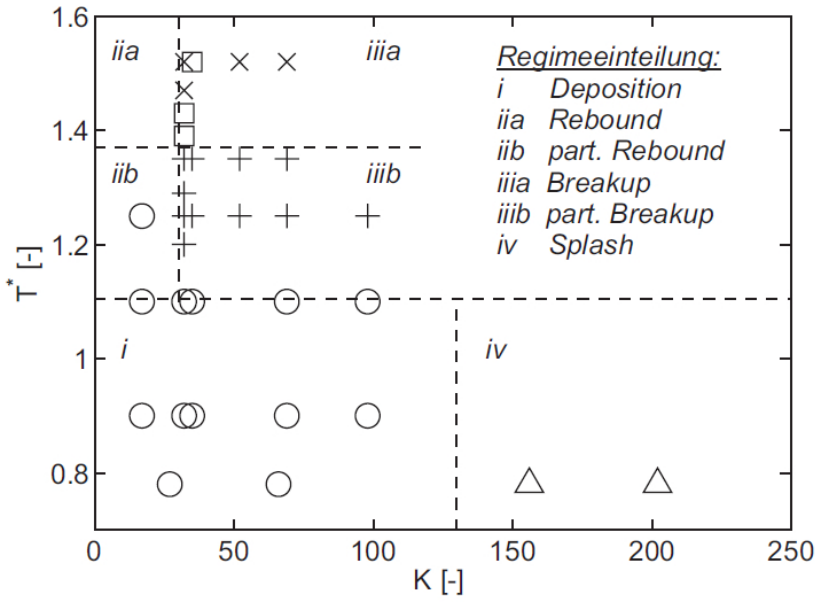


Abbildung 4.3: Tropfen-Wand-Interaktionsregime für HWL nach Birkhold (2007)

de Wärmemenge während des Direktkontaktes des Tropfens um ein Vielfaches größer ist als die Wärmemenge, die über das Dampfpolster übertragen werden kann, bestimmt sich die übertragende Wärmemenge nach Wruck (1998) zu:

$$Q_{\mathrm{w-d}} = A_{\mathrm{cont}} \frac{2 \cdot \sqrt{t_{\mathrm{dc}}}}{\sqrt{\pi}} \frac{b_{\mathrm{w}}\, b_{\mathrm{d}}}{b_{\mathrm{w}} + b_{\mathrm{d}}} (T_{\mathrm{w}} - T_{\mathrm{d}}) \,. \tag{4.23}$$

Zur Berechnung der Direktkontaktzeit verwendet Birkhold (2007) das Minimum von Kontaktzeit und Siedeverzugszeit:

$$t_{\mathrm{dc}} = \min(t_{\mathrm{boil}},\ t_{\mathrm{cont}}) \,. \tag{4.24}$$

Die Siedeverzugszeit kann berechnet werden mit:

$$t_{\mathrm{boil}} = 7.47 \cdot 10^{-5} - 1.687 \cdot 10^{-7} (t_{\mathrm{w}} - 373.0) \,. \tag{4.25}$$

Dagegen ist die Kontaktzeit abhängig von der K-Zahl und wird von Wruck (1998) angegeben zu:

$$K < 40: \qquad t_{\mathrm{cont}} = \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{\rho_{\mathrm{d}}\, D_{\mathrm{d}}^3}{\sigma_{\mathrm{d}}}}, \tag{4.26}$$

$$K > 40: \qquad t_{\mathrm{cont}} = \min\left(\frac{\pi}{8} \sqrt{\frac{\rho_{\mathrm{d}}\, D_{\mathrm{d}}^3}{\sigma_{\mathrm{d}}}},\quad \frac{\pi}{2} \left[\frac{\rho_{\mathrm{d}}\, D_{\mathrm{d}}^5}{\sigma_{\mathrm{d}}\, u_{\mathrm{d}}^2} \right]^{0.25} \right). \tag{4.27}$$

Außerdem gehen in die übertragende Wärmemenge $Q_{\mathrm{w-d}}$ die Wärmeeindringkoeffizienten b_i für den Tropfen und für die Wand, die Kontaktfläche A_{cont} und der Kontaktdurchmesser D ein.

$$b_i = \sqrt{(\lambda\, \rho\, c_p)_i} \qquad i \in \mathrm{w,d} \tag{4.28}$$

$$A_{\mathrm{cont}} = \frac{1}{t_{\mathrm{dc}}} \cdot \int_0^{t_{\mathrm{dc}}} \frac{\pi}{4} D^2(t)\, \mathrm{d}t \tag{4.29}$$

$$K < 40: \qquad D(t) = D_{\max} \sin\left(\frac{t}{t_{\mathrm{cont}}}\, \pi \right) \tag{4.30}$$

$$K > 40: \qquad D(t) = D_{\max} \sin\left(\frac{t}{t_{\text{cont}}} \frac{\pi}{2}\right) \tag{4.31}$$

Der maximale Durchmesser $D_{\max}$ kann nach Akao et al. (1980) bestimmt werden zu:

$$D_{\max} = 0.61 \cdot We^{0.38} D_{\text{d}} . \tag{4.32}$$

4.2.2 Wandmodellierung

Die Wandmodellierung erfolgt auf Basis der instationären Energiegleichung für die Wandenthalpie H_{w}, die für jede Wandzelle semi-implizit gelöst werden kann.

$$\frac{\partial H_{\text{w}}}{\partial t} - a_{\text{w}} \left[\frac{\partial H_{\text{w}}}{\partial x_1} + \frac{\partial H_{\text{w}}}{\partial x_2} + \frac{\partial H_{\text{w}}}{\partial x_3}\right] = \sum_i \dot{Q}_i \tag{4.33}$$

$$H_{\text{w}} = c_{p,\text{w}} \rho_{\text{w}} h_{\text{w}} A_{\text{cell}} T_{\text{w}} \tag{4.34}$$

Hierbei kann die Wärmeleitung entweder komplett (dreidimensional), nur die wandparallele Wärmeleitung (zweidimensional) oder nur die wandnormale Wärmeleitung (eindimensional) berücksichtigt werden. Der stattfindende Tropfen-Wand-Kontakt bzw. der vorhandene Wandfilm bewirken eine lokale Abkühlung der Wand, der sowohl durch Konvektion als auch durch Wärmeleitung entgegengewirkt wird. Da dies nicht mit einer eindimensionalen Wandmodellierung abbildbar ist, scheidet diese aus. Eine zweidimensionale Wandmodellierung ist grundsätzlich möglich, da der mittlere Temperaturunterschied zwischen Rohrinnenwand und Rohraußenwand als kleiner 2 °C abgeschätzt werden kann (Birkhold (2007)). Es ist jedoch keine detaillierte Auflösung des Temperaturprofils in der Wand möglich. Aufgrund des Spray-Wand-Kontakts während der gepulsten Einspritzung findet die Wandabkühlung zunächst lokal an den Stellen auf der Rohrinnenseite mit einer hohen Spraybeaufschlagungsdichte statt (siehe schematische Abbildung 4.4). Dies führt zu einer höheren Akkumulation des Wandfilms und aufgrund der Verdampfungsenthalpie des Films wiederum zu einer stärkeren lokalen Abkühlung der Wand. Um diesen transienten Effekt in der Simulation realistisch abbilden zu können, ist eine dreidimensionale Wandauflösung nötig.

$\sum_i Q_i$ repräsentiert in Gleichung 4.33 alle auftretenden Quellterme, die sich wie folgt zusammensetzen:

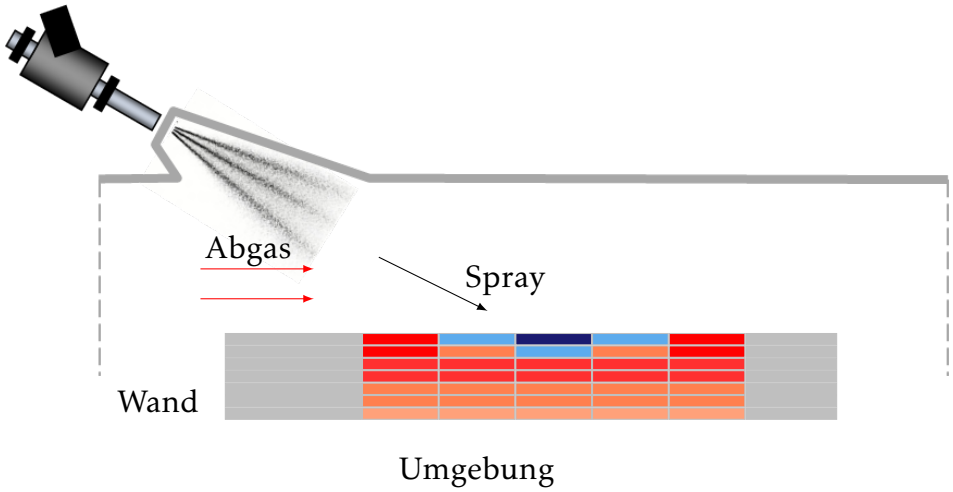


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der lokalen Wandabkühlung auf der Rohrinnenseite aufgrund Spraybeaufschlagung

Wärmeübergang Umgebung zur Wand Q_{u-w}:

$$\dot{Q}_{\mathrm{u-w}} = \alpha_{\mathrm{u-w}}\, A_{\mathrm{cell}}\, (T_{\mathrm{u}} - T_{\mathrm{w}}) + \epsilon_{\mathrm{u-w}}\, A_{\mathrm{cell}}\, (T_{\mathrm{u}} - T_{\mathrm{w}})^4. \tag{4.35}$$

Sowohl der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{\mathrm{u-w}}$ als auch die Emissivität $\epsilon_{\mathrm{u-w}}$ müssen in der Simulation als Randbedingung vorgegeben werden.

Wärmeübergang Wand zur Gasphase Q_{g-w}:

$$\dot{Q}_{\mathrm{g-w}} = \alpha_{\mathrm{g-w}}\, A_{\mathrm{cell}}\, (T_{\mathrm{g}} - T_{\mathrm{w}})\,. \tag{4.36}$$

Der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{\mathrm{g-w}}$ ergibt sich aus der Lösung des Strömungsfeldes der Gasphase.

Wärmeübergang Wand zum Tropfen $Q_{\mathrm{w-d}}$:
Nach der Gleichung 4.23 (Wruck (1998)).

Wärmeübergang Wand zum Wandfilm $Q_{\mathrm{f-w}}$:
Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Wand und Film $\alpha_{\mathrm{f-w}}$ ergibt sich für Temperaturen unter der Siedetemperatur des Films, unter Annahme einer reinen Wärmeleitung sowie eines linearen Temperaturprofils zwischen Wand und Film, zu:

$$\alpha_{\mathrm{f-w}} = \frac{2}{\frac{h_{\mathrm{f}}}{\lambda_{\mathrm{f}}} + \frac{h_{\mathrm{w}}}{\lambda_{\mathrm{w}}}}\,. \tag{4.37}$$

Oberhalb der Siedetemperatur steigt der zu übertragende Wärmestrom aufgrund des

einsetzenden Blasensiedens an, bis die kritische Wärmestromdichte erreicht wird. Ab diesem kritischen Punkt fällt die übertragbare Wärmestromdichte mit steigender Überhitzung bis zur minimalen Wärmestromdichte am Leidenfrostpunkt. Dies wird für Wasser durch die Nykiyama-Siedekurve beschrieben und kann mit den Korrelationen nach Incropera et al. (2006) approximiert werden. Da für HWL keine entsprechenden Korrelationen in der Literatur verfügbar sind, werden in dieser Arbeit die Korrelationen für Wasser verwendet. Bei einer Übertemperatur von 5 °C bis 25 °C tritt Blasensieden auf und kann nach Incropera et al. (2006) beschrieben werden zu:

$$q''_{\mathrm{w-f}} = \mu_{\mathrm{l}}\, h_{\mathrm{vap}} \left[\frac{\mathrm{g}\,(\rho_{\mathrm{l}} - \rho_{\mathrm{vap}})}{\sigma_{\mathrm{l}}}\right]^{0.5} \left(\frac{c_{p,\mathrm{l}}\,\Delta T_{\mathrm{e}}}{0.013 \cdot h_{\mathrm{vap}}\, Pr_{\mathrm{l}}}\right)^{3}. \tag{4.38}$$

Die maximale Wärmestromdichte wird bei einer Übertemperatur von 30 °C erreicht und kann berechnet werden zu:

$$q''_{\mathrm{w-f,krit}} = 0.149 \cdot h_{\mathrm{vap}}\, \rho_{\mathrm{vap}} \left[\frac{\sigma_{\mathrm{l}}\, g\,(\rho_{\mathrm{l}} - \rho_{\mathrm{vap}})}{\rho_{\mathrm{vap}}^{2}}\right]^{0.25}. \tag{4.39}$$

Um einen stetigen Verlauf zu gewährleisten, wird bei einer Übertemperatur im Bereich von 0 °C bis 5 °C zwischen der konvektiven Wärmestromdichte, die aus der Gleichung 4.37 berechnet werden kann, und der Wärmestromdichte beim Blasensieden (Gleichung 4.38) linear interpoliert. Analog findet eine lineare Interpolation bei einer Übertemperatur im Bereich von 25 °C bis 30 °C zwischen der Wärmestromdichte durch Blasensieden (Gleichung 4.38) und der maximalen Wärmestromdichte (Gleichung 4.39) statt. Die minimale Wärmestromdichte am Leidenfrostpunkt ist gegeben durch:

$$q''_{\mathrm{w-f,min}} = 0.09 \cdot h_{\mathrm{vap}}\, \rho_{\mathrm{vap}} \left[\frac{\sigma_{\mathrm{l}}\, g\,(\rho_{\mathrm{l}} - \rho_{\mathrm{vap}})}{(\rho_{\mathrm{l}} - \rho_{\mathrm{vap}})^{2}}\right]^{0.25}. \tag{4.40}$$

Im Übergangsbereich zwischen einer Übertemperatur von 30 °C und der Leidenfrosttemperatur wird zwischen der maximalen (Gleichung 4.39) und der minimalen Wärmestromdichte (Gleichung 4.40) linear interpoliert. Der Leidenfrostpunkt kann in Abhängigkeit der HWL-Konzentration nach Gleichung 4.22 bestimmt werden.

4.2.3 Diskussion: Wandmodellierung

Aus den unterschiedlichen Zeitskalen der Einspritzung sowie der Sprayausbreitung (ms) einerseits und der Wandkühlung (min) andererseits resultiert ein hoher Simulationsaufwand, da in der numerischen Simulation eine Realzeit von mehreren Minuten mit einem für Sprayberechnungen erforderlichen Zeitschritt im Millisekundenbereich

abgebildet werden muss. Zur Reduktion der Rechenzeit wird deshalb oft eine Zeitskalierung auf Basis einer Ähnlichkeit mit der Fourierzahl eingesetzt. Aus der Ähnlichkeitsanahme folgt, dass für eine Zeitskalierung um den Beschleunigungsfaktor f ebenfalls eine Reduktion der Wärmekapazität $c_{p,\mathrm{w}}$ um den Faktor f erfolgen muss (siehe Gleichung 4.41). Diese Methodik wurde für hohe HWL-Dosiermengen von Birkhold (2007) validiert und wird im Entwicklungsprozess eingesetzt.

$$Fo = \frac{\lambda_\mathrm{w}\, t}{c_{p,\mathrm{w}}\, \rho_\mathrm{w}\, l^2} = \frac{\lambda_\mathrm{w}\, t^*}{c^*_{p,\mathrm{w}}\, \rho_\mathrm{w}\, l^2} = Fo^*, \text{ mit} \quad t = f \cdot t^* \quad \text{und} \quad c_{p,\mathrm{w}} = f \cdot c^*_{p,\mathrm{w}} \tag{4.41}$$

Die in der Realität gepulste Einspritzung wird bei einem solchen Zeitskalierungsansatz durch eine konstante Dosierung in der Simulation ersetzt. Im Fall einer konstanten Dosierung ist der Wärmeleitungswiderstand in der Wand vernachlässigbar gegenüber dem Wärmeübergangswiderstand durch Konvektion an der Innen- und Außenwand.

Jedoch ist für die Bestimmung der kritischen Dosiermenge, ab der eine Ablagerungsbildung beobachtet werden kann, die Beschreibung des Regimeübergangs von einer trockenen zu einer benetzten Wand nötig. Hierfür ist eine Auflösung des gepulsten Sprays nötig, damit der Sprayimpuls auf die Wand, die lokale Abkühlung an der Wandinnenseite und die hieraus resultierende Ablagerungsmenge an HWL in der Simulation abgebildet werden können. Falls die abgelagerte HWL-Masse größer ist als die HWL-Masse, die zwischen zwei Einspritzungen verdampfen kann, findet eine Wandbenetzung statt.

Prinzipiell stehen diese Simulationsanforderungen im Widerspruch zu den getroffenen Modellannahmen der Zeitskalierung. Deshalb wird der Zeitskalierungsansatz anhand von vorhandenen Messdaten einer Lkw-Abgasanlage überprüft. Der gemessene Motorbetriebspunkt bei einer Drehzahl von 1730 min^{-1} und einem Drehmoment von 600 N m führt zu einer Abgastemperatur von 230 °C sowie einem Abgasmassenstrom von 760 $\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$. Abhängig von der Dosierrate wird mithilfe einer IR-Kamera die jeweilige minimale stationäre Wandtemperatur im Auftreffbereich der Spraykeulen ermittelt. Zur AdBlue-Dosierung wird ein Bosch 3-Loch-Injektor mit einem mittlern SMD von 80 µm und einem Einzelstrahlwinkel $\beta = 14°$ verwendet. Das Abgasrohr besitzt einen Rohrdurchmesser von 127 mm mit einer Wandstärke von 2 mm.

In der Simulation wird eine Simulationszeit von 6 s mit einem Beschleunigungsfaktor von $f = 100$ betrachtet. Das verwendete Rechennetz besteht aus 0.2 Mio. Hexaederzellen. Hieraus resultiert ein dimensionsloser Wandabstand von $y^+ < 5$.

Sowohl die berechnete als auch die experimentell bestimmte minimale Wandtemperatur sind in Abbildung 4.5 abhängig von der Dosierrate dargestellt. Die Messdaten zeigen bis zu einer Dosiermenge von 50 $\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{s}}$ eine näherungsweise lineare Abkühlung der Wand aufgrund von auftretender Spray-Wand-Interaktion. Zwischen 50 $\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{s}}$ und 100 $\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{s}}$ bildet sich ein flüssiger Wandfilm aus. Dieser verdampft teilweise, woraus eine verstärk-

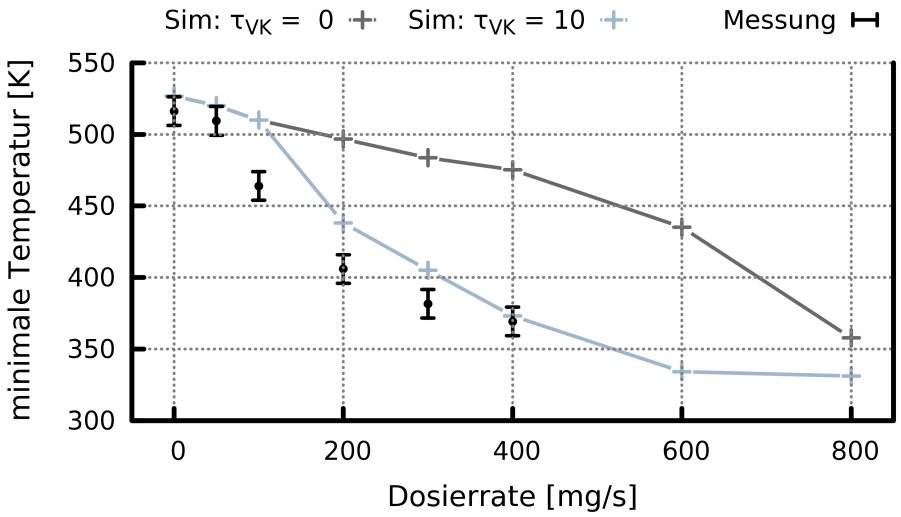


Abbildung 4.5: Vorhersage der kritischen Dosiermenge mittels Zeitskalierungansatz (Skalierungsfaktor $f = 100$), mit und ohne Vorkonditionierung. Betriebspunkt: $T_{\text{Abgas}} = 230\,°\text{C}$, $\dot{m}_{\text{Abgas}} = 760\,\frac{\text{kg}}{\text{h}}$

te Wandabkühlung resultiert. Der Regimeübergang von einer nicht benetzten Wand zu einer benetzten Wand tritt in der Simulation deutlich bei zu hohen Dosiermengen (circa 600 $\frac{\text{mg}}{\text{s}}$) auf. Folglich ist der Zeitskalierungsansatz aufgrund der getroffenen Annahmen nicht in der Lage, den Regimeübergang von einer trockenen zu einer benetzten Wand zufriedenstellend zu bestimmen. Nach Birkhold (2007) können aber mithilfe des Zeitskalierungsansatzes die minimalen Wandtemperaturen bei höheren Dosierraten in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten berechnet werden. Das heißt, bei einer benetzen Wand ist der Einfluss der gepulsten Einspritzung vernachlässigbar. Durch eine Vorkonditionierung der Wand kann sichergestellt werden, dass zu Simulationsbeginn eine Wandbenetzung vorliegt. Hierzu wird bei Simulationsbeginn für die Zeit τ_{VK} (Gleichung 4.42) der maximale Durchfluss Q_{stat} des Ventils von 7.2 $\frac{\text{kg}}{\text{h}}$ bei einem Einspritzdruck von 9 bar zur Vorkonditionierung verwendet.

$$t_{\text{VK}} = \tau_{\text{VK}} \cdot \frac{Q_{\text{dos}}}{Q_{\text{stat}}} \qquad \tau_{\text{VK}} = 10\,\text{s} \tag{4.42}$$

Mit dieser Methode ist eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Messwerten möglich. Jedoch entspricht die eingebrachte Masse nicht der in der Realität eingespritzten Masse. Die Lösung kann von der Vorkonditionierung abhängig sein und das zeitliche Abkühlungsverhalten der Wand kann nicht ausgewertet werden. Folglich wird für diese Arbeit der Zeitskalierungsansatz als nicht zielführend eingestuft. Stattdessen ist es nötig, sowohl die gepulste Einspritzung in der Simulation aufzulösen als auch die dreidimensionale Wärmeleitung in der Wand zu berücksichtigen.

4.3 Validierung der Spray-Wandkühlungsmodellierung

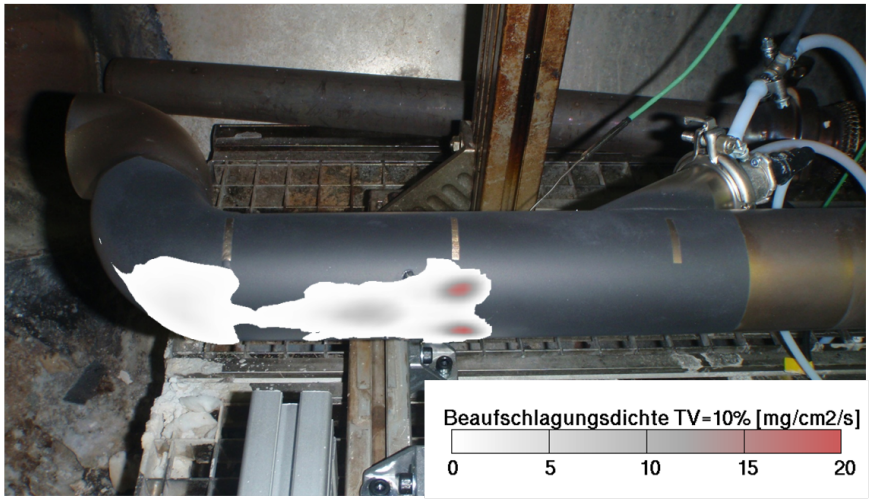
Die im vorherigen Kapitel 4.2 vorgestellte Spray-Wandkühlungsmodellierung wird anhand von einer generischen Abgasanlage am Heißgasprüfstand validiert. Hierfür werden Temperaturmessungen mithilfe einer IR-Wärmebildkamera durchgeführt, die resultierenden Messergebnisse (Kapitel 4.3.1) im Rahmen der vorliegenden Messgenauigkeit mit den Simulationsergebnissen verglichen (Kapitel 4.3.2) und entsprechend diskutiert (Kapitel 4.3.3).

