

Selektive katalytische Reduktion

Reaktionsentwicklung und Simulation der Bildung und Zersetzung höherer Harnstoffabbauprodukte

Karlsruher Institut für Technologie Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

Vertieferarbeit

Carola Kuhn

21.10.2019 bis 21.01.2020

Betreuer: Prof. Olaf Deutschmann M. Sc. Christian Kuntz M. Sc. Mario Eck

Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere wahrheitsgemäß, die Arbeit selbstständig verfasst, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten Anderer unverändert oder mit Änderungen entnommen wurde sowie die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet zu haben.

Karlsruhe, den

Kurzfassung

Kurzfassung

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) ist die meist verwendete Technik zur Verringerung der Stickoxid-Emissionen im Abgas von dieselbetriebenen Fahrzeugen. Das Reduktionsmittel Ammoniak wird durch die thermische Zersetzung von Harnstoff freigesetzt, welcher als wässrige Lösung in den heißen Abgasstrang eingesprüht wird. Problematisch ist hierbei die unvollständige Zersetzung des Harnstoffs. Unter bestimmten Bedingungen kommt es zu Wechselwirkungen des Sprays mit der Wand des Abgasrohres, was zur Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms führen kann. Innerhalb des Flüssigkeitsfilms können Reaktionen ablaufen, welche zur Entstehung fester Ablagerungen führen. Diese beeinträchtigen die Effizienz des SCR-Systems entscheidend.

Die innerhalb des Flüssigkeitsfilms ablaufenden Reaktionen sind Gegenstand aktueller Forschung, da Kenntnisse darüber helfen können Ablagerungen zu vermeiden und somit die Effizienz des SCR-Systems zu erhöhen. Es existieren verschiedene Reaktionsmechanismen, welche die Kinetik der Ablagerungsbildung beschreiben. Diese Mechanismen berücksichtigen, die bei hohen Temperaturen ablaufenden Reaktionen, aufgrund mangelnder Daten jedoch nicht oder nur eingeschränkt [1–3].

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der chemischen Reaktionen im Bereich hoher Temperaturen, welche ausgehend von Harnstoff zur Ausbildung der Ablagerungen führen. Thermogravimetrische Experimente der höheren Harnstoffabbauprodukte, wie Ammelid, Ammelin und deren Folgeprodukte, wie Cyanamid, dienen als Anhaltspunkt zur Entwicklung eines Reaktionsmechanismus. Eine Analyse, der während der Zersetzung freigesetzten Gase, ermöglicht eine detailliertere Aussage über ablaufende Reaktionen, sowie deren Kinetik. Mit Hilfe des Programmpaketes DETCHEM^{MPTR} wird ein kinetisches Modell des Reaktionsmechanismus entwickelt. Der postulierte Mechanismus gibt das thermische Verhalten