4.3.1 Experiment

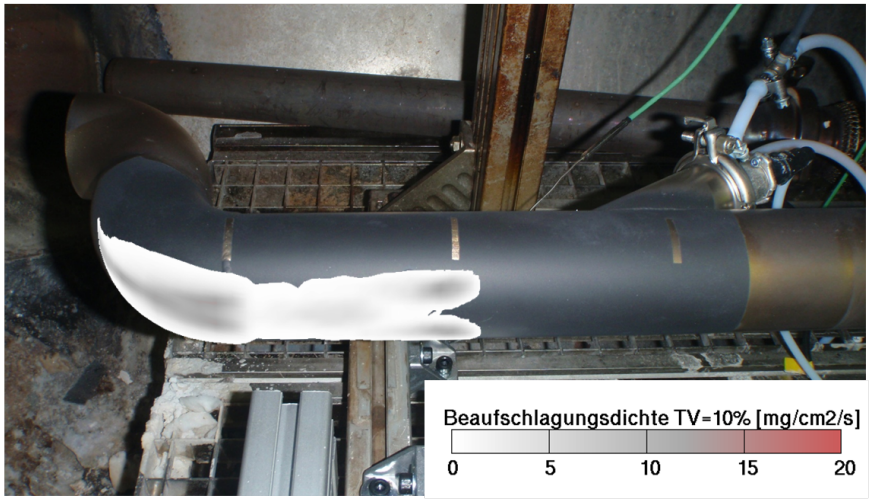
Zur experimentellen Validierung der Spray-Wandkühlungsmodellierung wird der Versuchsaufbau aus Kapitel 3.6.1 verwendet. Hier sind die drei Spraykeulen des Einspritzventils auf die gegenüberliegende Wand ausgerichtet. Je nach gewählter Strömungsgeschwindigkeit und Gastemperatur werden die Spraykeulen mehr oder weniger stark abgelenkt. Hieraus resultiert eine unterschiedliche Beaufschlagungsdichte des Sprays an der Außenwand, wobei die Beaufschlagungsdichte direkt mit der Wandabkühlung korreliert. Je höher die maximale Beaufschlagungsdichte ist, desto höher ist auch die lokale Abkühlung der Wand durch das Spray.

Da für die Bestimmung der Spraybeaufschlagungsdichte lediglich eine Einzeleinspritzung für den jeweiligen Betriebspunkt betrachtet werden muss, kann diese Kenngröße verhältnismäßig schnell mittels numerischer Simulation bestimmt werden. Die entsprechenden Ergebnisse sind für drei Betriebspunkte in Abbildung 4.6 dargestellt. Die bestimmten Beaufschlagungsdichten gelten für das 10°-Einspritzventil bei einem Tastverhältnis von TV = 10 % und repräsentieren alle stattfindenden Tropfen-Wand-Interaktionen inklusive Mehrfachkontakt einzelner Tropfen, der auftreten kann, wenn die Tropfen an einer heißen Rohrwand reflektiert werden. Die Randbedingungen für die Simulation sowie das verwendete Rechennetz sind identisch zu den Wandabkühlungssimulationen und ausführlich in Kapitel 4.3.2 beschrieben. Die stärkere Verwehung des Sprays mit zunehmender Abgasgeschwindigkeit ist deutlich erkennbar. Aus den Ergebnissen lässt sich der initiale Ablagerungsort abschätzen. Bei heißen Wandtemperaturen in Kombination mit hohen Abgasmassenströmen tritt tendenziell Mehrfachkontakt der Spraytropfen auf, und die Spraybeaufschlagungsdichte ist im Bereich des Rohrbogens maximal. Folglich ist die lokale Abkühlung im Rohrbogenbereich am stärksten. Dort ist auch eine Wandbenetzung am wahrscheinlichsten. Dagegen ist bei kalten Wandtemperaturen der Erstkontakt der Tropfen entscheidend. Dieser ist im Bereich des geraden Rohrstücks, gegenüber dem Einspritzflansch, maximal. Entsprechend ist für diese Betriebspunkte ein Ablagerungsbeginn gegenüber dem Einspritzflansch zu erwarten.

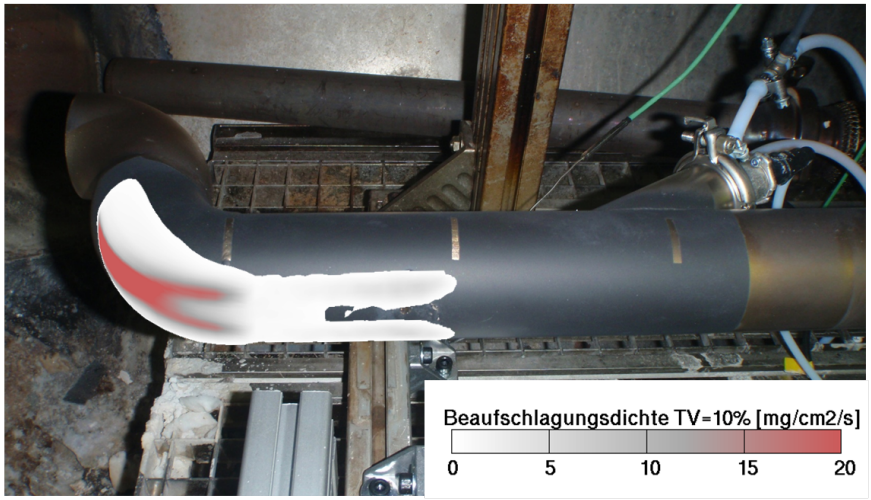
Bei höheren Dosiermengen kann der Erstkontakt der Tropfen auch für die heißen Betriebspunkte relevant werden, da bei einer vorhandenen Wandbenetzung der Anteil



(a) Betriebspunkt: $T_{\mathrm{Abgas}} = 215\,°\mathrm{C}$, $\dot{m}_{\mathrm{Abgas}} = 100\,\mathrm{kg/h}$



(b) Betriebspunkt: $T_{\mathrm{Abgas}} = 300\,°\mathrm{C}$, $\dot{m}_{\mathrm{Abgas}} = 200\,\mathrm{kg/h}$



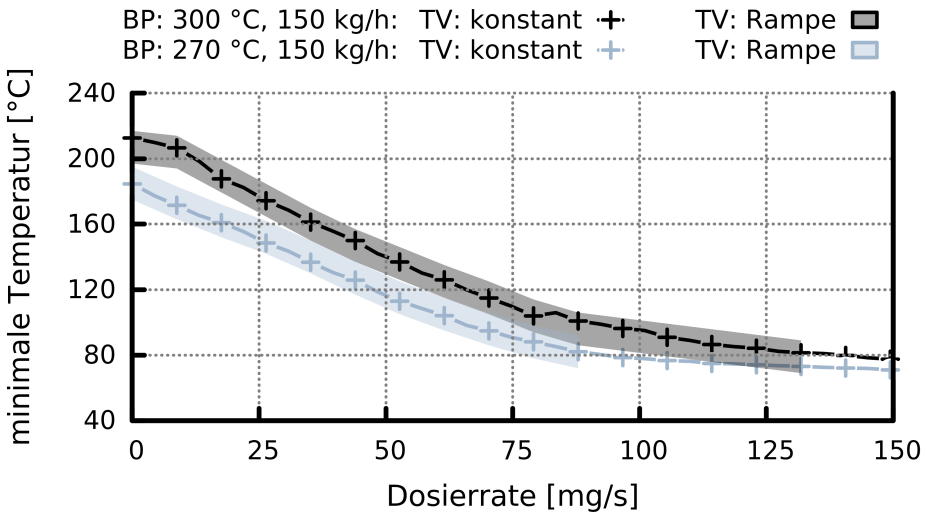
(c) Betriebspunkt: $T_{\mathrm{Abgas}} = 440\,°\mathrm{C}$, $\dot{m}_{\mathrm{Abgas}} = 300\,\mathrm{kg/h}$

Abbildung 4.6: Berechnete Spray-Beschlagungsdichte für unterschiedliche Betriebspunkte bei einem Tastverhältnis von TV = 10 %. In den Bereichen ohne Spray-Beaufschlagung erfolgt keine Visualisierung der Simulationsergebnisse

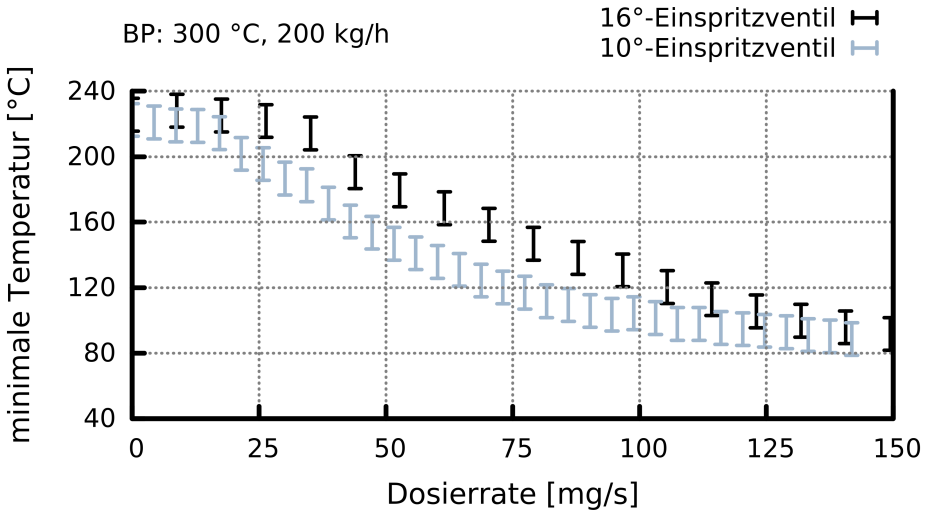
der abgeprallten Tropfen sinkt und sich damit auch die Spraybeaufschlagungsdichte am Rohrbogen verringert. Somit ist theoretisch möglich, dass eine Wandbenetzung am Rohrbogen startet, mit höheren Einspritzmengen jedoch die lokale Wandabkühlung am geraden Rohrstück für eine Wandbenetzung ausreicht und deswegen die Spraybeaufschlagungsdichte am Rohrbogen so weit sinkt, dass keine Wandbenetzung mehr stattfindet.

Aufgrund der Kamerapositionierung ist eine zuverlässige Temperaturmessung nur im geraden Rohrteil möglich. Daher wird für die Validierung der Spray-Wandmodellierung nur die lokale minimale Wandtemperatur im Auftreffbereich der ersten beiden Spraykeulen auf der gegenüberliegenden Wand ausgewertet. Die Auswertung der IR-Messung erfolgt mit der Software IRBIS. Da zwischen den beiden Spraykeulen kein signifikanter Unterschied festgestellt werden kann, wird in der Folge nur die minimale Wandtemperatur für die Spraykeule oberhalb des Thermoelements betrachtet. Nach einer Dosierzeit von circa 120 s stellt sich in der Messung eine stationäre minimale Wandtemperatur ein, deren Wert mit der Dosiermenge korreliert und nicht abhängig von den vorherigen Dosierungen ist. Folglich zeigt eine Konstantdosierung bei gleicher Dosiermenge übereinstimmende Ergebnisse zu einer Dosierrampe (Abbildung 4.7(a)). Hieraus lässt sich ableiten, dass in der Simulation eine Echtzeit von 120 s abgebildet werden muss und etwaige transiente Dosierrampen in guter Näherung durch eine entsprechende Konstantdosierung ersetzt werden können. Der Vergleich der unterschiedlichen Ventile am Betriebspunkt $T_{\mathrm{Abgas}} = 300\,°\mathrm{C}$, $\dot{m}_{\mathrm{Abgas}} = 200\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$ in Abbildung 4.7(b) zeigt eine stärkere lokale Abkühlung sowie eine frühere Wandbenetzung für das 10°-Einspritzventil, da hier aufgrund des reduzierten Spraywinkels die lokale Spraybeaufschlagungsdichte höher ist. Bei höheren Einspritzmengen ist dagegen die Filmverdampfung dominant gegenüber der Spray-Wandkühlung, und beide Injektoren zeigen hier eine vergleichbare minimale Wandtemperatur. Abbildung 4.8 zeigt, dass die Wandtemperatur bei einer höheren Abgastemperatur sowie mit einem höheren Abgasmassenstrom erwartungsgemäß steigt und das System damit robuster gegenüber Ablagerungsbildung wird. Beim Betriebspunkt $T_{\mathrm{Abgas}} = 330\,°\mathrm{C}$, $\dot{m}_{\mathrm{Abgas}} = 250\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$ kann bis zu einem Tastverhältnis von 10 % keine Wandbenetzung im geraden Rohrstück beobachtet werden, wobei im Rohrbogen eine entsprechende Wandbenetzung auftritt. Der Messfehler für die minimale Wandtemperatur wird pauschal mit ±10 °C abgeschätzt und deckt sowohl Schwankungen im Prüfstandbetrieb als auch Unsicherheiten bei der Wandtemperaturmessung ab. Die Unsicherheiten in der Temperaturmessung basieren auf:

- einer unbekannten Emissivität des Rohrs
- Inhomogenitäten der Emissivität, verursacht u. a. durch Verschmutzung der Außenwand im Prüfstandbetrieb, einer ungleichmäßigen Lackierung, Abblättern

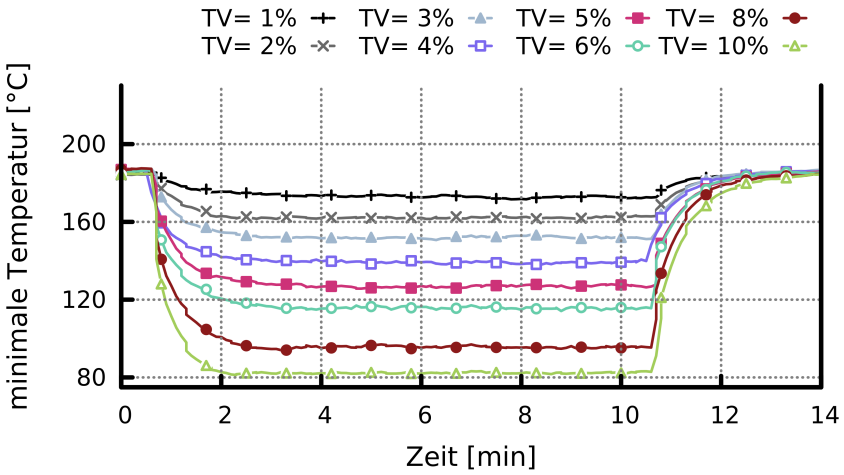


(a) Vergleich Dosierstrategien an den Betriebspunkten $T_{\text{Abgas}} = 300\,°\text{C}$, $\dot{m}_{\text{Abgas}} = 150\,\frac{\text{kg}}{\text{h}}$ und $T_{\text{Abgas}} = 270\,°\text{C}$, $\dot{m}_{\text{Abgas}} = 150\,\frac{\text{kg}}{\text{h}}$ (16°-Einspritzventil)

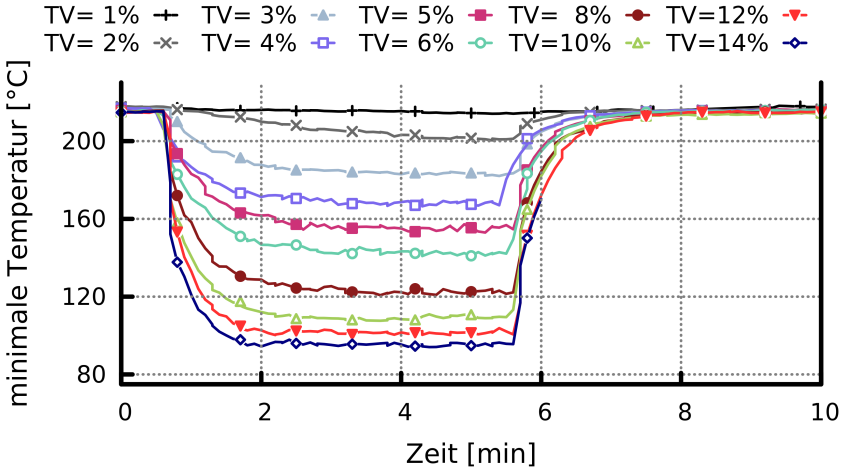


(b) Vergleich Einspritzventile am Betriebspunkt $T_{\text{Abgas}} = 300\,°\text{C}$, $\dot{m}_{\text{Abgas}} = 200\,\frac{\text{kg}}{\text{h}}$

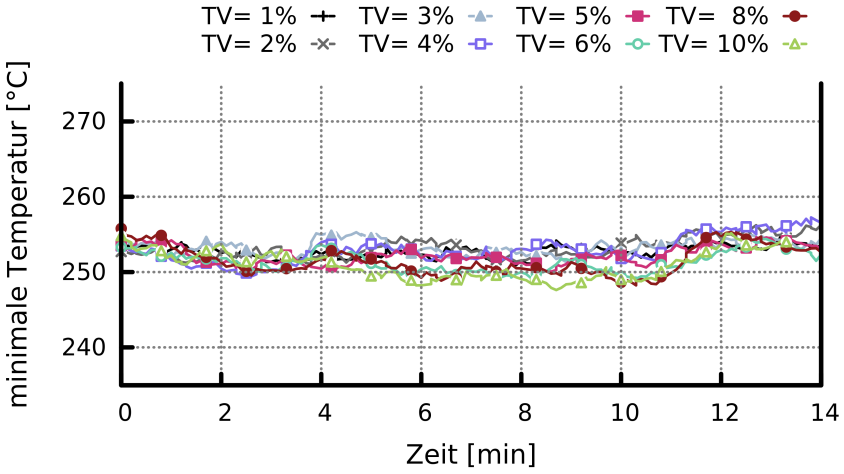
Abbildung 4.7: Minimale Wandtemperatur im Bereich der Spraykeule (Experiment)



(a) Betriebspunkt: $T_{\text{Abgas}} = 270\,°\text{C}$, $\dot{m}_{\text{Abgas}} = 150\,\frac{\text{kg}}{\text{h}}$ (16°-Einspritzventil)



(b) Betriebspunkt: $T_{\text{Abgas}} = 300\,°\text{C}$, $\dot{m}_{\text{Abgas}} = 200\,\frac{\text{kg}}{\text{h}}$ (10°-Einspritzventil)



(c) Betriebspunkt: $T_{\text{Abgas}} = 330\,°\text{C}$, $\dot{m}_{\text{Abgas}} = 250\,\frac{\text{kg}}{\text{h}}$ (16°-Einspritzventil)

Abbildung 4.8: Transientes Abkühlungsverhalten bei Konstantdosierung (Experiment)

des Lacks aufgrund der hohen Temperaturen etc.

- existierenden Störstellen, verursacht durch das Thermoelement bzw. den Lötungen für das Thermoelement

- einer unterschiedlichen Abstrahlung über die Rohrfläche aufgrund der gekrümmten Oberfläche

- der Messungenauigkeit des Referenzthermoelements

- der Messungenauigkeit der IR-Kamera

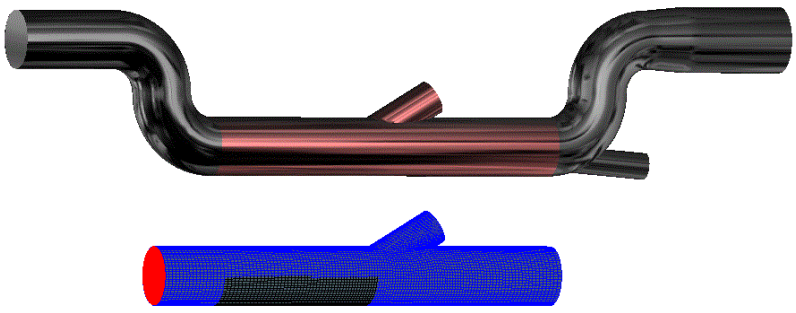
- auftretenden Vibrationen während des Prüfstandbetriebs

- auftretender Wärmeabstrahlung des restlichen Prüfstandsaufbaus

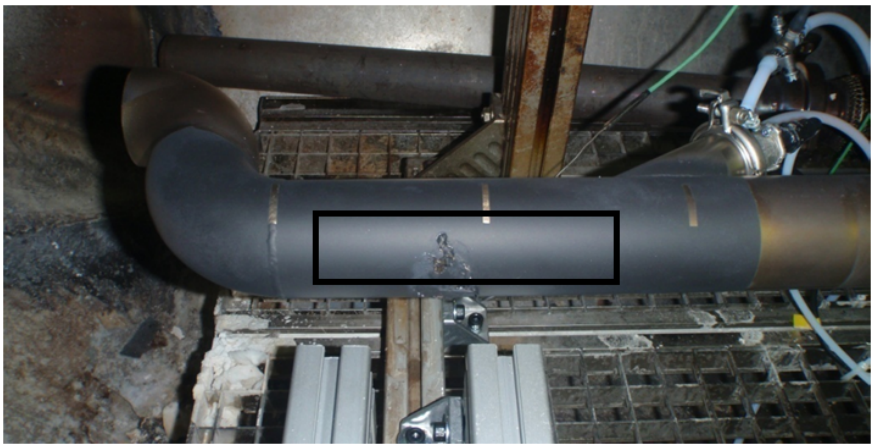
4.3.2 Simulation

Zur Reduktion der Simulationsdauer wird für die Strömungssimulation nur die relevante Teilgeometrie verwendet, die in Abbildung 4.9 dargestellt ist. Diese wird blockstrukturiert mit circa 0.2 Mio Hexaederzellen vernetzt.

Die Einlassrandbedingungen für die Temperatur, den Druck, die turbulent kinetische Energie sowie die turbulente Dissipation werden, basierend auf einer stationären Strömungslösung der Gesamtgeometrie, auf die Teilgeometrie gemappt. Für die Auslassrandbedingung wird ein Umgebungsdruck p_{u} von 1.013 bar vorgegeben. Der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{\mathrm{u-w}}$ und die Emissivität $\epsilon_{\mathrm{u-w}}$ werden so gewählt, dass die gemessene Wandtemperatur ohne Einspritzung für die betrachteten Betriebspunkte mit den gemessenen Werten übereinstimmt. Hieraus ergibt sich ein Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{\mathrm{u-w}}$ von 15 $\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m^2\,K}}$ und eine Emissivität $\epsilon_{\mathrm{u-w}}$ von 0.91 im lackierten Teil des Abgasrohrs sowie von 0.3 im nicht lackierten Rohrteil. Die Temperatur $T_{\mathrm{u-w}}$ des Prüfstands beträgt circa 35 °C. Die Wand wird normal mit sieben gleich verteilten Schichten aufgelöst. Zur Diskretisierung wird für den Impuls (MINMOD) sowie für die Masse (Central-Differencing Scheme) ein Verfahren zweiter Ordnung und für die Energie (Upwind-Differencing Scheme) sowie die Spezies (Upwind-Differencing Scheme) ein Verfahren erster Ordnung eingesetzt. Als Turbulenzmodell wird das k-ζ-f-Modell (AVL List GmbH (2013)) verwendet. Die transiente Sprayrechnung wird mit einer stationären Strömungslösung initialisiert. Insgesamt werden in der Strömungssimulation 120 s Echtzeit gerechnet, wobei eine einzelne Einspritzung in circa 20 Zeitschritte aufgelöst wird. Das heißt, je nach Tastverhältnis und Einspritzfrequenz wird während der Einspritzung ein Simulationszeitschritt zwischen 0.17 und 5 ms verwendet. Die Sprayinitialisierung erfolgt auf Basis der Messwerte für die verwendeten Injektoren,



(a) Simulationsnetz

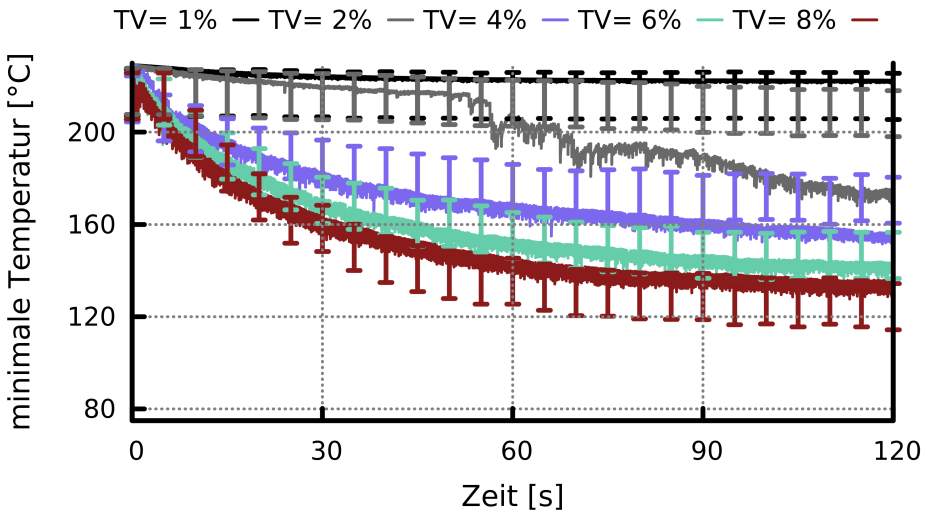


(b) Prüfstandsaufbau

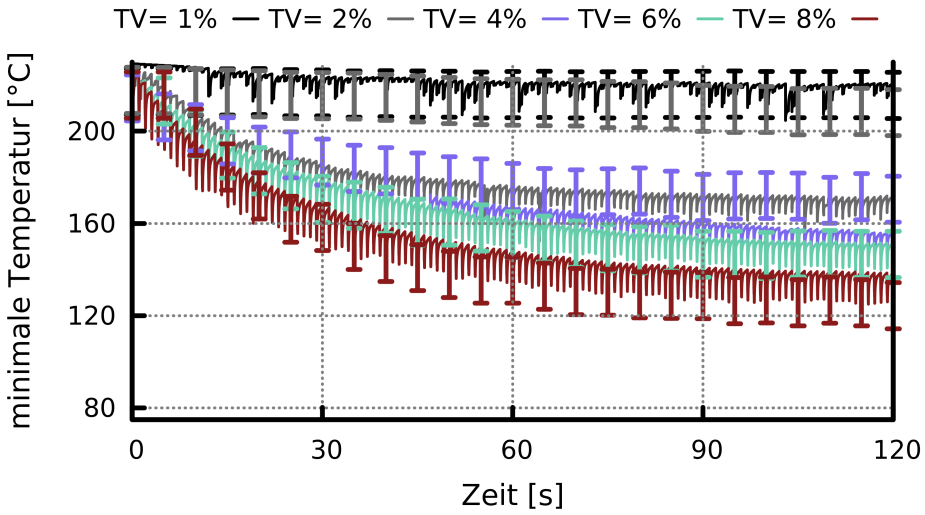
Abbildung 4.9: Methodik: Vollständiges und reduziertes Simulationsmodell im Vergleich zum Prüfstandsaufbau. Schwarze Markierung entspricht der Auswertefläche für die minimale Wandtemperatur

wie sie in Kapitel 4.3.1 beschrieben bzw. in Tabelle 3.7 zusammengefasst sind. Die Modellierung der Wandfilmverdampfung erfolgt analog zu der Beschreibung in Kapitel 4.1. Neben der im Experiment verwendeten Einspritzfrequenz f_{dos} von 3.3 Hz wird für den Betriebspunkt $T_{\mathrm{Abgas}} = 300\,°\mathrm{C}$, $\dot{m}_{\mathrm{Abgas}} = 200\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$ auch eine Einspritzfrequenz von 1.0 Hz untersucht.

Abbildung 4.10 zeigt den zeitlichen Verlauf der Abkühlung für den Betriebspunkt $T_{\mathrm{Abgas}} = 300\,°\mathrm{C}$, $\dot{m}_{\mathrm{Abgas}} = 200\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$ (10°-Einspritzventil). Es wird eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten und den simulierten minimalen Wandtemperaturen erzielt (Abbildung 4.10(a)). Bei den Tastverhältnissen von TV = 6 % und TV = 8 % werden sowohl der transiente Abkühlverlauf als auch die resultierende stationäre Minimaltemperatur gut wiedergegeben. Ebenfalls wird eine gute Übereinstimmung für das Tastverhältnis von TV = 1 % erreicht, da hier weder im Experiment noch in der Simulation eine Wandfilmbildung vorliegt. Die Unterschiede bei einer Tastfrequenz von TV = 2 % können auf die in der Simulation zu früh einsetzende Wandfilmbildung zurückgeführt werden. Bei einer Tastfrequenz von TV = 4 % wird in



(a) $f_{\mathrm{Sim}} = 3.3\,\mathrm{Hz}$, $f_{\mathrm{Exp}} = 3.3\,\mathrm{Hz}$



(b) $f_{\mathrm{Sim}} = 1.0\,\mathrm{Hz}$, $f_{\mathrm{Exp}} = 3.3\,\mathrm{Hz}$

Abbildung 4.10: Abkühlcharakteristik des geraden Rohrstücks (Symbole: Messung, Linien: Simulation). Betriebspunkt: $T_{\mathrm{Abgas}} = 300\,°\mathrm{C}$, $\dot{m}_{\mathrm{Abgas}} = 200\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$, 10°-Einspritzventil

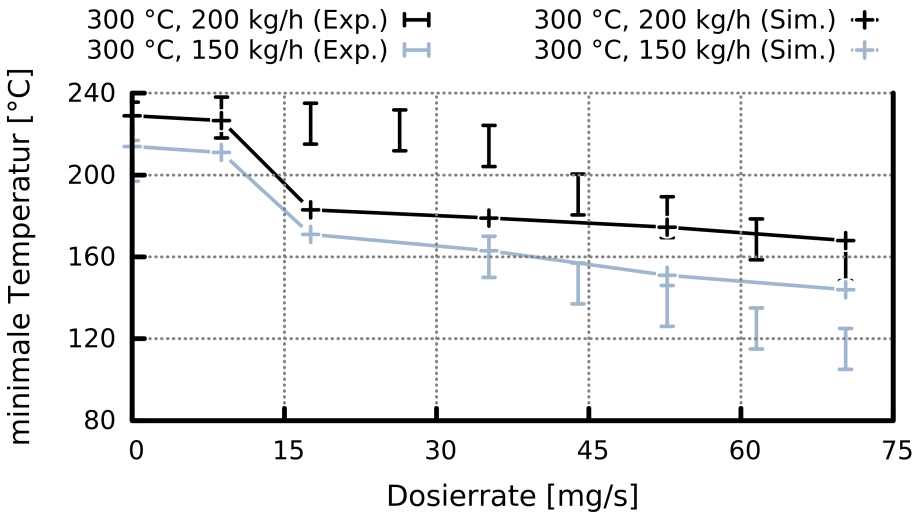
der Simulation die Wandabkühlung tendenziell überschätzt. Da eine Verringerung der Einspritzfrequenz eine höhere Dosiermenge je Einspritzung zur Folge hat, ist die HWL-Beaufschlagung auf die Wand höher. Dies führt zu einer stärkeren lokalen Abkühlung der Wand. In Abbildung 4.10(b) ist dies an den höheren Abkühlungsamplituden der einzelnen Einspritzungen ersichtlich. Im Grenzfall bei einem Tastverhältnis von TV = 2 % bewirkt die stärkere Abkühlung eine vermehrte Ablagerung von Tropfen und damit eine frühere Wandfilmbildung. Bei höheren Eindosiermengen sind jedoch keine signifikanten Unterschiede im transienten Abkühlungsverhalten und in der resultierenden Minimaltemperatur zwischen den zwei Einspritzfrequenzen feststellbar. Für die Betriebspunkte $T_{\mathrm{Abgas}} = 300\,°\mathrm{C}$, $\dot{m}_{\mathrm{Abgas}} = 200\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$ und $T_{\mathrm{Abgas}} = 300\,°\mathrm{C}$, $\dot{m}_{\mathrm{Abgas}} = 150\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$ wird die Wandabkühlung bei höheren Eindosiermengen tendenziell unterschätzt (Abbildung 4.11(a)), jedoch wird der relative Unterschied zwischen den zwei Betriebspunkten sehr gut wiedergegeben.

Tendenziell zeigt das 10°-Einspritzventil in der Simulation analog zur Messung eine stärkere Abkühlung als das 16°-Einspritzventil (Abbildung 4.11(b)). Der Effekt kann auf die höhere Spraybeaufschlagungsdichte des 10°-Einspritzventil zurückgeführt werden (siehe Kapitel 4.3.1).

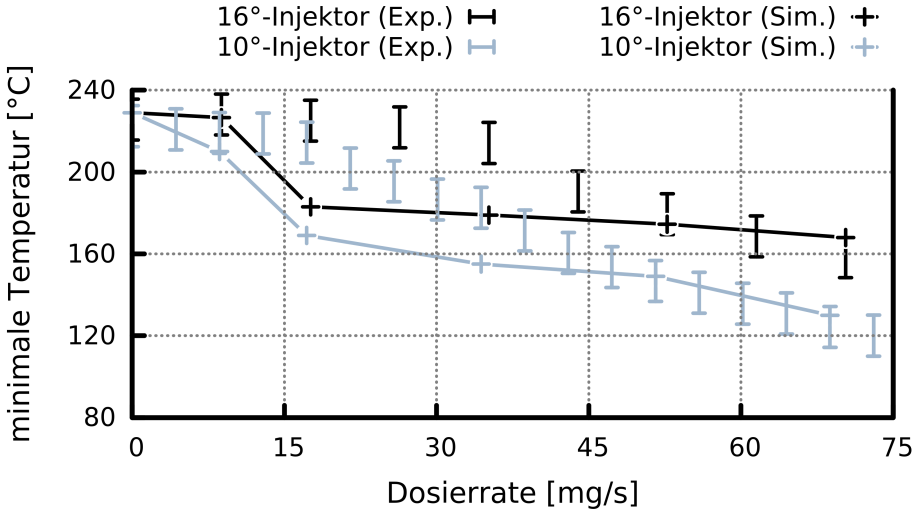
4.3.3 Diskussion und Grenzen

Prinzipiell kann die Abkühlung der Abgasrohrwand während der HWL-Dosierung physikalisch plausibel wiedergegeben werden. Jedoch ist es hierzu nötig, alle relevanten physikalischen Effekte, die in Abbildung 4.1 zusammengefasst sind, zu berücksichtigen. Dagegen ist die Harnstoffchemie aufgrund der deutlich längeren Zeitskalen für die Simulation der Wandkühlung von untergeordneter Bedeutung. Bei den untersuchten Eindosiermengen im Bereich der kritischen Dosiermenge muss zwingend die gepulste HWL-Einspritzung in der Simulation berücksichtigt werden. Daher kann keine Zeitskalierung auf Basis der Fourierzahl verwendet werden, und es ist nötig, circa 120 s an Echtzeit in der Simulation abzudecken. Eine Abhängigkeit von der Dosierhistorie kann bei den experimentellen Untersuchungen jedoch nicht festgestellt werden. Sowohl für eine Dosierrampe als auch für eine vergleichbare Konstantdosierung stellt sich nach circa 120 s am Prüfstand eine stationäre Minimaltemperatur an der Rohraußenwand ein.

Grundsätzlich sind die simulativ bestimmten Abkühlungskurven aber immer abhängig von den äußeren Randbedingungen, die oft nur abgeschätzt werden können. Besonders sensitiv hierauf ist der Regimeübergang von einer trockenen zu einer benetzten Wand, da hier ein Unterschied von wenigen Grad Celsius entscheiden kann, ob eine Wandfilmbildung stattfindet oder nicht. Tendenziell erfolgt bei den untersuchten Betriebspunkten der Regimeübergang in der Simulation bei niedrigeren Dosiermengen



(a) Betriebspunktvergleich (16°-Einspritzventil)



(b) Variation Einspritzventil ($T_{\text{Abgas}} = 300\,°\text{C}$, $\dot{m}_{\text{Abgas}} = 200\,\frac{\text{kg}}{\text{h}}$)

Abbildung 4.11: Minimale Wandtemperatur im Bereich der Spraykeule

als am Prüfstand. Somit zeigt eine benetzungsfreie Abgasanlagenkonfiguration in der Simulation auch in der Realität ein robustes Verhalten gegenüber Ablagerungsbildung. Da bei einer stärkeren Abkühlung die Wandtemperaturen in der Simulation vergleichbar zu den experimentellen Resultaten wiedergegeben werden, kann eine Vorhersage der erwarteten Ablagerungszusammensetzung analog zu Kapitel 3 erfolgen. Außerdem ermöglicht die Auswertung der Spraybeaufschlagungsdichte eine Abschätzung des Ortes der Wandfilmbildung.

5 Ablagerungsbildung im generischen Abgasstrang

Basierend auf dem in Kapitel 3 hergeleiteten Reaktionsschema für die thermische Zersetzung von Harnstoff und der in Kapitel 4 entwickelten Modellierung der Spray-Wandkühlung, wird im folgenden Kapitel die Ablagerungsbildung an einer Lkw-Abgasanlagenkonfiguration näher untersucht. Es werden der Einfluss des Betriebspunktes sowie die Spraycharakteristik auf die Ablagerungsbildung untersucht und anhand der Simulationsergebnisse diskutiert.

5.1 Versuchsaufbau

Für die Untersuchungen am Heißgasprüfstand wird eine generische Abgasanlagengeometrie aus Edelstahl (X5CrNi18-10) mit einem für mittelschwere Lkw-Applikationen üblichen Innenrohrdurchmesser von 110.3 mm verwendet. Abbildung 5.1 zeigt den schematischen Prüfstandsaufbau.

Zwei gegenseitig orientierte 90°-Bögen erhöhen die Gleichverteilung des Reduktionsmittels sowie der Gasströmung vor dem SCR-Katalysator. Die zusätzliche 90°-Umlenkung vor der Eindosierstelle wird für einen Endoskopzugang zur Bestimmung der kritischen Dosiermenge bzw. zur Beobachtung der Ablagerungsbildung benötigt. Das Endoskop (Schölly SO.HT.0017, Kamera IDS UI-2240RE-C-HQ) ist luftgekühlt und schließt plan mit dem Rohrbogen ab, um etwaige Störeffekte auf die Hauptströmung

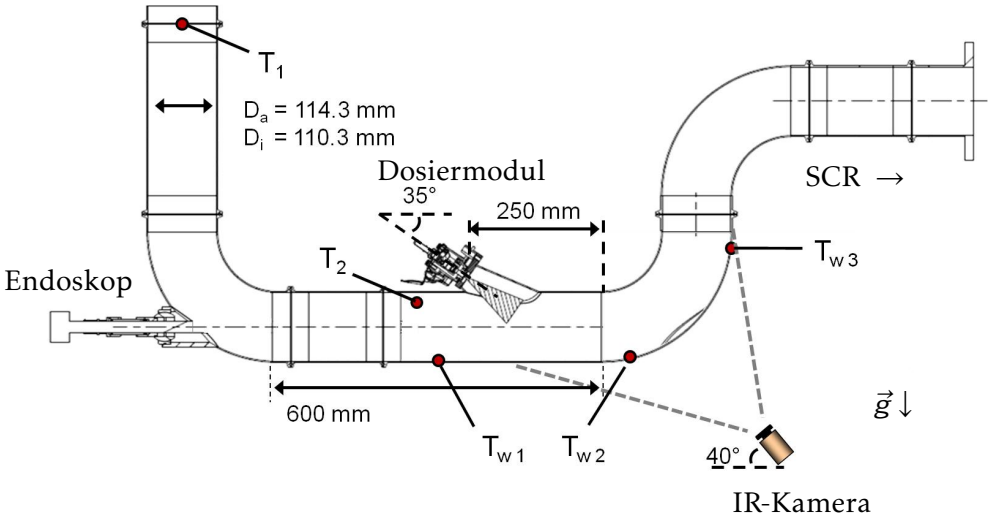


Abbildung 5.1: Prüfstandsaufbau: Experimentelle Lkw-Abgasanlagenkonfiguration

zu minimieren. Außerdem ist das Endoskop über ein Kugelgelenk verstellbar gelagert, damit eine bestmögliche Visualisierung der Ablagerungsbildung erreicht wird. Zur Beleuchtung dient eine externe Lichtquelle (Schölly Flexiscope 180X-301), die am Endoskop angeschlossen wird.

Da für die Wandtemperaturvisualisierung eine Wärmebildkamera (Infratec VarioCam) eingesetzt wird, muss auf eine Rohrisolation verzichtet werden. Auch wird auf sonstige konstruktive Maßnahmen zur Ablagerungsminimierung, wie z. B. auf eine Prallplatte oder Leitbleche, verzichtet. Die Temperaturmessung erfolgt, sowohl in der Gasströmung als auch an der Rohraußenwand, mit hierfür angebrachten Thermoelementen. Der Messfehler kann für die Temperaturmessung in der Gasströmung mit ±2 °C und für die Außenwand mit ±4 °C abgeschätzt werden. Zusätzlich wird die Wandaußentemperatur über eine Wärmebildkamera gemessen. Für eine gleichmäßige Emissivität des Rohrs wird die zu untersuchende Fläche mit einem handelsüblichen hitzebeständigen Lack schwarz lackiert. Zusätzlich zu den in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Messfehlern der IR-Messung unterliegen die gemessenen Absoluttemperaturen aufgrund der stark gekrümmten Fläche im Rohrbogen einem relativ hohen Messfehler. Jedoch ist es möglich, anhand der Wärmebildaufnahmen die Bildung und Ausbreitung des flüssigen Films abzuschätzen.

Zur Probenentnahme sind die Rohrstücke mittels Schnellspannflaschverbindungen lösbar ausgeführt, wobei die Dichtheit durch die Verwendung von Graphitdichtungen gewährleistet wird. Die AdBlue-Temperatur wird auf 63 ± 3 °C geregelt. Zur Kontrolle der eingestellten Dosierrate wird die entnommene AdBlue-Masse mit einer externen Waage überprüft. Der Flanschwinkel zwischen Abgasrohr und Dosiermodul beträgt 35°. Während der gesamten Messreihe kann keine Ablagerungsbildung im Flanschbereich festgestellt werden.

Der gewünschte Betriebspunkt wird mithilfe eines elektrischen Heizers und zwei Verdichtern erzeugt. Da eine Schnellabschaltung des Prüfstands nicht möglich ist, unterliegen die untersuchten Proben einer Abkühlzeit. Diese beträgt aufgrund der thermischen Trägheit des Abgasrohres ungefähr zwei Stunden. Etwaige Folgereaktionen können in dieser Zeit nicht ausgeschlossen werden. Die Umgebungstemperatur kann durch eine Konditionierung der Prüfstandzelle während des Prüfstandbetriebs auf circa 35 ± 5 °C temperiert werden.

5.2 Versuchsdurchführung

Zur näheren Charakterisierung der Einflussgrößen auf die Ablagerungsbildung werden die Abgastemperatur, der Abgasmassenstrom, der Einspritzdruck sowie der Einspritzventiltyp jeweils in zwei Stufen variiert. Der entsprechende vollfaktorielle Versuchsplan ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Zweistufiger vollfaktorieller Versuchsplan

	Abgastemperatur [°C]	Abgasmassenstrom [$\frac{kg}{h}$]	Einspritzdruck [bar]	Ventil
-	360	370	5	3-Loch
+	400	555	9	6-Loch

Die verwendete Abgastemperatur sowie der gewählte Abgasmassenstrom orientieren sich hierbei an dem Hoch-NOx-Bereich einer beispielhaften EURO-6-Applikation eines 6-Zylinder-Reihenmotors mit einem Hubraum von $V_H = 12.4\,dm^3$ und einem maximalen Drehmoment von $M_{max} = 2300\,Nm$ (BMEP = 23.3 bar bei $n = 930\,min^{-1}$ bis $1400\,min^{-1}$). Die in Abbildung 5.2 dargestellten Temperaturen nach Turbolader liegen typischerweise circa 30 °C über der Temperatur nach Oxidationskatalysator und Dieselpartikelfilter, die der Reglungstemperatur des Prüfstands entspricht. Der Temperaturunterschied wird jedoch durch den hohen Wärmeverlust der verwendeten Abgasanlage aufgrund der fehlenden Isolierung kompensiert. Die Abkühlung des Abgases zwischen dem Regelthermoelement (T1) und der Temperatur an der Dosierstelle (T2) beträgt je nach Betriebspunkt 20 °C bis 30 °C. Folglich sind die Temperaturen an der Dosierstelle (T2) zwischen der beispielhaften realen Applikation und dem Prüfstandversuch vergleichbar.

Für die HWL-Dosierung wird sowohl ein 6-Loch- als auch ein 3-Loch-Einspritzventil von Bosch verwendet, jeweils bei Einspritzdrücken von 5.0 ± 0.5 bar bzw. 9.0 ± 0.5 bar und einer Einspritzfrequenz f_{dos} von 1 Hz. Die Sprayeigenschaften der Ventiltypen sind, nach Bosch-Datenblatt, in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

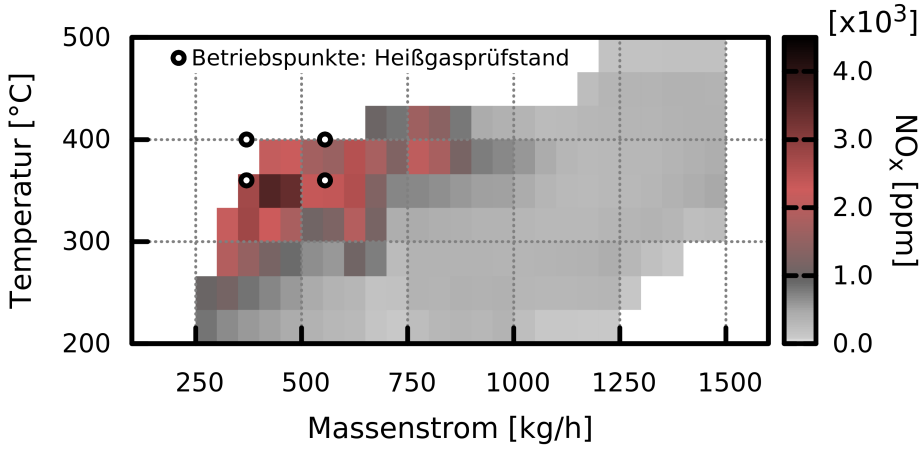


Abbildung 5.2: NOx-Kennfeld einer EURO-6-Lkw-Applikation

Tabelle 5.2: Sprayeigenschaften der verwendeten Bosch Mehrlochinjektoren für Einspritzdrücke von 5 bar und 9 bar

Typ	p [bar]	α^* [°]	β^* [°]	SMD [µm]	Dv90 [µm]	Q_{stat} [$\frac{kg}{h}$]	v_d [$\frac{m}{s}$]
3-Loch-Injektor	5	26	7.5	144	224	5.5	20
3-Loch-Injektor	9	26	8.7	100	188	7.3	26
6-Loch-Injektor	5	26	7	100	238	5.5	24
6-Loch-Injektor	9	25	9	65	170	7.3	32

* Definition Spraywinkel α und β: siehe Anhang A

Zur Bestimmung der kritischen Dosiermenge, ab der erstmalig Ablagerungen auftreten, erfolgt die HWL-Dosierung über Dosierrampen. Das heißt, ein Tastverhältnis wird jeweils 40 Minuten gehalten, gefolgt von einer fünfminütigen Dosierpause. Danach wird das Tastverhältnis um 0.5 % erhöht, wobei die Rampe bei einer deutlich sichtbaren Ablagerungsbildung abgebrochen wird. Zusätzlich werden für ausgewählte Betriebspunkte die gebildeten Ablagerungen vollständig entnommen und deren mittlere Spezieszusammensetzung mittels HPLC-Verfahren bestimmt. Aufgrund der geringen Ablagerungsmengen werden keine positionsabhängigen Unterschiede in der Zusammensetzung der Ablagerungen erwartet. Die fünfminütige Dosierpause ist ausreichend, damit die Wandtemperatur wieder ihren ursprünglichen Wert erreicht und ein Einfluss der vorhergegangenen Dosierrampen auf den Ablagerungsbeginn ausgeschlossen werden kann. Exemplarisch wird dies für den Betriebspunkt 400 °C, 555 $\frac{kg}{h}$, 5 bar in Abbildung 5.3 gezeigt.

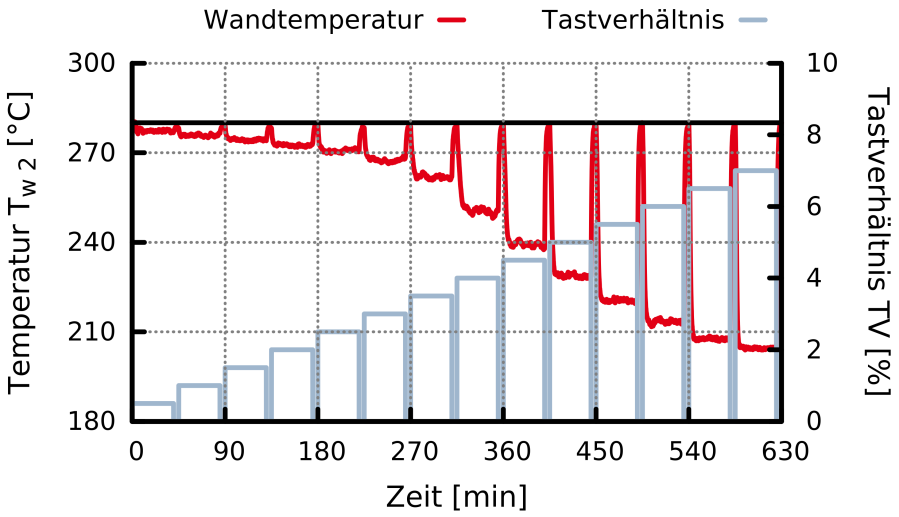


Abbildung 5.3: Versuchsdurchführung: Einspritzrampe (Stufenfunktion) und Wandtemperatur für den Betriebspunkt 400 °C, 555 $\frac{kg}{h}$, 5 bar

Als kritische Dosiermenge wird diejenige Dosierrate definiert, ab der in der Dosierpause optisch deutlich sichtbare Ablagerungen an der Rohrwand existieren. Auf Basis der verwendeten diskreten Dosierrampe von 0.5 %igen Schritten im Tastverhältnis (TV) und der Unsicherheit in der Bestimmung der kritischen Dosiermenge kann die Standardabweichung mit $\sigma_{\mathrm{krit,dos}} = 1\%$ TV abgeschätzt werden.

Grundsätzlich muss jedoch für eine Ablagerungsbildung ein flüssiger Film vorhanden sein (siehe Kapitel 2). Das heißt, die Wandfilmbildung setzt bei niedrigeren oder zumindest bei gleichen Dosierraten wie die Ablagerungsbildung ein. Mithilfe der Wärmebildkamera kann der Beginn einer stabilen Wandfilmbildung identifiziert werden. Zwischen den einzelnen Betriebspunkten wird das Rohr bei einer Temperatur von 550 °C und einem Massenstrom von 555 $\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$ für circa 2–3 h ausgeheizt, bis keine Ablagerungen optisch sichtbar sind.

Ein etwaiger Alterungseffekt des Rohrs durch eine veränderte Oberflächenbeschaffenheit wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht. Jedoch wurde vor der Messreihe eine intensive Vorkonditionierung der Abgasanlage mit Harnstoffwasserlösung durchgeführt. Während der gesamten Versuchsdurchführung konnte kein systematischer Drift beobachtet werden. Auf eine Randomisierung des Versuchsplans wurde ebenso wie auf eine Blockbildung verzichtet, um die Rüstzeiten am Prüfstand zu minimieren.

5.3 Experimentelle Ergebnisse

5.3.1 Effektwerte der untersuchten Einflussgrößen

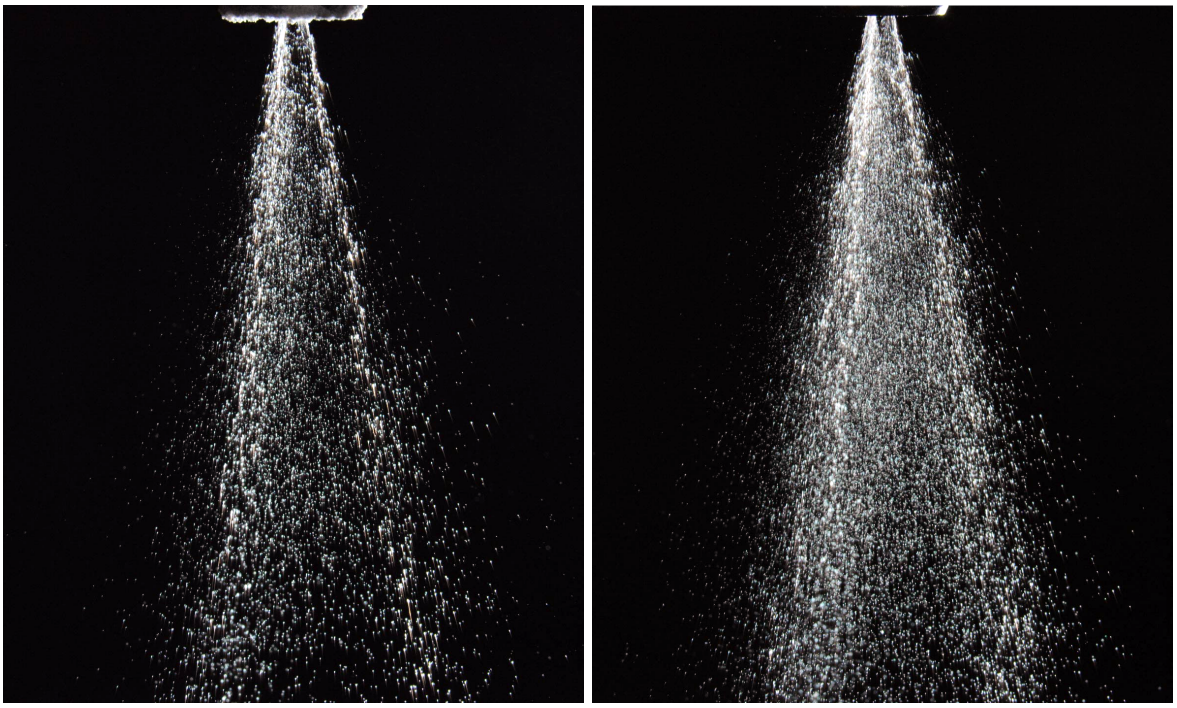
Anhand eines vollfaktoriellen Versuchsplans werden die Einflussgrößen:

- Abgastemperatur
- Abgasmassenstrom
- Einspritzdruck
- Ventiltyp

auf ihren Einfluss auf Ablagerungsbildung bzw. kritische Dosiermenge untersucht. Die Wirkung der einzelnen Einflussgrößen ist hierbei unterschiedlich. Eine Erhöhung der Abgastemperatur bewirkt eine direkte Erhöhung der Wandtemperatur. Hieraus kann, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, ein anderes Tropfendepositionsregime folgen, woraus sich eine geringe Tropfenmasse an der Wand ablagern kann. Falls die Wandtemperatur höher als die Leidenfrosttemperatur ist, findet keine Tropfendeposition statt. Des Weiteren bewirkt eine höhere Wandtemperatur eine erhöhte HWL-Verdampfung. Derselbe Effekt wird durch eine Erhöhung des Abgasmassenstroms erzielt, da hieraus ein größerer Wärmeübergangskoeffizient zwischen Abgas und Wand $\alpha_{\mathrm{g-w}}$ resultiert und somit

der konvektive Wärmeübergang steigt. Außerdem führt eine Massenstromerhöhung zu einer gesteigerten Fließgeschwindigkeit des Wandfilms. Falls hieraus eine großflächigere Wandfilmbenetzung resultiert, wird der Gesamtverdampfungsmassenstrom infolge der vergrößerten Filmoberfläche gesteigert. Ebenfalls wird die flächenspezifische Verdampfungsrate durch den gesteigerten konvektiven Stoffübergang erhöht. Eine Erhöhung des Einspritzdrucks bewirkt kleinere und schnellere Tropfen. Abbildung 5.4 zeigt die Sprayvisualisierung für den 3-Loch-Injektortyp. Es ist deutlich zu erkennen, dass aus einer Erhöhung des Einspritzdrucks von 5 bar (Abbildung 5.4(a)) auf 9 bar (Abbildung 5.4(b)) ein optisch dichteres Spray aufgrund kleinerer Tropfen resultiert. Dies kann je nach Abgasanlagenkonfiguration zu einer Reduzierung der lokalen Beaufschlagungsmenge führen und damit die lokale Abkühlung der Wand senken. Des Weiteren führt ein geringerer Sauterdurchmesser zu einer schnelleren Tropfenverdunstung. Die Verwendung eines 6-Loch-Injektors anstatt eines 3-Loch-Injektors verspricht durch die großflächigere Auffächerung des Sprays ebenfalls eine Absenkung der maximalen lokalen Beaufschlagungsdichte.

Die experimentellen Ergebnisse für die kritische Dosiermenge sind in Abbildung 5.5 zusammengefasst. Die relativ niedrigen Absolutwerte für die bestimmten kritischen Dosiermengen im Vergleich zur realen Applikation im Fahrzeug können auf die nicht isolierte Rohrwand zurückgeführt werden. Unter der Annahme eines Fehlers 1. Art (α-



(a) 3-Loch-Injektor: 5 bar (b) 3-Loch-Injektor: 9 bar

Abbildung 5.4: Visualisierung des Einspritzdruckeinflusses auf das ausgebildete Spray (Blesinger et al. (2011))

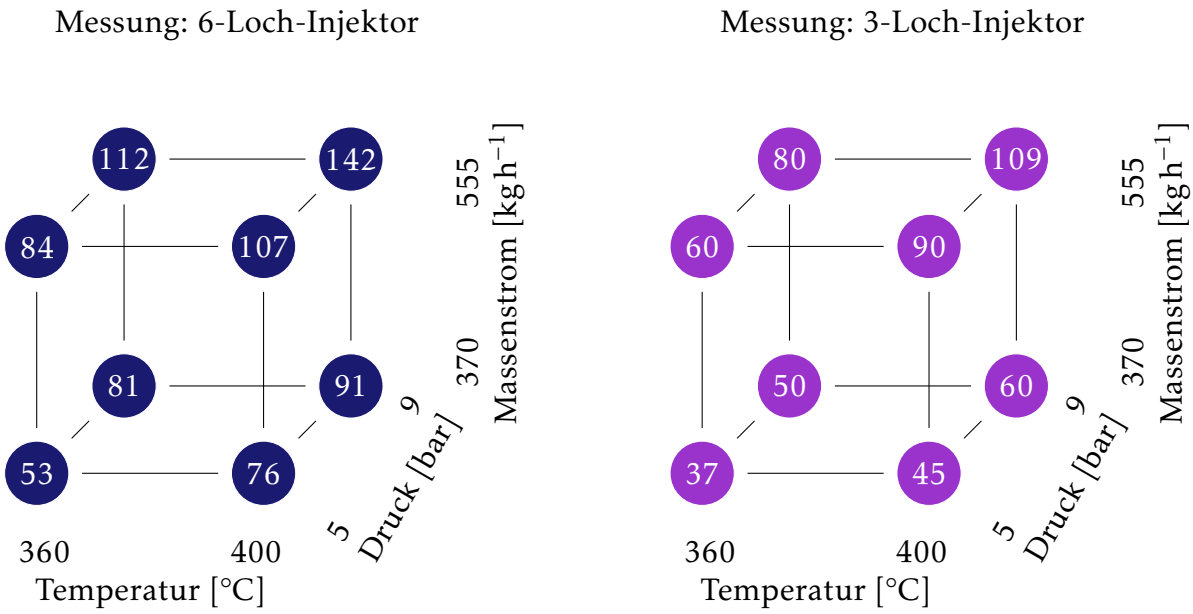
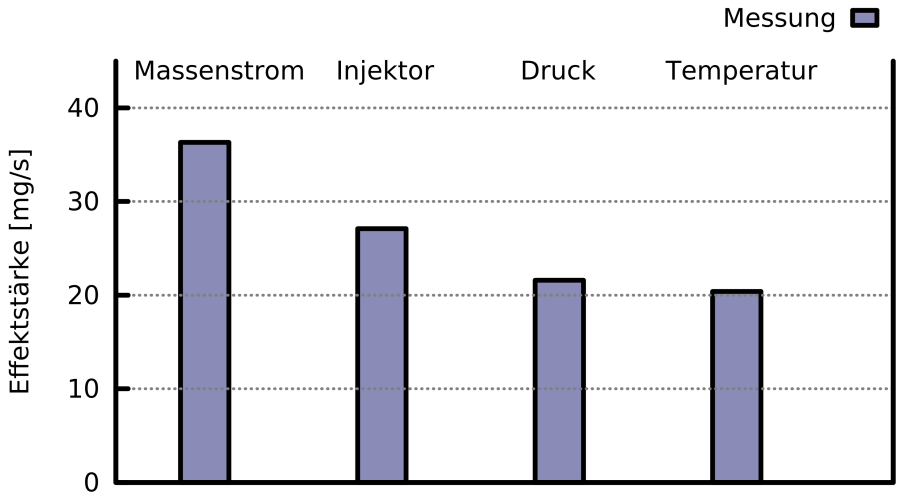


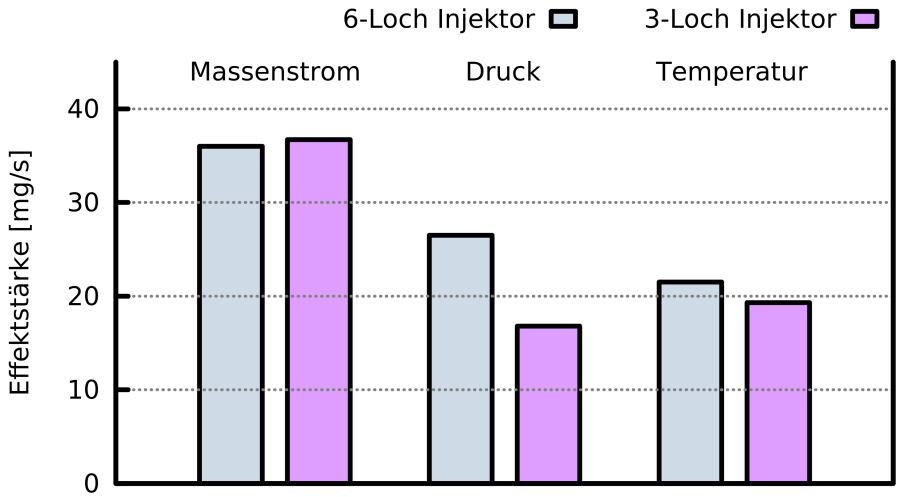
Abbildung 5.5: Versuchsergebnisse: Kritische Dosiermenge

Fehler) von 0.90 und eines Fehlers 2. Art (β-Fehler) von 0.60 kann bei dem vorliegenden Versuchsplan ein Absolutbetrag eines Effektes in Höhe der vorliegenden Standardabweichung als signifikant angesehen werden (Siebertz et al. (2010)). Als Effekt wird die Differenz des Mittelwertes bei der Einstellung + und dem Mittelwert bei der Einstellung - des Versuchsplans (Tabelle 5.1) bezeichnet (Grove und Davis (1992)). Das heißt, ein Absoluteffektbetrag von 20 $\frac{\text{mg}}{\text{s}}$ kann als signifikant angesehen werden.

Abbildung 5.6 zeigt die gemessenen Effektwerte der Parametervariation, woraus sich eine eindeutige Signifikanz für den Massenstrom und den Injektortyp feststellen lässt. Die Effektstärke des Einspritzdrucks variiert je nach verwendetem Injektortyp, wie die injektorindividuelle Auswertung in Abbildung 5.6(b) zeigt. So liegt bei dem 6-Loch-Injektor ebenfalls eine signifikante Effektstärke vor. Die Abgastemperatur liegt bei der verwendeten Versuchsführung an der Grenze, wobei hier nochmals auf den beschränkten Parameterraum hingewiesen werden muss. Bei allen untersuchten Punkten liegt die Wandtemperatur infolge der fehlenden Rohrisolierung unter der Leidenfrosttemperatur. Das heißt, der Regimeübergang zwischen heißer und kalter Wand wird nicht betrachtet. Die größte Signifikanz wird bei der Variation des Abgasmassenstroms erreicht. Da eine alleinige Erhöhung der Wandtemperatur hierfür nicht verantwortlich ist, wie die Variation der Abgastemperatur gezeigt hat, kann die positive Wirkung hauptsächlich auf die unterschiedlichen Fließ- und Verdampfungsgeschwindigkeiten des Wandfilms zurückgeführt werden. Die maximale lokale Beaufschlagungsdichte wird durch eine größere Auffächerung des Sprays mittels eines 6-Loch-Injektors stärker gesenkt als nur mit einer alleinigen Drucksteigerung. Folglich weist eine Änderung des Injektortyps einen höheren Effektwert als eine Druckvariation auf.



(a) Effektberechnung: Versuchsplan gesamt



(b) Effektberechnung: Injektor individuell

Abbildung 5.6: Die Effektwerte der Variationsparameter im Experiment

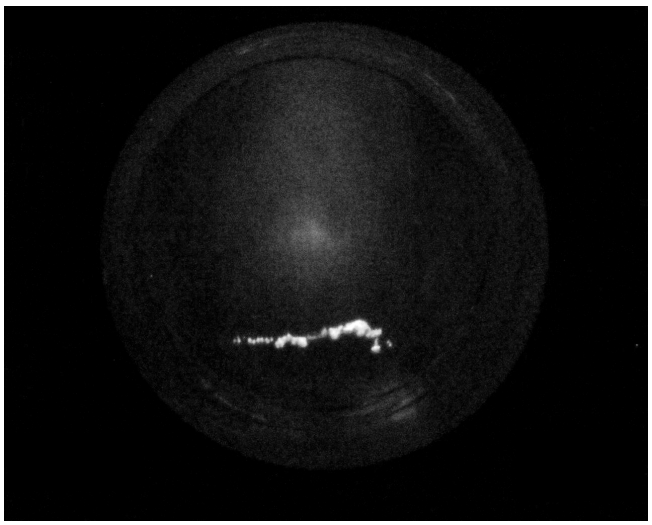
5.3.2 Bildungsort

Die beobachtete Ablagerungsbildung beginnt stromab am Rand des flüssigen Films (Abbildung 5.7). Der exakte Ort ist hierbei abhängig von der Gasgeschwindigkeit und damit von der Fließgeschwindigkeit des Films. Bei sehr hohen Abgasmassenströmen fließt der flüssige Film direkt in den SCR-Katalysator, bevor eine Ablagerungsbildung beobachtet werden kann. Eine Ablagerungsbildung am Randgebiet der Sprayauftrefffläche kann erst bei längeren Dosierzeiten beobachtet werden, da aufgrund der niedrigen Filmtemperatur im Bereich der Sprayauftrefffläche infolge von Spray-Wandkühlung und Wasserverdunstung die Reaktionskinetik langsam ist. Existieren jedoch Ablagerungen in diesem Bereich, wachsen diese kontinuierlich beim Auftreffen von HWL-Spray an.

Die TG-Grundlagenexperimente zur Zersetzung von Harnstoff (siehe Kapitel 3) zeigen einen signifikanten Einfluss des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen auf die zu erwartende Bildung von Cyanursäure. Transferiert auf eine Abgasanlage bedeutet dies, dass existierende Störstellen, an denen sich der Wandfilm aufstauen kann, die Ablagerungsbildung beschleunigen. Zur experimentellen Überprüfung wird die vorliegende Abgasanlage leicht modifiziert. Der Flanschwinkel wird von 35° auf 45° erhöht, um den Sprayauftreffpunkt stromauf in das gerade Rohrstück zu verschieben. Des Weiteren wird zwischen dem geraden Flanschrohr und den darauf folgenden zweifach-90°-Umlenkungen eine Schnellspannflanschverbindung inklusive Graphitdichtring eingesetzt. Da der Graphitdichtring nicht vollständig plan mit dem Rohr abschließt, entsteht eine Störstelle, an der sich Wandfilm aufstauen kann. Das Aufstauen des flüssigen Films führt zu einer Reduktion des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen. Verglichen mit einem frei fließenden Film nehmen folglich aufgrund der kleineren Filmoberfläche sowohl die Verdampfungsrate der gelösten Isocyansäure als auch die Harnstoffverdunstungsrate ab, woraus eine verstärkte Bildung von Cyanursäure resultiert. Abbildung 5.7 zeigt das Aufstauen des Wandfilms und die Ablagerungsbildung direkt an der Störstelle. Dies kann ebenfalls reproduziert werden, wenn die Flanschverbindung durch eine unbearbeitete Schweißnaht ersetzt wird (Abbildung 5.7). Folglich muss jede Störstelle, welche die Fließbewegung des Wandfilms einschränken könnte, in einer realen Applikation unbedingt vermieden werden, um ihre Robustheit bezüglich auftretender Ablagerungsbildung zu steigern.

5.3.3 Ablagerungsart und -menge

Bei ausgewählten Betriebspunkten werden Proben entnommen und mittels HPLC-Verfahren analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Für alle untersuchten Betriebspunkte kann als Hauptablagerungskomponente mit einem Massenanteil von circa 80 % Cyanursäure identifiziert werden. Die restlichen 20 % bestehen



(a) Glattes Rohr ohne Störstelle

(b) Rohr mit Störstelle: Dichtring

(c) Rohr mit Störstelle: Schweißnaht

Abbildung 5.7: Ort der Ablagerungsbildung für den Betriebspunkt 400 °C, 370 $\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}$, 9 bar

Tabelle 5.3: HPLC-Analyseergebnisse der in der Abgasanlage vorhandenen Ablagerungen in Abhängigkeit vom Betriebspunkt

Abgastemperatur	[°C]	360	360	400	400	400	360
Abgasmassenstrom	$[\frac{kg}{h}]$	370	370	370	555	555	555
Einspritzdruck	[bar]	9	5	5	9	5	5
Biuret	[w.–%]	0.7	0.3	0.2	0.0	0.1	0.5
Melamin	[w.–%]	0.0	0.1	0.1	0.2	0.0	0.3
Ammelid	[w.–%]	11.8	12.9	13.0	12.7	16.0	14.7
Ammelin	[w.–%]	1.8	2.1	2.2	2.2	2.8	2.7
Cyanursäure	[w.–%]	78.7	85.0	80.0	85.6	82.3	84.0
Triuret	[w.–%]	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Harnstoff	[w.–%]	0.8	1.3	0.5	0.5	0.4	1.3
Summe	[%]	93.9	101.7	96.0	101.2	101.6	103.5
Gesamtmasse	[g]	0.3	3.3	5.3	18.9	6.6	1.8

hauptsächlich aus Ammelid. Alle übrigen Folgeprodukte können nur in unbedeutenden Massenanteilen gefunden werden. Somit decken sich die Ergebnisse sowohl mit den in Kapitel 3.6 vorgestellten Untersuchungen am U-Rohr als auch mit Fahrzeugergebnissen aus der Literatur (Munnannur et al. (2012)). Ein Einfluss der Variationsparameter auf die Zusammensetzung der Ablagerungen kann in dieser Versuchsreihe nicht festgestellt werden, da sich die Unterschiede alle im Rahmen der Messungenauigkeit der HPLC-Analyse bewegen. Vollständigkeitshalber sind die absoluten Ablagerungsmassen mit angegeben, jedoch sind diese nicht direkt miteinander vergleichbar, da die Länge der Dosierrampen für die unterschiedlichen Betriebspunkte differiert.

5.4 Simulation

In der Simulation wird nur der für die Ablagerungsbildung relevante Bereich, bestehend aus dem geraden Mischrohr, dem Dosierflansch und der ersten 90°-Umlenkung, berücksichtigt (Abbildung 5.1). Als Einlassrandbedingung werden die Strömungsgeschwindigkeit, die Gastemperatur, die turbulent kinetische Energie und die Dissipationsrate des stationären Strömungsfelds der vollständigen Abgasanlage verwendet. Des Weiteren basiert die Initialisierung des Rechengebietes auf einer stationären Strömungslösung. Das Berechnungsgitter besteht für den zu untersuchenden Teilbereich aus circa 0.75 Mio. Hexaederzellen mit 20 wandparallelen Prismenschichten ($y^+ < 5$). Die Numerikeinstellungen sind identisch zu denen, die in Kapitel 4.3.2 verwendet wurden. Die Wärmeleitung in der Wand wird in alle Raumrichtungen berücksichtigt, wobei die Wandnormale mit zehn Zellschichten aufgelöst ist. Die Initialisierung des Sprays erfolgt auf Basis der Bosch-Typdatenblätter für die verwendeten Injektoren. Jeder Einspritzimpuls wird in circa 30 Zeitschritte aufgelöst. Dies entspricht, je nach

Tastfrequenz, einem Simulationszeitschritt in der Einspritzphase zwischen 0.5 und 5 ms. Beim geschlossenen Einspritzventil wird der Simulationszeitschritt zur Reduktion der Simulationsdauer erhöht. Das Tastverhältnis wird in der Simulation in 1 %igen Schritten variiert. Insgesamt werden 120 s Echtzeit in der Simulation gerechnet.

5.4.1 Spraykühlung

Da der Wärmeübergangskoeffizient zur Umgebung $\alpha_{w-\infty}$ sowie die Emissivität der Rohraußenwand $\epsilon_{w-\infty}$ unbekannt sind, werden diese mithilfe der gemessenen Gas- und Wandtemperaturen abgeglichen. Für den Betriebspunkt 400 °C, 555 $\frac{kg}{h}$ ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den simulierten Temperaturen bei einem Wärmeübergangskoeffizienten von $\alpha_{w-\infty} = 15\,\frac{W}{m^2\,K}$ und einer Rohremissivität von $\epsilon_{w-\infty} = 0.3$ für den nicht lackierten Rohrbereich bzw. von $\epsilon_{w-\infty} = 0.54$ für den lackierten Rohrbereich. Die Umgebungstemperatur wird in der Simulation als konstant mit $T_\infty = 35\,°C$ angenommen. Abbildung 5.8 zeigt die Temperatur der Messstelle T_{w2}. Die Messstelle liegt im Hauptauftreffbereich des Sprays und repräsentiert somit in guter Näherung die Minimaltemperatur. Für alle untersuchten Tastverhältnisse wird eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten erzielt, insbesondere wird der zeitliche Abkühlungsverlauf von der Simulation realistisch wiedergegeben. Für hohe Dosierraten sind die berechneten Wandtemperaturen nach 120 s zwar tendenziell niedriger als im Experiment, jedoch bewegen sich die Abweichungen noch im tolerierbaren Bereich. Die Simulationsergebnisse bestätigen somit, dass die in Kapitel 4 vorgestellten Modellierungen eine realistische Abbildung der transienten Abkühlung der Rohrwand ermöglichen. Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Wärmebildaufnahmen

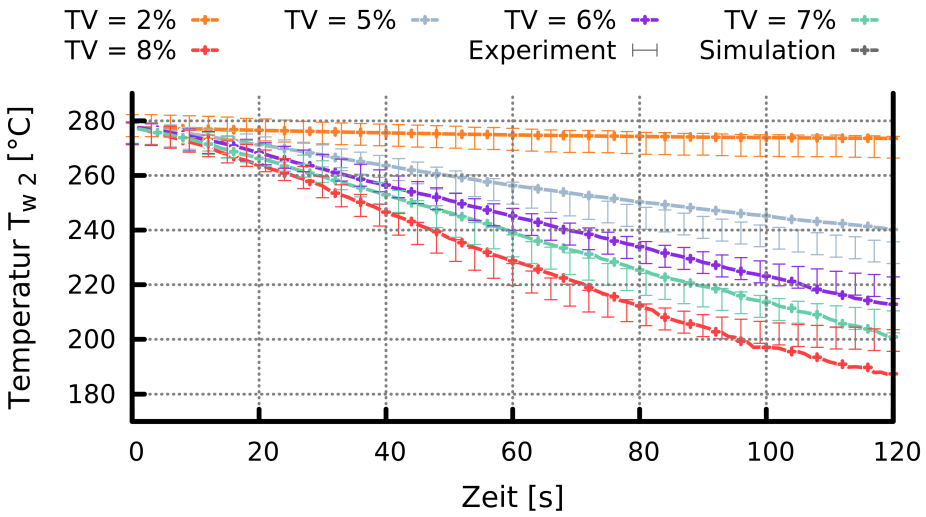
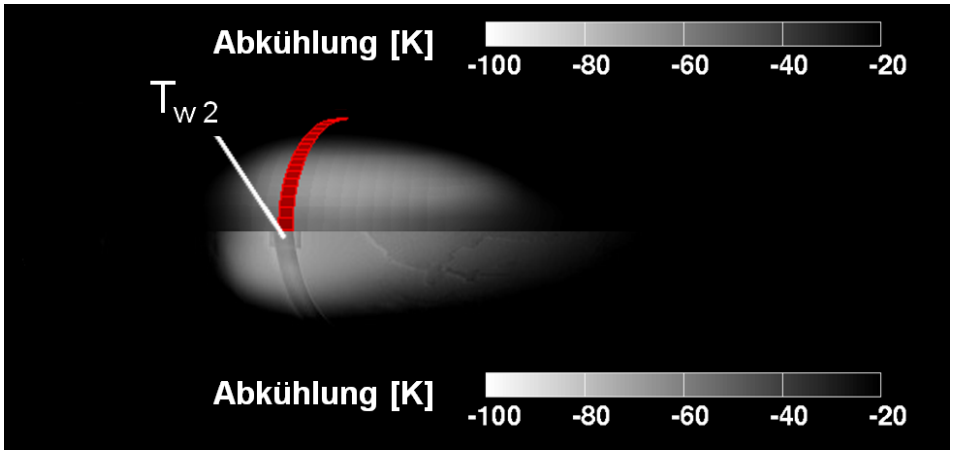
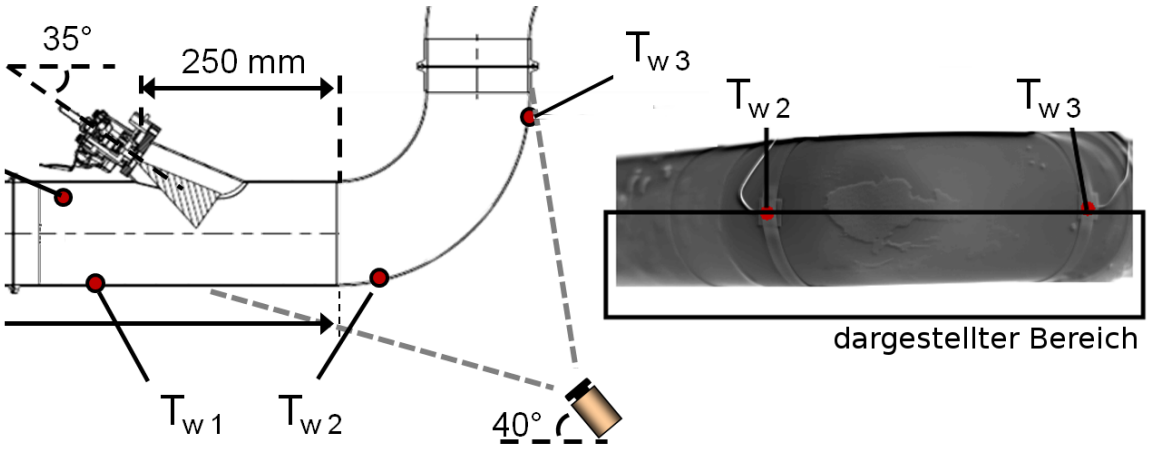


Abbildung 5.8: Wandtemperaturen am Rohrbogen, Messstelle T_{w2}. Betriebspunkt: 400 °C, 555 $\frac{kg}{h}$, 9 bar

zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Auf der oberen Bildhälfte der Abbildung 5.9(a) ist die berechnete Wandabkühlung dargestellt, auf der unteren die gemessene Wandabkühlung. Zur besseren Vergleichbarkeit ist in der Simulation die Position der Metallschelle zur Thermoelementbefestigung rot markiert. Die Wärmebildkamera ist im 40°-Winkel auf den Rohrbogen gerichtet, entsprechend der schematischen Darstellung in Abbildung 5.9(b).



(a) Berechnete (obere Bildhälfte) und gemessene Wandabkühlung (untere Bildhälfte)



(b) Position und Blickrichtung der Wärmebildkamera

Abbildung 5.9: Vergleich: Simulationsergebnis mit Wärmebildaufnahme. Betriebspunkt: 400 °C, 555 $\frac{\text{kg}}{\text{h}}$, 9 bar, TV = 7 %

Sowohl die Wandabkühlung als auch die Ausdehnung des Wandfilms werden von der Simulation tendenziell gut vorhergesagt. Die größere benetzte Fläche im Experiment kann darauf zurückgeführt werden, dass sich nach einer Echtzeit von 120 s in der Simulation noch kein komplett stationärer Wandfilm ausgebildet hat. Der entsprechende zeitliche Verlauf der benetzten Fläche in der Simulation ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Für ein Tastverhältnis von TV = 6 % findet hier eine dauerhafte flüssige Benet-

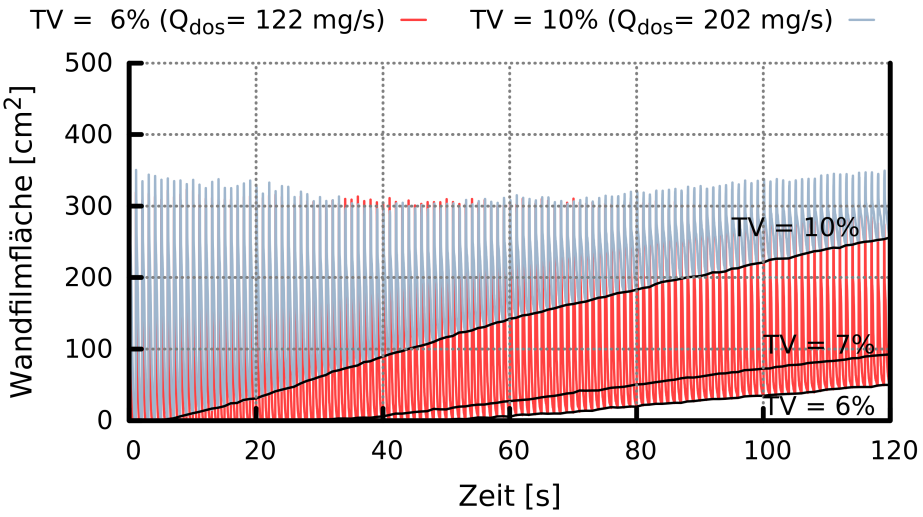


Abbildung 5.10: Berechnete benetze Fläche. Betriebspunkt: 400 °C, 555 $\frac{\text{kg}}{\text{h}}$, 9 bar

zung der Rohrwand erst nach einer Dosierdauer von circa einer Minute statt. Dagegen startet die Wandfilmbildung bei einem höheren Tastverhältnis, wie z. B. TV = 10 %, sofort mit Dosierbeginn.

5.4.2 Kritische Dosiermenge

Die kritische Dosiermenge wird in der Simulation als diejenige Dosiermenge bestimmt, ab der erstmals eine Akkumulation der Wandfilmmasse über mehrere Einspritzungen stattfindet. Abbildung 5.11 zeigt dies beispielhaft für den Betriebspunkt 400 °C, 555 $\frac{\text{kg}}{\text{h}}$, 9 bar. Ab einem Tastverhältnis von 6 % findet hier eine Akkumulation des Wandfilms über die einzelnen Einspritzungen statt und es bildet sich ein flüssiger Film. Dieser Punkt wird in der Simulation als kritische Dosiermenge definiert.

Da in der Simulation die Wandtemperaturen bei einer Halbierung des Abgasmassenstroms überschätzt werden, wird dies durch eine Korrektur der äußeren Randbedingungen kompensiert. Somit wird für den niedrigen Abgasmassenstrom von 370 $\frac{\text{kg}}{\text{h}}$ ein Wärmeübergangskoeffizient zur Umgebung von $\alpha_{\text{w}-\infty} = 17\ \frac{\text{W}}{\text{m}^2\,\text{K}}$ und eine Emissiviät von $\epsilon_{\text{Lack}} = 0.5$ verwendet. Dagegen wird für den hohen Abgasmassenstrom von 555 $\frac{\text{kg}}{\text{h}}$ ein $\alpha_{\text{w}-\infty} = 15\ \frac{\text{W}}{\text{m}^2\,\text{K}}$ und ein $\epsilon_{\text{Lack}} = 0.54$ gewählt. Auf eine individuelle Anpassung der Emissivität für jeden einzelnen Prüfstandlauf wird zugunsten konstanter Randbedingungen in der Simulation verzichtet. Hieraus resultiert ein Fehler, da im Experiment aufgrund der mangelnden Hitzebeständigkeit des verwendeten Lacks keine konstante Emissivität über alle Prüfstandläufe gewährleistet war. Zur Fehlerabschätzung sind in Tabelle 5.4 die gemessenen Temperaturen bei einem Tastverhältnis von TV = 0 % den simulierten Temperaturen gegenübergestellt.

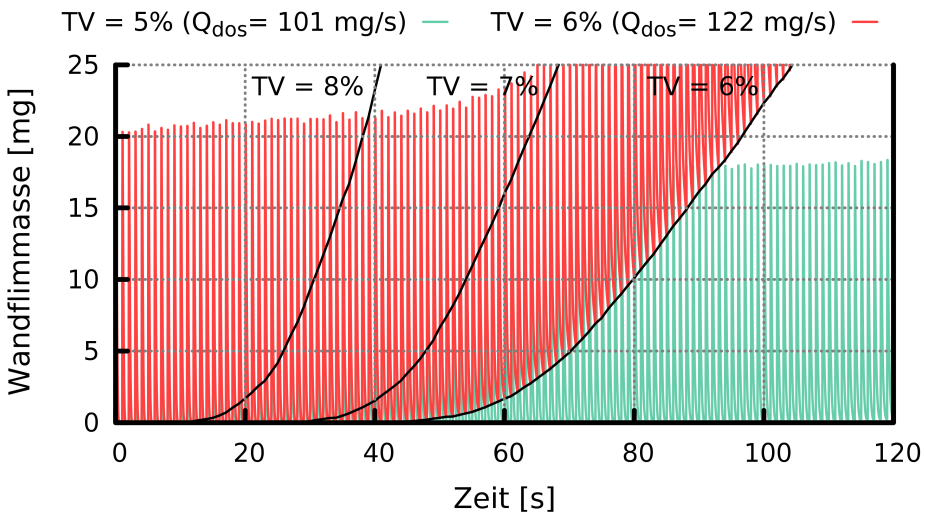


Abbildung 5.11: Berechnete Wandfilmmasse. Betriebspunkt: 400 °C, 555 $\frac{kg}{h}$, 9 bar

Tabelle 5.4: Fehlerabschätzung: Simulierte und gemessene Temperaturen bei TV = 0 %

Gastemperatur [°C]	Massenstrom [$\frac{kg}{h}$]	$T_{2,Sim}$ [°C]	$T_{2,Exp}$ [°C]	$T_{w1,Sim}$ [°C]	$T_{w1,Exp}$ [°C]	$T_{w2,Sim}$ [°C]	$T_{w2,Exp}$ [°C]
Einspritzdruck: 5 bar							
360	370	330	335	253	253	240	238
360	555	338	342	259	279	250	242
400	370	366	371	281	279	264	260
400	555	376	379	299	300	280	277
Einspritzdruck: 9 bar							
360	370	330	335	253	249	240	232
360	555	338	340	259	278	250	242
400	370	366	368	281	282	264	260
400	555	376	378	299	301	280	276

Sim: Simulation, Exp: Experiment, Position der Messtellen: siehe Abbildung 5.1

Abbildung 5.12 zeigt die in der Simulation bestimmten Werte für die kritische Dosiermenge im Vergleich zu den Messergebnissen. Zur Begrenzung des Simulationsaufwands wird, im Gegensatz zum Experiment, auf eine Injektorvariation verzichtet, da die Sensitivität der numerischen Simulation auf eine Variation der Beaufschlagungsdichte schon durch die Einspritzdruckvariation abgedeckt wird. Analog zu den experimentellen Resultaten (Abbildung 5.6) zeigt Abbildung 5.13 die Auswertung der Effektwerte für die Simulationsergebnisse. Die Effektwerte der Einflussparameter Abgastemperatur und Einspritzdruck werden von der Simulation weitestgehend identisch zu den experimentell bestimmten Effektwerten vorhergesagt. Im Gegensatz zum Experiment weist die Simulation jedoch keine Sensitivität gegenüber einer Veränderung des Abgasmassenstroms auf. Hierfür sind im Wesentlichen folgenden Gründe verantwortlich: Bei der

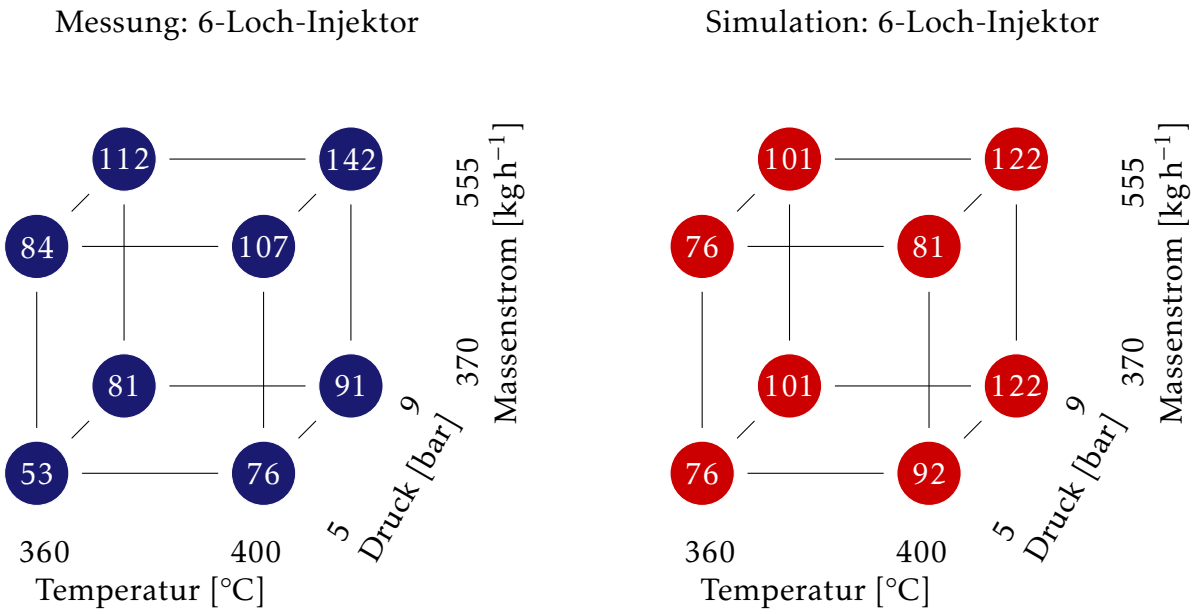


Abbildung 5.12: Gegenüberstellung Simulations- und Messergebnisse: Kritische Dosiermenge

Harnstoffverdunstung wird der konvektive Stofftransport über eine Modellierung nach dem Kinetikansatz (siehe Kapitel 4.1.2) nicht berücksichtigt. Das heißt, die flächenbezogene Verdampfungsrate ist unabhängig vom Abgasmassenstrom. Hieraus folgt die Notwendigkeit, die Harnstoffverdunstung in zukünftigen Arbeiten analog zu Birkhold et al. (2006) über ein kombiniertes Modell, z. B. nach Sill (1982) und Himmelsbach (1992), zu beschreiben.

Des Weiteren ist durch die Definition der kritischen Dosiermenge in der Simulation nur die Filmbildung im Bereich der Spraybeaufschlagung relevant. Der Effekt,

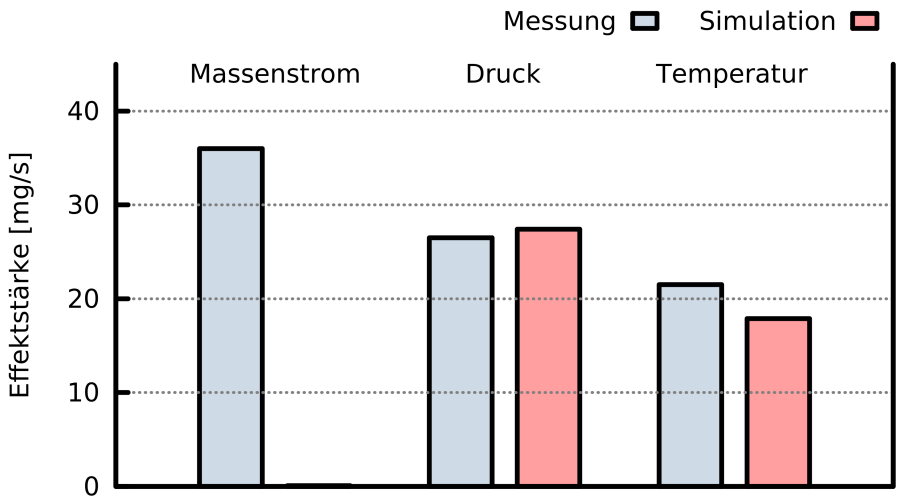


Abbildung 5.13: Die Effektwerte der Variationsparameter in der Simulation im Vergleich zu den experimentell bestimmten Effektwerten

wonach ein höherer Massenstrom zu einer höheren Filmfließgeschwindigkeit führt und damit sowohl die für die Verdampfung zur Verfügung stehende Filmoberfläche vergrößert wird, als auch die für die chemischen Reaktionen zur Verfügung stehende Zeit verkürzt wird, wird definitionsbedingt nicht berücksichtigt. Zu diesem Zweck ist eine Definition der kritischen Dosiermenge analog zum Versuch nötig, also der Ablagerungsbeginn. Hierzu muss jedoch in der Simulation anstatt 120 s Echtzeit circa 20 min Echtzeit abgedeckt werden, damit die Zeitskalen für die chemischen Reaktionen entsprechend aufgelöst werden. Da die Simulationsdauer auf 8 CPUs für 2 min Echtzeit circa 10 d beträgt und eine stärkere Parallelisierung aufgrund der geringen Netzgröße nicht zielführend ist, bedeutet die Abdeckung von 20 min Echtzeit in der numerischen Simulation einen erheblichen Mehraufwand. Da dies bei der durchgeführten Betrachtung nicht erfolgt, ist die Modellierung der chemischen Reaktionen hier nicht zwingend nötig. Des Weiteren wird die Wandtemperaturerhöhung aufgrund des höheren konvektiven Wärmeübergangs teilweise durch die Verwendung von unterschiedlichen äußeren Randbedingungen ($\alpha_{w-\infty}$ und ϵ_{Lack}) korrigiert. Durch die relativ grobe Rasterung des Tastverhältnisses von TV = 1 % kann der restliche Einfluss nicht mehr aufgelöst werden.

5.4.3 Art und Menge der Ablagerungen

Die in Kapitel 3.4 beschriebenen isothermen thermogravimetrischen Grundlagenexperimente weisen Zeitskalen für die reine Harnstoffzersetzung unter Laborbedingungen im Bereich von 0.5 bis 2 h auf. Diese Zeitskalen können auch an der untersuchten Abgasanlage am Heißgasprüfstand bestätigt werden. Abbildung 5.14 zeigt exemplarisch den Verlauf der Ablagerungsbildung für den Betriebspunkt 360 °C, 370 $\frac{kg}{h}$, 9 bar, wobei hier nach 5 min noch keine signifikante Ablagerungsbildung sichtbar ist. Erst ab circa 20 min ist eine deutliche Ablagerungsbildung erkennbar, das heißt, für eine genaue Bestimmung der kritischen Dosiermenge ist, analog zum Experiment, eine deutlich längere Simulationsdauer als 2 min Echtzeit nötig. Für eine weiterführende Berechnung der Art und Menge der Ablagerungen ist, je nach Betriebsbedingungen, eine entsprechend längere Simulationsdauer erforderlich. Dies bedeutet einen erheblichen Rechenaufwand in der numerischen Simulation. Eine Trennung der Zeitskalen ist nur schwer möglich, da sowohl die Einspritzung als auch die Filmbewegung abgebildet werden müssen. Die Einspritzung muss mitberechnet werden, da ansonsten die vorhandene Filmmasse sowie die resultierende Filmhöhe nicht korrekt berechnet werden können. Wie in Kapitel 3.3.2 erläutert, besitzt die Filmhöhe einen entscheidenden Einfluss auf die Ablagerungsbildung, insbesondere auf die Cyanursäurebildung.

Die Filmbewegung ist notwendig, um zum einen die Verweilzeit der Spezies bei den jeweiligen vorherrschenden Wandtemperaturen abbilden zu können, und zum anderen

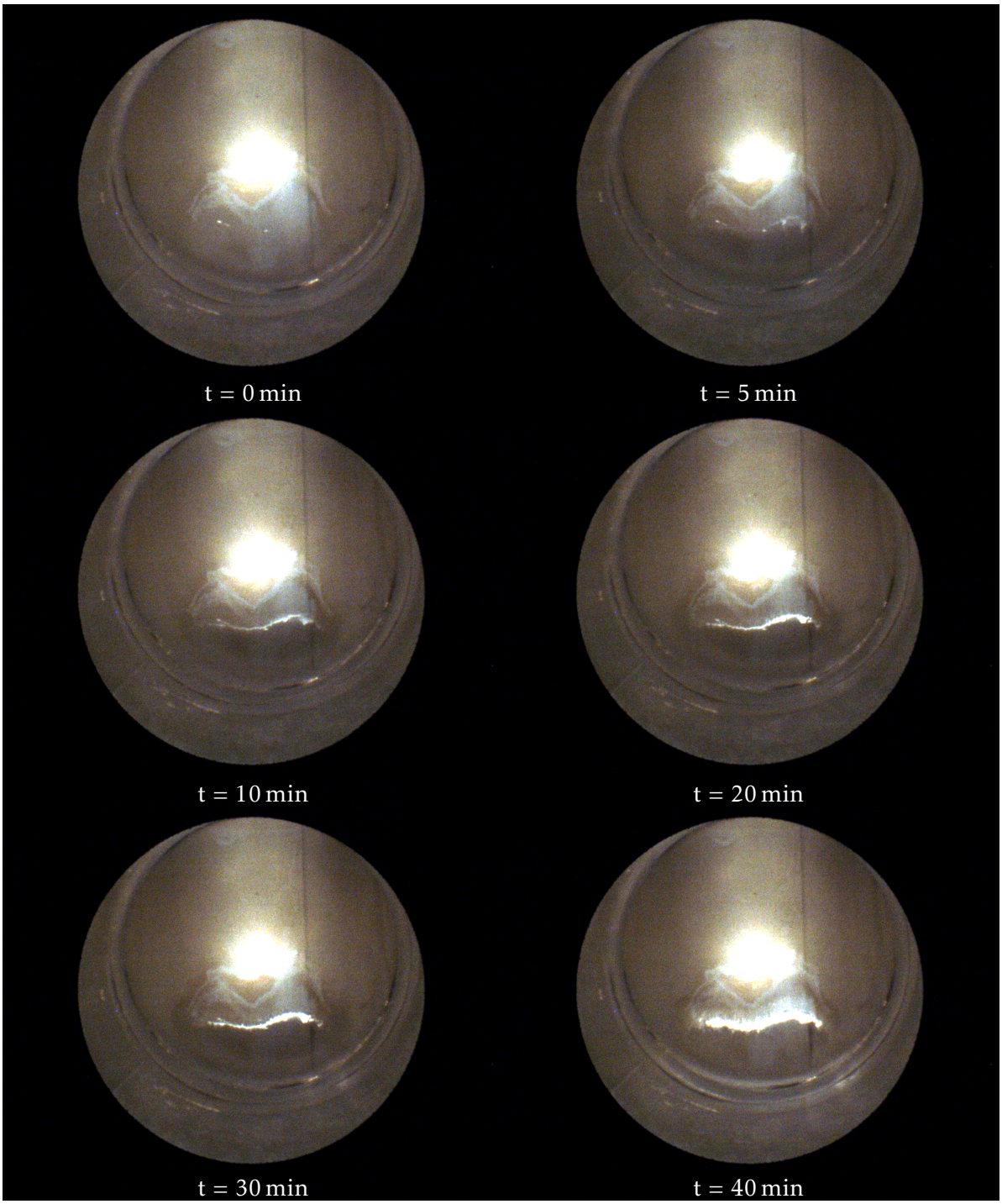


Abbildung 5.14: Zeitskalen der Ablagerungsbildung, exemplarisch dargestellt am Betriebspunkt: 360 °C, 370 $\frac{\text{kg}}{\text{h}}$, 9 bar

die Fließbewegung der Spezies zu berücksichtigen. Tendenziell beginnen Ablagerungen stromab am Rand des benetzten Gebiets zu wachsen. Eine Ablagerungsbildung im Bereich des Sprayauftreffpunkts ist erst bei sehr hohen Dosiermengen zu erwarten. Ohne Berücksichtigung der Filmbewegung bilden sich die in der Simulation detektierten Ablagerungen jedoch im kompletten Randgebiet rund um das Wandfilmgebiet aus.

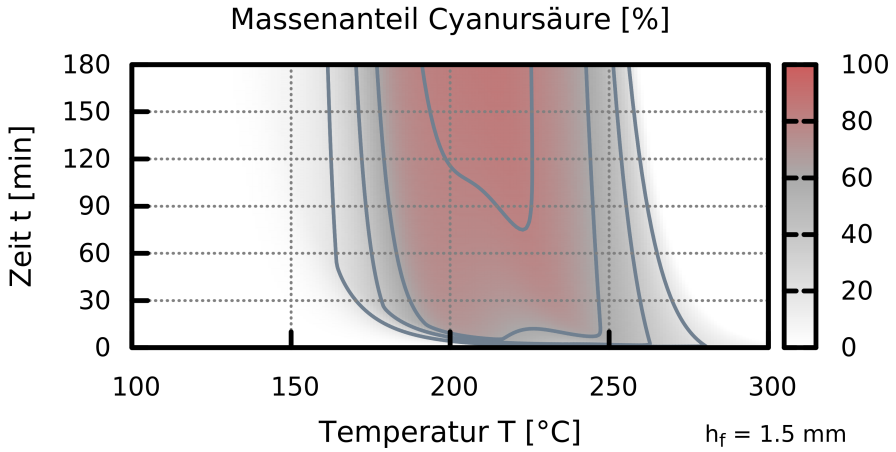
Des Weiteren kann ein Aufstaueffekt des Films an gebildeten Ablagerungen in der Simulation nur schwer berücksichtigt werden. Dies ist aber zwingend nötig, um die experimentell bestimmte Ablagerungszusammensetzung in der Simulation zu treffen, da durch das Aufstauen des Wandfilms vermehrt Cyanursäure und Ammelid gebildet werden. Die genaue Reaktionszeit ist im Experiment aufgrund der relativ langen Abkühlphase der Abgasanlage nicht genau bestimmbar. Daher wird in dieser Arbeit lediglich eine grundsätzliche Betrachtung vorgenommen, die auf den in Kapitel 3 hergeleiteten Reaktionsschemas beruht.

In Abbildung 5.15 sind die berechneten Massenanteile von Cyanursäure und Ammelid bei einer angenommenen mittleren Wandfilmhöhe von $h_f = 1.5\,\mathrm{mm}$ dargestellt. Mit den gemessenen bzw. berechneten Wandtemperaturen für das Thermoelement T_{w_2} ergibt sich für die untersuchten Betriebspunkte ein Temperaturbereich von 232 °C bis 277 °C. Unter der Annahme, dass die Filmtemperaturen aufgrund der Verdampfungsenthalpie des flüssigen Films tendenziell niedriger sind, liegen alle untersuchten Betriebspunkte im Bereich hoher Cyanursäuremassenanteile. Ebenfalls wird von der Simulation eine geringe Bildung von Ammelid vorhergesagt. Trotz der vereinfachten Abschätzung der Ablagerungszusammensetzung ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den gemessenen Werten aus Tabelle 5.3.

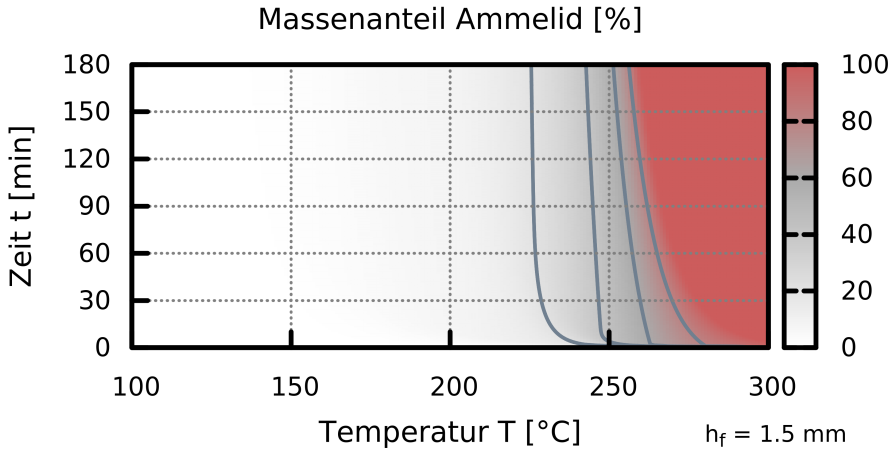
5.4.4 Diskussion und Grenzen der Modellierung

Grundsätzlich vermag die verwendete Berechnungsmethodik den Benetzungsbeginn, die Temperaturverteilung im Film und in der Wand sowie die Ausbreitung des flüssigen Films in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu beschreiben, insbesondere vor dem Hintergrund, dass bei der Sprayinitialisierung in der numerischen Simulation bewusst auf eine explizite Vermessung der verwendeten Injektoren verzichtet wurde. Dies unterstreicht die prädiktiven Möglichkeiten der verwendeten Simulationsmethodik. Jedoch birgt die Initialisierung anhand der Injektortypdatenblätter auch zusätzliche Unsicherheiten aufgrund von:

- Toleranzlage der verwendeten Injektoren
- etwaiger vorhandener Abweichung der Spritzlochscheibe zur Sollausrichtung
- ausschließlich für Raumtemperatur (20 °C) angegebenen Spraydaten im Datenblatt



(a) Berechneter Massenanteil Cyanursäure



(b) Berechneter Massenanteil Ammelid

Abbildung 5.15: Berechnete Speziesmassenanteile für verschiedene Auslagerungstemperaturen und -zeiten bei einer angenommenen Filmhöhe h_f von 1.5 mm

Auch hängt die prädiktive Zuverlässigkeit der simulativ berechneten kritischen Dosiermenge stark von den verwendeten Randbedingungen zur Umgebung (Wärmeübergangskoeffizient und Emissivität) ab, die in der Regel auf Basis von Erfahrungen und entsprechenden Korrelationen abgeschätzt werden müssen. Da die konvektiven Einflüsse auf die Harnstoffverdampfung mit dem verwendeten kinetischen Ansatz nicht abgebildet werden können, birgt die Modellierung der Harnstoffverdampfung mit einem kombinierten Filmverdampfungsmodell das Potenzial, die Simulationsmethodik zu verbessern (vgl. Birkhold et al. (2006)). Eine detaillierte Auswertung der chemischen Vorgänge im Film mittels 3D-Strömungssimulation ist nur eingeschränkt möglich, da aus den Zeitskalen der Ablagerungsbildung ($\approx$ h) und der Einspritzung ($\approx$ ms) ein erheblicher numerischer Aufwand resultiert und eine zeitliche Skalierung an den veränderten Randbedingungen, wie z. B. der Filmdicke, der Filmfläche oder den Wandtemperaturen, sowie am nicht linearen Verhalten der Reaktionskinetik scheitert. Jedoch zeigt eine Abschätzung der erwarteten Ablagerungszusammensetzung, die auf dem hergeleiteten Reaktionsmechanismus basiert eine gute Vorhersagegüte.

5.5 Applikationsempfehlungen

Eine zielführende Strategie zur Vermeidung von festen Harnstofffolgeprodukten im Abgasstrang muss immer der Prämisse folgen, jegliche flüssige Wandbenetzung zu minimieren, da das Vorhandensein eines flüssigen Wandfilms eine notwendige Voraussetzung für die Ablagerungsbildung darstellt. Für die in der Serie üblicherweise verwendeten Abgasanlagenkonfigurationen inklusive Misch- und / oder Prallelementen ist die verdunstete Tropfenmasse bis zum ersten Tropfen-Wand-Kontakt aufgrund der kurzen Tropfenflugzeit (siehe Kapitel 2.1) vernachlässigbar. Somit ist die abgelagerte Tropfenmasse abhängig von dem jeweiligen vorliegenden Tropfen-Wand-Interaktionsregime. Grundsätzlich findet bei Wandtemperaturen oberhalb der Leidenfrosttemperatur keine Wandbenetzung statt, und somit können sich unter solchen Bedingungen auch keine Ablagerungen bilden.

Neben konstruktiven Maßnahmen (siehe Kapitel 2.2), die eine hohe Wandtemperatur im Betrieb sicherstellen sollen, muss die maximale lokale Abkühlung minimiert werden. Die Abkühlung der Wand aufgrund der Tropfen-Wand-Interaktion ist maßgeblich abhängig von der Spraybeaufschlagungsdichte sowie von der wandnormalen Tropfengeschwindigkeit (siehe Kapitel 4.3). Folglich sollte die lokale Spraybeaufschlagungsdichte möglichst minimiert werden. Dies kann durch eine Anpassung der Spraycharakteristik, durch konstruktive Änderungen der Abgasanlagengestaltung oder durch eine gezielte Strömungsführung erfolgen. Beispielsweise kann eine gezielte Drallströmung zur gleichmäßigen Spraybeaufschlagung auf die Rohrwand beitragen und dadurch die maximale Spraybeaufschlagungsdichte senken. Dagegen kann die wandnormale Trop-

fengeschwindigkeit u. a. durch einen flachen Auftreffwinkel auf die Wand gesenkt werden. Darüber hinaus ist eine gezielte Verringerung der Leidenfrosttemperatur denkbar, z. B. durch Aufbringen einer Beschichtung oder durch Verringerung der Wandrauigkeit. Jedoch müssen solche Maßnahmen für den Einsatz im Abgasstrang sowohl temperatur- als auch säurebeständig sein und dürfen keine Alterungseffekte aufweisen.

Bei Temperaturen unterhalb der Leidenfrosttemperatur ist die Ablagerungsmenge abhängig von dem jeweiligen Regime (Abbildung 4.3) und kann für den partiellen Rebound sowie für den partiellen Breakup der Abbildung 2.6 entnommen werden. Je niedriger die Wandtemperatur, desto höher ist tendenziell die abgelagerte Masse. Für Temperaturen unterhab $T^* < 1.1$ lagert sich für K-Zahlen < 100 die komplette Tropfenmasse ab (Birkhold (2007)). Bei höheren K-Zahlen tritt das Regime Splash auf, wobei die Splashgrenze bei einer benetzten Wand abhängig von der dimensionslosen Filmdicke und der Laplacezahl ist (Kuhnke (2004)).

Abbildung 5.16 zeigt die K-Zahl in Abhängigkeit der Tropfengeschwindigkeit sowie des Tropfendurchmessers. Zur Minimierung der abgelagerten Tropfenmasse ist bei einer gegebenen Tropfengeschwindigkeit ein möglichst steiler Auftreffwinkel auf die Wand zu favorisieren, da hieraus eine hohe wandnormale Auftreffgeschwindigkeit resultiert. Bereits für eine wandnormale Aufprallgeschwindigkeit von circa $u_{d,n} < 15\,\frac{m}{s}$ ergibt sich für übliche SMD-Werte von Mehrlochinjektoren eine K-Zahl < 100. Die entsprechende Isolinie (K-Zahl = 100) ist in Abbildung 5.16 schwarz markiert. Prinzipiell ist die Maximierung der Wandnormalengeschwindigkeit konträr zur Forderung nach niedrigeren wandnormalen Tropfengeschwindigkeiten zur Minimierung der Spray-Wandkühlung.

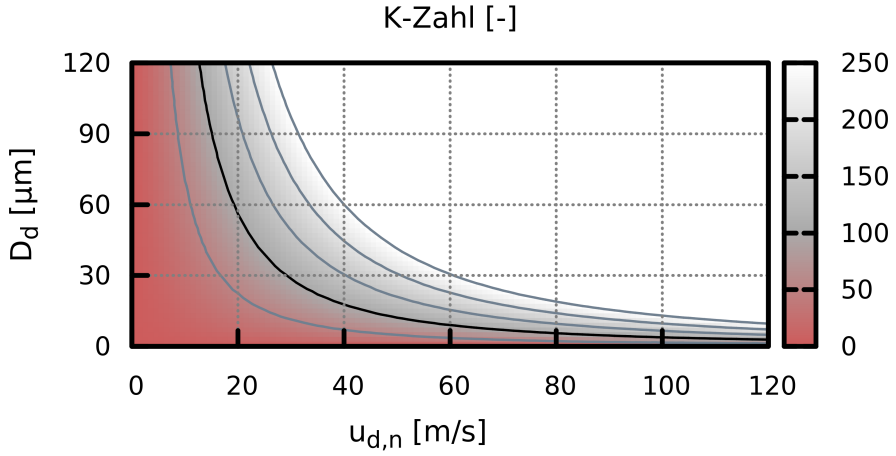


Abbildung 5.16: Dimensionslose K-Zahl

Falls die abgelagerte Tropfenmasse größer als die verdampfte Masse zwischen zwei Einspritzungen ist, bildet sich ein Harnstoffwandfilm aus, indem sich per se auch feste Harnstofffolgeprodukte bilden können. Jedoch muss für die Ablagerungsbildung neben der Existenz eines Harnstofffilms auch eine ausreichende Verweilzeit des Harnstoffs im geeigneten Temperaturbereich gegeben sein.

Abbildung 5.17 zeigt die berechnete Masse an festen Harnstofffolgeprodukten in Abhängigkeit vom Temperaturbereich und der Verweilzeit für eine zeitlich konstante Filmhöhe von 1.5 mm. Bei Temperaturen kleiner 133 °C liegt ausschließlich kristalliner Harnstoff vor. Zwischen 133 °C und 150 °C können sich je nach Verweilzeit noch signifikante Mengen an Harnstoff in der Schmelze befinden. Dagegen existieren im ablagerungskritischen Bereich von circa 150 °C bis 270 °C bedeutende Mengen an festen Harnstofffolgeprodukten. Aufgrund der hohen Temperaturen bilden sich oberhalb von circa 270 °C nur noch geringe Ablagerungsmengen.

Es ist aber anzumerken, dass sich diese Betrachtung ausschließlich auf die Harnstoffchemie bezieht. Dementsprechend wird in Abbildung 5.17 keine Filmverdunstung berücksichtigt, die exponentiell mit der Temperatur ansteigt. Somit kann, trotz der schnelleren Reaktionskinetik bei höheren Temperaturen, unter Umständen keine ausreichende Verweilzeit für die Bildung von festen Harnstofffolgeprodukten vorliegen, falls die Filmverdampfung dominant ist.

Neben höheren Filmtemperaturen wird die Filmverdampfung durch eine großflächigere Verteilung des Films begünstigt. Folglich sollte die Spraybeaufschlagung möglichst gleichmäßig ohne lokale Maxima erfolgen und die Abgasgeschwindigkeit hoch sein. Die Temperatur sollte über 270 °C liegen, da sich Cyanursäure hier thermisch

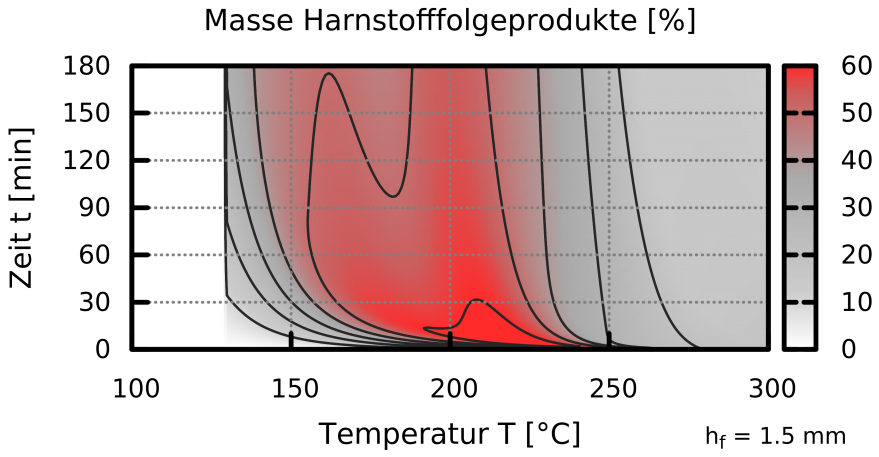


Abbildung 5.17: Berechnete prozentuale Masse der Harnstofffolgeprodukte für unterschiedliche Auslagerungstemperaturen und -zeiten, bezogen auf die initiale Filmmasse für eine Filmhöhe h_f von 1.5 mm

zersetzt und die zu erwartenden Ablagerungsmengen gering sind. Die Cyanursäurebildung ist grundsätzlich abhängig von der Filmhöhe, wie in Kapitel 3.3.2 erläutert und in Abbildung 3.23 ersichtlich. Je niedriger die Filmhöhe ist, desto weniger Cyanursäure wird gebildet. Folglich müssen Störstellen oder Spaltmaße, in denen sich Wandfilm ansammeln kann, konstruktiv zwingend vermieden werden. Jedoch kann sich an gebildeten Ablagerungen ebenfalls ein flüssiger Film anstauen. Daher steigt die Bildung von festen Harnstofffolgeprodukten in der Regel an, falls im Abgasstrang schon Ablagerungen existieren.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die selektive katalytische Reduktion ist ein effektives und weitverbreitetes Konzept, um die zunehmend strikteren Stickoxidemissionsgrenzwerte insbesondere bei der dieselmotorischen Verbrennung im Fahrzeug einzuhalten. Das hierfür benötigte Reduktionsmittel Ammoniak wird üblicherweise in Form einer 32.5 %igen Harnstoffwasserlösung in den Abgasstrang eingespritzt. Der enthaltene Harnstoff zersetzt sich thermisch zu Ammoniak und Isocyansäure, die in der Gasphase zu Ammoniak und Kohlenstoffdioxid hydrolysieren kann. Da die Isocyansäure jedoch eine hohe Reaktivität aufweist, sind auch chemische Reaktionen zu festen Harnstofffolgeprodukten möglich. Diese können u. a. eine exakte Dosierung behindern, zu einem Ammoniakschlupf führen und den Abgasgegendruck erhöhen. Daher ist für eine einwandfreie und robuste Applikation eines SCR-Systems die Bildung von festen Harnstofffolgeprodukten über das gesamte Motorkennfeld zu vermeiden. Hierfür ist ein grundlegendes physikalisches und chemisches Verständnis der Mechanismen nötig, die zu Ablagerungsbildung führen. Insbesondere vor dem Hintergrund einer hohen Variantenvielfalt von Abgassystemen kann der Entwicklungsprozess durch geeignete numerische Simulationsmodelle unterstützt werden.

In dieser Arbeit wurden die für die Ablagerungsbildung relevanten Mechanismen detailliert untersucht. Anhand von systematischen thermogravimetrischen Analysen von Harnstoff und dessen wichtigsten Folgeprodukten Cyanursäure und Biuret wurde ein auf Globalreaktionen basierender Reaktionsmechanismus hergeleitet. Die relevanten Reaktionen wurden mithilfe von FTIR-Spektroskopie der gasförmigen Zersetzungsprodukte und mittels HPLC-Analysen der TGA-Restmengen identifiziert. Die dazugehörige Kinetikparametrisierung erfolgte auf Basis von systematischen Heizratenvariationen. Des Weiteren wurde der Einfluss der Versuchsbedingungen analysiert und bewertet, um eine Übertragbarkeit des Reaktionsmechanismus auf eine reale Applikation sicherzustellen. Überdies wurde der Reaktionsmechanismus anhand von der isothermen Zersetzung von Harnstoff validiert und basierend auf Prüfstandergebnissen diskutiert.

Der hergeleitete und parametrisierte Globalreaktionsmechanismus ermöglicht erstmalig eine Beschreibung der thermischen Zersetzung von Harnstoff und dessen wichtigsten Folgeprodukten Biuret, Triuret, Cyanursäure sowie Ammelid mittels numerischer Simulation. Die thermische Zersetzung von Cyanursäure kann in der Simulation für alle untersuchten Heizraten sehr gut abgebildet werden. Eine Berücksichtigung der Verschiebung der Gleichgewichtslage aufgrund einer erhöhten Konzentration von Iso-

cyansäure in der Tiegelatmosphäre ist jedoch nicht möglich, da die Trimerisation der Isocyansäure im Reaktionsmechanismus nicht modelliert ist. Für die Ablagerungsbildung im Abgasstrang ist dies allerdings vernachlässigbar, da ein schneller Abtransport der freigesetzten Isocyansäure gewährleistet ist. Die Simulationsergebnisse der thermischen Zersetzung von Biuret und Harnstoff zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung sowohl mit den gemessenen TG-Kurven als auch mit den bestimmten Spezies der gasförmigen und festen Zersetzungsprodukte.

Die Zersetzung von Harnstoff kann grundsätzlich in vier Stufen eingeteilt werden. Die erste Stufe repräsentiert die Zersetzung von Harnstoff sowie die Bildung von Biuret. Die zweite Stufe beinhaltet die Zersetzung von Biruet und die Bildung von Cyanursäure. Die dritte Stufe umfasst die Zersetzung der Cyanursäure, und die letzte Stufe resultiert aus der Zersetzung der Restmenge, bestehend aus Ammelid, Ammelin und Melamin. Bei höheren Heizraten konnte eine Überlagerung der ersten und zweiten Stufe experimentell festgestellt und per Simulation bestätigt werden. Zur Gewährleistung der Übertragbarkeit des Reaktionsschemas wurde der Einfluss der Spülgaszusammensetzung, des Wassergehalts sowohl im Spülgas als auch im Tiegel sowie der katalytische Einfluss des Tiegelmaterials untersucht. Es konnten keine signifikanten Unterschiede im Zersetzungsverhalten von Harnstoff festgestellt werden.

Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen wurde als der kritische Einflussparameter für die Bildung von Cyanursäure identifiziert. Je größer die benetzte Fläche, desto höher ist die Verdampfungsrate der gelösten Isocyansäure in der Schmelze. Da die verdampfte Isocyansäure nicht mehr zur Verfügung steht, um in der Schmelze zu Cyanursäure zu reagieren, fällt die Cyanursäurebildung geringer aus. Dieser Effekt wird vom hergeleiteten Reaktionsmechanismus mit der Berücksichtigung der Isocyansäureverdampfung über die Hertz-Knudsen-Gleichung abgebildet. Folglich können sowohl eine Erhöhung des Volumens, realisiert durch eine vergrößerte Einwaagemasse bei konstanter Tiegelgeometrie, als auch eine Flächenvariation, basierend auf unterschiedlichen Tiegelformen bei konstanter Einwaage, von der Simulation zufriedenstellend wiedergeben werden. Dies ist eine Voraussetzung, um die Übertragbarkeit der Laborexperimente auf einen realen Abgasstrang sicherzustellen. Je nach vorherrschendem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen variieren die Zersetzungsstufen von Harnstoff qualitativ teilweise erheblich.

Eine detaillierte Untersuchung der Harnstoffzersetzung bei einer isothermen Auslagerungstemperatur von 150 °C zeigte eine Abhängigkeit sowohl der Zersetzungskinetik als auch der resultierenden Restmengen von den verwendeten Versuchsbedingungen, insbesondere von der Einwaagemasse und von der Spülgasgeschwindigkeit. Die Unterschiede in der Zersetzungskinetik werden auf eine Verschiebung der Gleichgewichtslage der Harnstoffthermolyse aufgrund von erhöhten Gaskonzentrationen von Isocyansäure und Ammoniak in der Tiegelatmosphäre zurückgeführt. Aufgrund der ge-

troffenen Modellannahme einer Nichtberücksichtigung der Gasphasenkonzentrationen im Reaktionsmechanismus kann dieser Effekt nicht von der Simulation abgebildet werden. Er ist aber für eine reale Abgasanlage von untergeordneter Bedeutung. Die erhöhte Restmenge resultiert dagegen aus einer verminderten Verdampfung von Isocyansäure aufgrund höherer Isocyansäurekonzentrationen an der Grenzfläche zwischen Schmelze und Gasphase. Dies kann durch die Integration des Reaktionsschemas in die Wandfilmberechnung des kommerziellen 3D-Strömungsberechnungsprogramms AVL FIRE bestätigt werden. Die mittels 3D-CFD berechnete Isocyansäurekonzentration in der Atmosphäre senkt die Verdampfungsrate der in der Schmelze gelösten Isocyansäure und führt zu einer verstärkten Bildung von Cyanursäure.

An einer generischen Pkw-Abgasanlage wurden drei repräsentative Betriebspunkte mit unterschiedlichen Ablagerungsbildungsmechanismen identifiziert und prädiktiv durch die Simulation bestätigt. Der Vergleich der Zeitskalen der Wandfilmverdampfung im realen Abgasstrang mit der Zersetzungskinetik aus den TG-Untersuchungen unter Laborbedingungen zeigt, dass eine Berücksichtigung der direkten Harnstoffverdampfung in der Simulation nötig ist. Hierfür wurde ein Kinetikansatz für die Filmverdampfung anhand von experimentell ermittelten Daten parametrisiert. Somit ist es möglich, die konkurrierenden Mechanismen der Wandfilmverdampfung und der thermischen Zersetzung von Harnstoff im Wandfilm zu beschreiben. Da beide Phänomene stark temperaturabhängig sind, wurde, basierend auf den verfügbaren Modellierungen für die HWL-Dosierung, für die Tropfen-Wand-Interaktion von HWL-Tropfen und für die thermische Wandmodellierung, eine geeignete Simulationsmethodik zur Berechnung der im Abgasstrang vorherrschenden Abgastemperaturen entwickelt. Diese ermöglicht eine zufriedenstellende prädiktive Vorhersage der resultierenden Wandtemperaturen, wie der Vergleich mit Messdaten zeigt.

Für die Berechnung der stationären Wandtemperaturen ist der Einfluss der Harnstoffchemie vernachlässigbar, da die chemischen Zeitskalen circa um den Faktor 10 größer sind als die Zeitskalen der Wandkühlung, aufgrund von stattfindender Spray-Wand-Interaktion und Filmverdampfung. Auf der einen Seite resultiert hieraus ein erheblicher Aufwand für die numerische Simulation, da circa 20 min an Echtzeit in der Simulation abgebildet werden müssen, auf der anderen Seite aber bietet sich auch die Chance, die unterschiedlichen Phänomene zu separieren. Daher wurde in dieser Arbeit eine Bewertung des Ablagerungsrisikos mithilfe der kritischen Dosiermenge vorgenommen. Im Gegensatz zum Experiment, bei dem die kritische Dosiermenge diejenige Einspritzmenge darstellt, ab der erstmalig Ablagerungen beobachtet werden können, ist die kritische Dosiermenge in der Simulation als diejenige Dosiermenge definiert, ab der erstmalig Wandfilmbildung auftritt. Für eine solche Betrachtung ist es ausreichend, circa 120 s an Echtzeit in der Simulation abzudecken. Des Weiteren muss die Spraybeaufschlagung so exakt wie möglich modelliert werden. Dies beinhaltet eine Sprayinitialisierung, die

neben der Tröpfchengrößenverteilung, der initialen Tröpfchengeschwindigkeit und der Spraywinkel auch die initiale Massenverteilung über die Düsenquerschnittsfläche realitätsnah beschreibt. Darüber hinaus muss für die Bestimmung der kritischen Dosiermenge der gepulste Charakter der Einspritzung berücksichtigt werden, da bei einer angenommenen Konstantdosierung der Sprayimpuls auf die Wand zu gering ausfällt.

Die Simulationsergebnisse ermöglichen es, die Sensibilitäten der Ablagerungsbildung auf eine Variation des Einspritzdrucks bzw. der Abgastemperatur vergleichbar zur Messung zu berechnen. Unter Berücksichtigung der nicht exakt bestimmbaren Randbedingungen für die Simulation und der verhältnismäßig unsicheren Bestimmung der kritischen Dosiermenge im Experiment werden auch die Absolutwerte für die kritische Dosiermenge in der Simulation in guter Übereinstimmung zum Experiment vorhergesagt. Jedoch konnte in der Simulation keine signifikante Sensibilität auf eine Variation des Abgasmassenstroms festgestellt werden. Hierfür muss neben der Berücksichtigung des konvektiven Einflusses auf die Harnstoffverdampfung die reale Echtzeit simuliert werden, um die Filmausbreitung abbilden zu können. Eine größere benetzte Fläche begünstigt die Filmverdampfung und hemmt die Bildung von Cyanursäure.

Eine Bewertung der Spezieszusammensetzung kann mithilfe des entwickelten Reaktionsmechanismus erfolgen, da die vorherrschenden Wandtemperaturen simulativ bestimmt werden können. Zwar stellt dies aufgrund der unbekannten Filmhöhe und der Nichtberücksichtigung vorhandener Temperaturgradienten lediglich eine Abschätzung dar, jedoch ist diese durchaus realistisch, wie der Abgleich mit realen Ablagerungen im Abgasstrang zeigt. Auf Basis des stationären Wandfilms kann ebenfalls der Ablagerungsort identifiziert werden, da sich dieser stromab in den Randgebieten der benetzten Flächen befindet. Somit kann durchaus eine Bewertung des Ablagerungsrisikos von unterschiedlichen Abgasanlagen erfolgen, auch wenn eine geschlossene numerische Simulation vom Start der Eindosierung bis zur signifikanten Bildung von Harnstofffolgeprodukten aus heutiger Sicht bedingt durch den erforderlichen Rechenaufwand nicht zielführend ist. Eine solche Bewertung unter Berücksichtigung der berechneten Gleichverteilung ermöglicht es, sowohl die Spraycharakteristik individuell auf eine Abgasanlage zu adaptieren, als auch die Abgasanlagengeometrien zu optimieren.

Um die Genauigkeit der Simulation zu erhöhen, sollten sowohl die Harnstoffverdampfung als auch der gebildete Wandfilm näher untersucht werden. Nach Birkhold et al. (2006) verspricht ein kombiniertes Verdampfungsmodell für die Harnstoffverdampfung, z. B. nach Sill (1982) und Himmelsbach (1992), eine genauere Modellierung als das verwendete Kinetikmodell. Mittels laserspektroskopischer Untersuchungen des Wandfilms, z. B. mittels Raman-Spektroskopie sowie LIF-Messungen, können detailliertere Erkenntnisse sowohl über die Gasphasenreaktionen an der Grenzfläche zum Wandfilm als auch über die Reaktionen im Wandfilm gewonnen werden. Basierend hierauf kann der entwickelte Reaktionsmechanismus entsprechend erweitert werden.

A Anhang: Spraywinkeldefintion

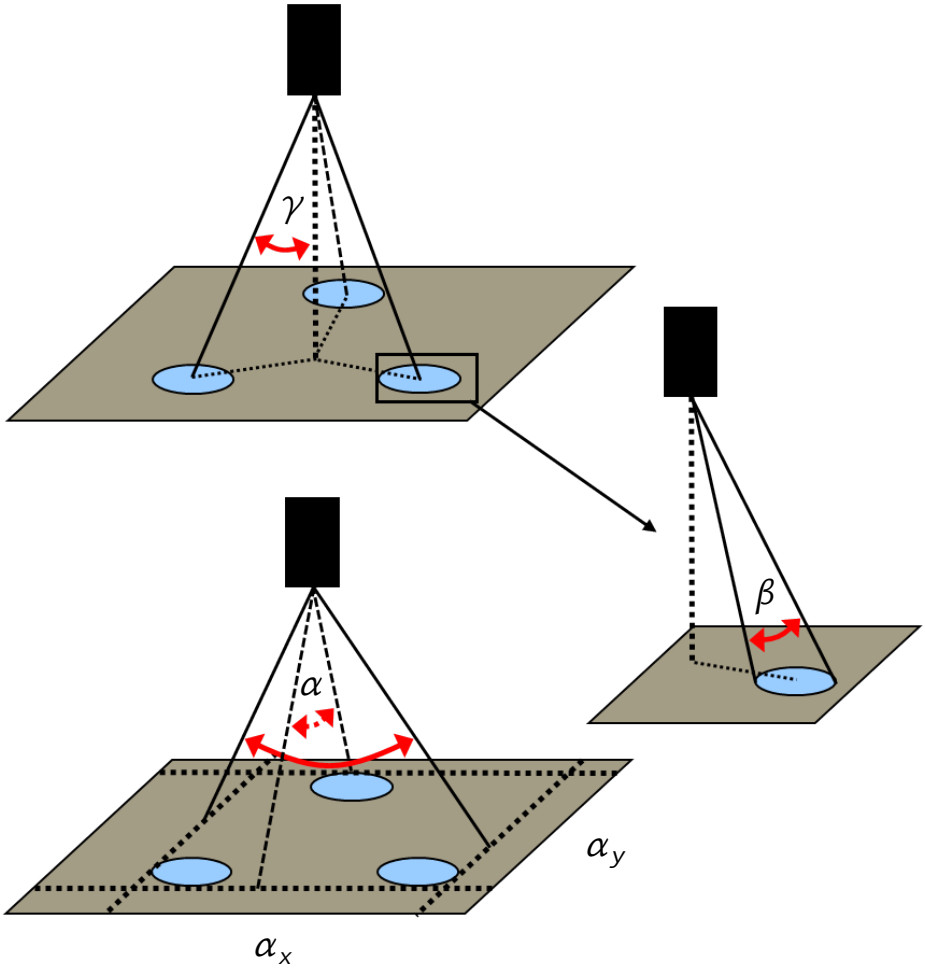


Abbildung A.1: Spraywinkeldefinition am Matrixprüfstand

α Gesamtspraywinkel
β Einzelstrahlwinkel
γ Höhenwinkel

Asymmetrische Sprays mit Angabe der Blickrichtung (x- bzw. y-Richtung)

B Anhang: Reaktionsmechanismus

Detaillierte Formulierung des verwendeten Reaktionsmechanismus (vgl. Tabelle 3.1 sowie Abbildung 3.10): Die zeitliche Änderung der Stoffmenge $\frac{\mathrm{dn_i}}{\mathrm{dt}}$ der Spezies *i* ist die Summe aus den zeitlichen Änderungen der Stoffmengen jeder einzelnen Reaktion (I-XV) $\frac{\mathrm{dn_r}}{\mathrm{dt}}$, verbunden mit dem korrespondierenden stöchiometrischen Faktor $\nu_{\mathrm{i,r}}$ und dem Quellterm $\mathrm{j_i}$ für die Verdampfung der gelösten Spezies *i*:

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \sum_{\mathrm{r}=1}^{15} \nu_{i,\mathrm{r}} \cdot \frac{\mathrm{d}n_\mathrm{r}}{\mathrm{d}t} + j_i \ .$$

Reaktion I: $\mathrm{CYA}_{\,(\mathrm{s})} \longrightarrow 3\,\mathrm{HNCO}_{\,(\mathrm{g})}$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,I}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{I}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{I}}}{R\,T}}$$

$$A_{0,\mathrm{I}} = A^*_{0,\mathrm{I}} \cdot \frac{A_\mathrm{R}}{A_\mathrm{ref}}, \text{ mit } A_\mathrm{ref} = 14.52\,\mathrm{mm}^2,\ A^*_{0,\mathrm{I}} = 1.001 \times 10^3\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{s}}$$

$$E_{A,\mathrm{I}} = 118.42\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Reaktion II: $\mathrm{Biuret}_{\,(\mathrm{m})} \longrightarrow \mathrm{Harnstoff}_{\,(\mathrm{m})} + \mathrm{HNCO}_{\,(\mathrm{l})}$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,II}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{II}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{II}}}{R\,T}} \cdot V_\mathrm{R} \cdot c_{\mathrm{Biuret}_{(\mathrm{m})}}$$

$$A_{0,\mathrm{II}} = 1.107 \times 10^{20}\ \frac{1}{\mathrm{s}}$$

$$E_{A,\mathrm{II}} = 208.23\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Reaktion III: $\mathrm{Harnstoff}_{\,(\mathrm{m})} + \mathrm{HNCO}_{\,(\mathrm{l})} \longrightarrow \mathrm{Biuret}_{\,(\mathrm{m})}$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,III}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{III}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{III}}}{R\,T}} \cdot V_\mathrm{R} \cdot c_{\mathrm{Harnstoff}_{(\mathrm{m})}} \cdot c_{\mathrm{HNCO}_{(\mathrm{l})}}$$

$$A_{0,\mathrm{III}} = 3.517 \times 10^{11}\ \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{mol\,s}}$$

$$E_{A,\mathrm{III}} = 75.45\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Reaktion IV: $\mathrm{Harnstoff}_{\,(\mathrm{m})} \longrightarrow \mathrm{HNCO}_{\,(\mathrm{l})} + \mathrm{NH_3}_{\,(\mathrm{g})}$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,IV}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{IV}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{IV}}}{R\,T}} \cdot V_\mathrm{R} \cdot c^{0.3}_{\mathrm{Harnstoff}_{(\mathrm{m})}}$$

$$A_{0,\mathrm{IV}} = 2.000 \times 10^4\ \frac{\mathrm{mol}^{0.7}}{\mathrm{ml}^{0.7}\,\mathrm{s}}$$

$$E_{A,\mathrm{IV}} = 74.00\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Reaktion V: $2\,\mathrm{Biuret}_{\,(\mathrm{m})} \longrightarrow \mathrm{Ammelid}_{\,(\mathrm{s})} + \mathrm{HNCO}_{\,(\mathrm{l})} + \mathrm{NH_3}_{\,(\mathrm{g})} + \mathrm{H_2O}_{\,(\mathrm{g})}$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,V}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{V}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{V}}}{R\,T}} \cdot V_\mathrm{R} \cdot c^2_{\mathrm{Biuret}_{(\mathrm{m})}}$$

$$A_{0,\mathrm{V}} = 3.637 \times 10^{26}\ \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{mol\,s}}$$

$$E_{A,\mathrm{V}} = 257.76\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Reaktion VI: $\mathrm{Biuret}_{\,(\mathrm{m})} + \mathrm{HNCO}_{\,(\mathrm{l})} \longrightarrow \mathrm{CYA}_{\,(\mathrm{s})} + \mathrm{NH_3}_{\,(\mathrm{g})}$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,VI}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{VI}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{VI}}}{R\,T}} \cdot V_{\mathrm{R}} \cdot c_{\mathrm{Biuret}_{(\mathrm{m})}} \cdot c_{\mathrm{HNCO}_{(\mathrm{l})}}$$

$$A_{0,\mathrm{VI}} = 9.397 \times 10^{20}\ \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{mol\,s}}$$

$$E_{A,\mathrm{VI}} = 158.68\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Reaktion VII: $\mathrm{Biuret}_{\,(\mathrm{m})} + \mathrm{HNCO}_{\,(\mathrm{l})} \longrightarrow \mathrm{Triuret}_{\,(\mathrm{s})}$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,IV}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{IV}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{IV}}}{R\,T}} \cdot V_{\mathrm{R}} \cdot c_{\mathrm{Biuret}_{(\mathrm{m})}} \cdot c_{\mathrm{HNCO}_{(\mathrm{l})}}$$

$$A_{0,\mathrm{IV}} = 1.091 \times 10^{15}\ \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{mol\,s}}$$

$$E_{A,\mathrm{IV}} = 116.97\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Reaktion VIII: $\mathrm{Triuret}_{\,(\mathrm{s})} \longrightarrow \mathrm{CYA}_{\,(\mathrm{s})} + \mathrm{NH_3}_{\,(\mathrm{g})}$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,VIII}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{VIII}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{VIII}}}{R\,T}} \cdot V_{\mathrm{R}} \cdot c_{\mathrm{Triuret}_{(\mathrm{s})}}$$

$$A_{0,\mathrm{VIII}} = 1.238 \times 10^{18}\ \frac{1}{\mathrm{s}}$$

$$E_{A,\mathrm{VIII}} = 194.94\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Reaktion IX: $\mathrm{Harnstoff}_{\,(\mathrm{m})} + 2\,\mathrm{HNCO}_{\,(\mathrm{l})} \longrightarrow \mathrm{Ammelid}_{\,(\mathrm{s})} + \mathrm{H_2O}_{\,(\mathrm{g})}$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,IX}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{IX}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{IX}}}{R\,T}} \cdot V_{\mathrm{R}} \cdot c_{\mathrm{Harnstoff}_{(\mathrm{m})}} \cdot c^2_{\mathrm{HNCO}_{(\mathrm{l})}}$$

$$A_{0,\mathrm{IX}} = 1.274 \times 10^{20}\ \frac{\mathrm{ml}^2}{\mathrm{mol}^2\,\mathrm{s}}$$

$$E_{A,\mathrm{IX}} = 110.40\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Reaktion X: $\mathrm{Biuret}_{\,(\mathrm{m})} \longrightarrow \mathrm{Biuret}_{\,(\mathrm{matrix})}$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,X}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{X}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{X}}}{R\,T}} \cdot V_{\mathrm{R}} \cdot c_{\mathrm{Biuret}_{(\mathrm{m})}}$$

$$A_{0,\mathrm{X}} = 8.193 \times 10^{26}\ \frac{1}{\mathrm{s}}$$

$$E_{A,\mathrm{X}} = 271.50\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Reaktion XI: $\mathrm{Biuret}_{\,(\mathrm{matrix})} \longrightarrow \mathrm{Biuret}_{\,(\mathrm{m})}$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,XI}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{XI}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{XI}}}{R\,T}} \cdot V_{\mathrm{R}} \cdot c_{\mathrm{Biuret}_{(\mathrm{matrix})}}$$

$$A_{0,\mathrm{XI}} = 3.162 \times 10^{9}\ \frac{1}{\mathrm{s}}$$

$$E_{A,\mathrm{XI}} = 122.00\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Reaktion XII: $\mathrm{Biuret}_{\,(\mathrm{matrix})} \longrightarrow 2\,\mathrm{HNCO}_{\,(\mathrm{g})} + \mathrm{NH_3}_{\,(\mathrm{g})}$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,XII}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{XII}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{XII}}}{R\,T}} \cdot V_{\mathrm{R}} \cdot c_{\mathrm{Biuret}_{(\mathrm{matrix})}}$$

$$A_{0,\mathrm{XII}} = 5.626 \times 10^{24}\ \frac{1}{\mathrm{s}}$$

$E_{A,\mathrm{XII}} = 266.38\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$

Reaktion XIII(a, $T > 403\,\mathrm{K}$) $\mathrm{Harnstoff}_{(\mathrm{s})} \longrightarrow \mathrm{Harnstoff}_{(\mathrm{m})}$

$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,XIII}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{XIII}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{XIII}}}{R\,T}} \cdot V_{\mathrm{R}} \cdot c_{\mathrm{Harnstoff}_{(\mathrm{s})}}$

$A_{0,\mathrm{XIII}} = 1.000 \times 10^{15} \cdot \mathrm{T}^{1.5}\ \frac{1}{\mathrm{s}}$

$E_{A,\mathrm{XIII}} = 160.00\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$

Reaktion XIII(b, $T < 403\,\mathrm{K}$) $\mathrm{Harnstoff}_{(\mathrm{m})} \longrightarrow \mathrm{Harnstoff}_{(\mathrm{s})}$

$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,XIII}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{XIII}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{XIII}}}{R\,\hat{T}}} \cdot V_{\mathrm{R}} \cdot c_{\mathrm{Harnstoff}_{(\mathrm{m})}}$

$A_{0,\mathrm{XIII}} = 1.000 \times 10^{15} \cdot \hat{\mathrm{T}}^{1.5}\,\frac{1}{\mathrm{s}}$

$E_{A,\mathrm{XIII}} = 160.00\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$

$\hat{T} = 403\,\mathrm{K} + (403\,\mathrm{K} - T)$

Reaktion XIV: $\mathrm{Ammelid}_{(\mathrm{s})} \longrightarrow \mathrm{Ammelid}_{(\mathrm{g})}$

$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,XIV}}}{\mathrm{d}t} = A_{0,\mathrm{XIV}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{-E_{A,\mathrm{XIV}}}{R\,T}} \cdot V_{\mathrm{R}} \cdot c_{\mathrm{Ammelid}_{(\mathrm{s})}}$

$A_{0,\mathrm{XIV}} = 1.000 \times 10^{14}\ \frac{1}{\mathrm{s}}$

$E_{A,\mathrm{XIV}} = 201.67\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$

Reaktion XV: $\mathrm{HNCO}_{(\mathrm{l})} \longrightarrow \mathrm{HNCO}_{(\mathrm{g})}$, Herz-Knudsen-Gleichung

$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{r,XV}}}{\mathrm{d}t} = 0$

$j_{\mathrm{HNCO}} = \frac{1}{4} \cdot \alpha_c \cdot \overline{v} \cdot \frac{{}^{\mathrm{S}}c_{\mathrm{HCNO}_{(\mathrm{l})}} \cdot 10^6}{h} \cdot A_{\mathrm{R}}$

$\alpha_{c,\mathrm{HNCO}} = 0.001$

$\overline{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_{\mathrm{HNCO}}}}$

$h = \frac{\rho_{\mathrm{HNCO}}}{p_{\mathrm{vap,HNCO}} \cdot \frac{M_{\mathrm{HNCO}}}{R \cdot T}}$

$p_{\mathrm{vap,HNCO}} = 10^{4.69 - \frac{1252.195}{\frac{T}{\mathrm{K}} - 29.167}}\ \mathrm{bar}$

$j_{\mathrm{Biuret}} = j_{\mathrm{Harnstoff}} = j_{\mathrm{CYA}} = j_{\mathrm{Ammelid}} = j_{\mathrm{Triuret}} = 0$

Reaktorvolumen: $V_{\mathrm{R}} = \sum n_i \cdot \frac{M_i}{\rho_i}$

Konzentration: $c_i = \frac{n_i}{V_{\mathrm{R}}}$ (gilt für alle Spezies, unabhängig vom jeweiligen Aggregatszustand)

Oberfläche: $A_{\mathrm{R}} = A_{\mathrm{Tiegel}}$ (TGA), bzw. $A_{\mathrm{R}} = A_{\mathrm{f}}$ (CFD)

Literaturverzeichnis

Abramzon, B., Sirignano, W.A. (1989): Droplet vaporization model for spray combustion calculations. International Journal of Heat and Mass Transfer 32(9), 1605–1618.

Akao, F., Araki, K., Mori, S., Moriyama, A. (1980): Deformation behaviors of a liquid droplet impinging onto hot metal surface. Trans. Iron and Steel Institute of Japan 20, 737–743.

Alano, E., Jean, E., Perrot, Y., Brunel, J.P., Ferrand, N., Ferhan, M., Chapel, J., Pajot, K. (2011): Compact SCR for passenger cars. SAE Technical Paper 2011-01-1318.

AVL List GmbH (Hrsg.) (2013): AVL FIRE user manual v2013. Graz.

Babkina, T.S., Kuznetsov, A.V. (2010): Phase equilibria in binary subsystems of urea-biuret-water system. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 101(1), 33–40.

Bai, C., Gosman, A. (1996): Mathematical Modelling of Wall Films Formed by Impinging Sprays. SAE Technical Paper 960626.

Bartholomé, E. (Hrsg.) (1982): Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim. ISBN: 3527200002.

Becker, K.H., Kurtenbach, R., Schmidt, F., Wiesen, P. (2000): Kinetics of the NCO radical reacting with atoms and selected molecules. Combustion and Flame 120(4), 570–577.

Bernhard, A.M., Peitz, D., Elsener, M., Wokaun, A., Kröcher, O. (2012): Hydrolysis and thermolysis of urea and its decomposition byproducts biuret, cyanuric acid and melamine over anatase TiO_2. Applied Catalysis B: Environmental 115–116, 129–137.

Birkhold, F. (2007): Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden in Kraftfahrzeugen: Untersuchung der Einspritzung von Harnstoffwasserlösung. Shaker Verlag, Aachen. ISBN: 978-3-8322-6662-2.

Birkhold, F., Meingast, U., Wassermann, P., Deutschmann, O. (2006): Analysis of the Injection of Urea-Water-Solution for Automotive SCR DeNOx-Systems: Modeling of Two-Phase Flow and Spray/Wall-Interaction. SAE Technical Paper 2006-01-0643.

Blesinger, G., Koch, R., Bauer, H.J. (2011): Spray-Charakterisierung mittels LDA-/PDA-Messungen an DNOX2.6-Ventilen. Technischer Bericht. Institut für thermische Strömungsmaschinen (ITS), KIT. Karlsruhe.

Bosch, H., Janssen, F. (1988): Formation and control of nitrogen oxides. Catalysis Today 2(4), 369–379.

Brack, W., Heine, B., Birkhold, F., Kruse, M., Deutschmann, O. (2016): Formation of urea-based deposits in an exhaust system: Numerical predictions and experimental observations on a hot gas test bench. Emission Control Science and Technology, accepted 23.11.2015.

Brack, W., Heine, B., Birkhold, F., Kruse, M., Schoch, G., Tischer, S., Deutschmann, O. (2014): Kinetic modeling of urea decomposition based on systematic thermogravimetric analyses of urea and its most important by-products. Chemical Engineering Science 106, 1–8.

Bretta, C. (2005): Implementation and validation of an improved wall film model for a commercial 3D-CFD program. Diplomarbeit. Universität Bologna.

Buchholz, F. (2000): Einsatz von festem Harnstoff als Reduktionsmittel für die NOx-Minderung nach dem SCR-Verfahren. Dissertation. Universität Karlsruhe.

Carnot, S. (1824): Réflexions sur la puissance motrice du feu. Gauthier-Villars, Paris.

Chatterjee, D., Kočí, P., Schmeißer, V., Marek, M., Weibel, M., Krutzsch, B. (2010): Modelling of a combined storage and NH_3-SCR catalytic system for Diesel exhaust gas aftertreatment. Catalysis Today 151(3–4), 395–409.

Chauvy, M., Davodet, O. (2011): SCR Modeling: How to characterize urea deposit in exhaust line. Tagungsband: 5th AVL AST International User Conference, Graz.

Ciardelli, C., Nova, I., Tronconi, E., Chatterjee, D., Bandl-Konrad, B., Weibel, M., Krutzsch, B. (2007): Reactivity of NO/NO_2–NH_3 SCR system for diesel exhaust aftertreatment: Identification of the reaction network as a function of temperature and NO_2 feed content. Applied Catalysis B: Environmental 70(1–4), 80–90.

Corr, R.A., Malte, P.C., Marinov, N.M. (1992): Evaluation of NOx mechanisms for lean, premixed combustion. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 114(2), 425–434.

Courant, R., Friedrichs, K., Lewy, H. (1928): Über die partiellen Differenzengleichungen der mathematischen Physik. Mathematische Annalen 100(1), 32–74.

De Rudder, K. (2012): Tier 4 High Efficiency SCR for Agricultural Applications. SAE Int. J. Commer. Veh. 5(1), 386–394.

Dukowicz, J.K. (1980): A particle-fluid numerical model for liquid sprays. Journal of Computational Physics 35(2), 229–253.

Durbin, P. (1991): Near-wall turbulence closure modeling without damping functions. Theoretical and Computational Fluid Dynamics 3(1), 1–13.

Dynardo GmbH (Hrsg.) (2011): OPTISLANG user manual version 3.2. Weimar.

Ebrahimian, V., Nicolle, A., Habchi, C. (2012): Detailed modeling of the evaporation and thermal decomposition of urea-water solution in SCR systems. AIChE Journal 58(7), 1998–2009.

Eckhause, J.E.L., Reitz, R.D. (1995): Modelling heat transfer to impinging fuel sprays in direct-injection engines. Atomization and Sprays 5, 213–242.

Ehrig, R., Nowak, U., Oeverdieck, L., Deuflhard, P. (1999): Advanced extrapolation methods for large scale differential algebraic problems. High Performance Scientific and Engineering Computing 8, 233–244.

Eichelbaum, M., Farrauto, R.J., Castaldi, M.J. (2010): The impact of urea on the performance of metal exchanged zeolites for the selective catalytic reduction of NOx: Part I. Pyrolysis and hydrolysis of urea over zeolite catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 97(1–2), 90–97.

Fang, H.L., DaCosta, H.F.M. (2003): Urea thermolysis and NOx reduction with and without SCR catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 46(1), 17–34.

Fenimore, C.P. (1971): Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. International Symposium on Combustion 13(1), 373–380.

Ferziger, J.H., Peric, M. (2007): Numerische Strömungsmechanik. Springer, Berlin. ISBN: 978-3-540-67586-0.

Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (1988): Fundamentals of air pollution engineering. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. ISBN: 978-0-13-332537-9.

Forzatti, P., Lietti, L. (2010): The reduction of NOx stored on LNT and combined LNT-SCR systems. Catalysis Today 155(1–2), 131–139.

Forzatti, P., Lietti, L., Nova, I., Tronconi, E. (2010): Diesel NOx aftertreatment catalytic technologies: Analogies in LNT and SCR catalytic chemistry. Catalysis Today 151(3–4), 202–211.

Gerhardt, J., Heiter, T., Kern, C., Maier, R., Samuelsen, D., Strobel, M., Welting, D. (2013): Denoxtronic 5 und weitere BOSCH-Systemlösungen zur Erfüllung der Post EU6-Anforderungen. VDI-Verlag, Düsseldorf. ISBN: 978-3-18-376412-9.

Graham, M.S., Crossley, S., Harcombe, T., Keeler, N., Williams, T. (2014): Beyond Euro VI - Development of A Next Generation Fuel Injector for Commercial Vehicles. SAE Technical Paper 2014-01-1435.

Grout, S., Blaisot, J.B., Pajot, K., Osbat, G. (2013): Experimental investigation on the injection of an urea-water solution in hot air stream for the SCR application: Evaporation and spray/wall interaction. Fuel 106, 166–177.

Grove, D.M., Davis, T.P. (1992): Engineering, quality, and experimental design. Longman Scientific & Technical, Harlow. ISBN: 978-0582066878.

Harth, K., Caudle, M., Li, Y., Punke, A., Hilgendorff, M., Grubert, G., Neubauer, T. (2014): Emissionskontrolle in Diesel-PKW für die strenge Euro 6c Norm. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 12, Nr. 777. VDI-Verlag, Düsseldorf. ISBN: 978-3-18-377712-9.

Hepburn, J.S., Thanasiu, E., Dobson, D.A., Watkins, W.L. (1996): Experimental and Modeling Investigations of NOx Trap Performance. SAE Technical Paper 962051.

Himmelsbach, J. (1992): Zweiphasenströmung mit schubspannungsgetriebenen welligen Flüssigkeitsfilmen in turbulenter Heissgasströmung – Meßtechnische Erfassung und numerische Beschreibung. Dissertation. Universität Karlsruhe.

Holderbaum, B., Kind, M., Menne, C., Wittka, T., Vagnoni, G., Bosteels, D., Favre, C., May, J. (2015): Potenziale von Euro 6-PKW mit SCR zur Erfüllung von RDE-Anforderungen. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 12, Nr. 783. VDI-Verlag, Düsseldorf. ISBN: 978-3-18-378312-0.

Holleman, A.F., Wiberg, E., Wiberg, N. (1995): Lehrbuch der anorganischen Chemie. De Gruyter, Berlin. ISBN: 978-3110126419.

Huthwelker, T., Peter, T. (1996): Analytical description of gas transport across an interface with coupled diffusion in two phases. Journal of Chemical Physics 105(4), 1661–1667.

Incropera, F.P., DeWitt, D.P., Bergman, T.L., Lavine, A.S. (2006): Fundamentals of heat and mass transfer. Wiley, Hoboken, N. J. ISBN: 978-0-471-4528-2.

Jaeger, L., Gottfried, J., Sura, J. (1965): Kinetika tvorby biuretu z mocoviny. Chemicky Prumysi 15/40(1), 4–7.

Jayatilleke, C.L.V. (1966): The influence of Prandtl number and surface roughness on the resistance of the laminar sub-layer to momentum and heat transfer. Dissertation. Imperial College London.

Kleiber, M., Joh, R. (2006): VDI-Wärmeatlas. VDI-Verlag, Düsseldorf. ISBN: 978-3-540-25503-1.

Koebel, M., Elsener, M., Kleemann, M. (2000): Urea-SCR: A promising technique to reduce NOx emissions from automotive diesel engines. Catalysis Today 59(3–4), 335–345.

Koebel, M., Elsener, M., Madia, G. (2001): Recent Advances in the Development of Urea-SCR for Automotive Applications. SAE Technical Paper 2001-01-3625.

Koebel, M., Madia, G., Elsener, M. (2002): Selective catalytic reduction of NO and NO_2 at low temperatures. Catalysis Today 73(3–4), 239–247.

van Kooten, W.E.J., Liang, B., Krijnsen, H.C., Oudshoorn, O.L., Calis, H.P.A., van den Bleek, C.M. (1999): Ce-ZSM-5 catalysts for the selective catalytic reduction of NOx in stationary diesel exhaust gas. Applied Catalysis B: Environmental 21(3), 203–213.

Koryakin, A.G., Gal'perin, V.A., Sarbaev, A.N., Finkel'shtein, A.I. (1971): Thermography of urea and its pyrolysis products. Zhurnal Organicheskoi Khimii 7, 972–977.

Kočí, P., Plát, F., Štěpánek, J., Bártová, S., Marek, M., Kubíček, M., Schmeißer, V., Chatterjee, D., Weibel, M. (2009): Global kinetic model for the regeneration of NOx storage catalyst with CO, H_2 and C_3H_6 in the presence of CO_2 and H_2O. Catalysis Today 147, 257–264.

Kuhnke, D. (2004): Spray/wall-interaction modelling by dimensionless data analysis. Shaker Verlag, Aachen. ISBN: 3-8322-3539-6.

Lefebvre, A.H. (1989): Atomization and Sprays. Taylor & Francis, Boca Ration. ISBN: 0-89116-603-3.

Leonhard, M. (2009): Deposit formation: Urea (interne Dosiermodul Schulungsunterlagen). Robert Bosch GmbH, Stuttgart.

Lienhard, E. (1954): Beitrag zur Kenntnis der thermischen Zersetzung von Harnstoff. Dissertation. ETH Zürich.

Linhard, M. (1938): Der Dampfdruck flüssiger Cyansäure. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 236(1), 200–208.

Lundström, A., Andersson, B., Olsson, L. (2009): Urea thermolysis studied under flow reactor conditions using DSC and FT-IR. Chemical Engineering Journal 150(2–3), 544–550.

Mercadier, J., Pignon, M., Calabuig, F., Lédé, J., Villermaux, J. (1994): Kinetics of isocyanuric acid pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 28(1), 107–120.

Merker, G.P., Schwarz, C. (2009): Grundlagen Verbrennungsmotoren: Simulation der Gemischbildung, Verbrennung, Schadstoffbildung und Aufladung. Vieweg + Teubner, Wiesbaden. ISBN: 9783834807403.

Millar, G.J., Canning, A., Rose, G., Wood, B., Trewartha, L., Mackinnon, I.D.R. (1999): Identification of copper species present in Cu-ZSM-5 catalysts for NOx reduction. Journal of Catalysis 183(2), 169–181.

Moliner, M., Franch, C., Palomares, E., Grill, M., Corma, A. (2012): Cu-SSZ-39, an active and hydrothermally stable catalyst for the selective catalytic reduction of NOx. Chem. Commun. 48, 8264–8266.

Mollenhauer, K., Tschöke, H. (Hrsg.) (2007): Handbuch Dieselmotoren. Springer, Berlin. ISBN: 978-3-540-72164-2.

Munnannur, A., Chiruta, M., Lui, Z.G. (2012): Thermal and Fluid Dynamic Considerations in Aftertreatment System Design for SCR Solid Deposit Mitigation. SAE Technical Paper 2012-01-1287.

Musa, S.N.A., Saito, M., Furuhata, T., Arai, M. (2006): Evaporation characteristics of a single aqueous urea solution droplet. Tagungsband: 10th International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ICLASS 2006), Kyoto.

Mussmann, L., Grißtede, I., Hauptmann, W., Noack, H.D., Welsch, F., Lörch, H., Burkardt, A., Mönch, M., Schimik, V. (2014): NSC/SDPF System as Sustainable Solution for EU 6b and Up-coming Legislation. Tagungsband: 23. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Aachen.

Nishioka, A., Sukegawa, Y., Katogi, K., Mamada, H., Kowatari, T., Mukai, T. (2006): A Study of a New Aftertreatment System (2): Control of Urea Solution Spray for Urea-SCR. SAE Technical Paper 2006-01-0644.

Nova, I., Ciardelli, C., Tronconi, E., Chatterjee, D., Bandl-Konrad, B. (2006): NH_3-NO/NO_2 chemistry over V-based catalysts and its role in the mechanism of the Fast SCR reaction. Catalysis Today 114(1), 3–12.

Nova, I., Tronconi, E. (Hrsg.) (2014): Urea-SCR technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts. Springer, New York. ISBN: 978-1-489-98071-7.

Ostrogovich, G., Bacaloglu, R. (1965): Die Kinetik der Thermolyse von Harnstoff und der darauffolgenden Umwandlungen. II. Revue Roumaine de Chimie 10, 1111–1128.

Raff, M., Hammer, J., Naber, D., Zeh, D. (2014): Bosch Diesel Fuel Injection System - with modularity from entry up to High-End Segment. 9. Tagung Diesel- und Benzindirekteinspritzung. Springer, Berlin. ISBN: 978-3-658-07649-8.

Rosskamp, H. (1998): Simulation von drallbehafteten Zweiphasenströmungen mit schubspannungsgetriebenen Wandfilmen. Cuvillier-Verlag, Göttingen. ISBN: 3-89712-348-7.

Ruggeri, M.P., Grossale, A., Nova, I., Tronconi, E., Jirglova, H., Sobalik, Z. (2012): FTIR in situ mechanistic study of the NH_3NO/NO_2 Fast SCR reaction over a commercial Fe-ZSM-5 catalyst. Catalysis Today 184(1), 107–114.

Sarıkoç, F. (2009): Untersuchungen zur Reduzierung der Stickoxidemissionen bei modernen Brennverfahren für Motoren mit Benzin-Direkteinspritzung. Logos-Verlag, Berlin. ISBN: 978-3-8325-2167-7.

Sattelmayer, T. (1985): Zum Einfluß der ausgebildeten, turbulenten Luft-Flüssigkeitsfilm-Strömung auf den Filmzerfall und die Tropfenbildung am Austritt von Spalten geringer Höhe. Dissertation. Universität Karlsruhe.

Schaber, P.M., Colson, J., Higgins, S., Dietz, E., Thielen, D., Anspach, B., Brauer, J., Peter, M. (1999): Study of the urea thermal decomposition (pyrolysis) reaction and importance to cyanuric acid production. American Laboratory 31(16), 13–21.

Schaber, P.M., Colson, J., Higgins, S., Thielen, D., Anspach, B., Brauer, J. (2004): Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. Thermochimica Acta 424(1–2), 131–142.

Schmidt, A. (1970): Über das Gleichgewicht Isocyansäure - Cyanursäure. Monatshefte für Chemie 101(3), 866–870.

Seo, J. (2011): Aftertreatment Package Design for SCR Performance Optimization. SAE Technical Paper 2011-01-1135.

Siebertz, K., van Bebber, D., Hochkirchen, T. (2010): Statistische Versuchsplanung. Springer, Berlin. ISBN: 978-3-642-05492-1.

Sill, K.H. (1982): Wärme- und Stoffübergang in turbulenten Strömungsgrenzschichten längs verdunstender welliger Wasserfilme. Dissertation. Universität Karlsruhe.

Smith, H., Lauer, T., Mayer, M., Pierson, S. (2014): Optical and Numerical Investigations on the Mechanisms of Deposit Formation in SCR Systems. SAE Int. J. Fuels Lubr. 7(2), 525–542.

Spasskaya, R.I. (1969): Preparation of triuret from urea. Zhurnal Prikladnoi Khimii 42(3), 731–714.

Stradella, L., Argentero, M. (1993): A study of the thermal decomposition of urea, of related compounds and thiourea using DSC and TG-EGA. Thermochimica Acta 219, 315–323.

Strots, V.O., Santhanam, S., Adelman, B.J., Griffin, G.A., Derybowski, E.M. (2010): Deposit Formation in Urea-SCR Systems. SAE Int. J. Fuels Lubr. 2, 283–289.

Twigg, M.V. (2007): Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. Applied Catalysis B: Environmental 70(1–4), 2–15.

Walz, C. (2000): NOx-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluß des NO_2-Anteils. Dissertation. Universität Karlsruhe.

Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R.W. (2001): Verbrennung. Springer, Berlin. ISBN: 978-3540421283.

Way, P., Viswanathan, K., Preethi, P., Gilb, A., Zambon, N., Blaisdell, J. (2009): SCR Performance Optimization Through Advancements in Aftertreatment Packaging. SAE Technical Paper 2009-01-0633.

Weeks, C.L., Ibeling, D.R., Han, S., Ludwig, L., Ayyappan, P. (2015): Analytical Investigation of Urea Deposits in SCR System. SAE Int. J. Engines 8(3), 1219–1239.

Weltens, H., Bressler, H., Terres, F., Neumaier, H., Rammoser, D. (1993): Optimisation of Catalytic Converter Gas Flow Distribution by CFD Prediction. SAE Technical Paper 930780.

Werquet, N. (2008): Modellgesteuerte Regelung der Regenerationseinleitung in einem Abgassystem mit NOx-Speicherkatalysator. Dissertation. Technische Universität Clausthal.

Wolfrum, J. (1972): Bildung von Stickstoffoxiden bei der Verbrennung. Chemie-Ingenieur-Technik 44, 656–659.

Wruck, N. (1998): Transientes Sieden von Tropfen beim Wandaufprall. Shaker Verlag, Aachen. ISBN: 3-8265-4953-8.

Xu, L., Watkins, W., Snow, R., Graham, G., McCabe, R., Lambert, C., Carter, R.O. (2007): Laboratory and Engine Study of Urea-Related Deposits in Diesel Urea-SCR After-Treatment Systems. SAE Technical Paper 2007-01-1582.

Yan, W.M., Lin, T.F. (1990): Combined heat and mass transfer in natural convection between vertical parallel plates with film evaporation. International Journal of Heat and Mass Transfer 33(3), 529–541.

Yim, S.D., Kim, S.J., Baik, J.H., Nam, I., Mok, Y.S., Lee, J.H., Cho, B.K., Oh, S.H. (2004): Decomposition of Urea into NH_3 for the SCR Process. Industrial & Engineering Chemistry Research 43(16), 4856–4863.

Zeldovich, Y.B. (1946): The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. Acta Physicochimica USSR 11(4), 577–628. Wiederabdruck in: Selected Works of Yakov Borisovich Zeldovich, Volume I: Chemical Physics and Hydrodynamics. Princeton University Press, Princeton. ISBN: 9781400862979.

Zheng, G., Fila, A., Kotrba, A., Floyd, R. (2010): Investigation of Urea Deposits in Urea SCR Systems for Medium and Heavy Duty Trucks. SAE Technical Paper 2010-01-1941.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe, die Satzung der Universität Karlsruhe (TH) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis beachtet habe, die elektronische Version der Arbeit mit der schriftlichen übereinstimmt, und dass die Abgabe und Archivierung der Primärdaten gemäß Abs. A (6) der Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis des KIT beim Institut gesichert sind.

Wolfgang Brack München, den 16. Dezember 2015

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Wolfgang Brack
Geburtsdaten:	26. Juni 1982 in Memmingen
Familienstand:	ledig

Beruflicher Werdegang

seit 03/2014	Entwicklungsingenieur im Bereich Brennverfahrensentwicklung bei der BMW AG
04/2011–02/2014	Doktorand bei der Robert Bosch GmbH in der zentralen Forschung und Vorausentwicklung *wissenschaftliche Betreuung der Arbeit:* Prof. Deutschmann, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, KIT
10/2008–03/2011	Berechnungsingenieur bei der AVL Deutschland GmbH

Studium

10/2003–10/2008	Studium der Luft- und Raumfahrt an der TU München *Vertiefungsrichtungen:* „Flugantriebe/Strömungsmaschinen“ und „Flugdynamik/Luftfahrttechnik“

Wehrdienst

10/2002–06/2003	Grundwehrdienst als ABC-Aufklärer in Sonthofen

Schulbildung

09/1995–07/2002	Gymnasium der Maristenschulbrüder in Mindelheim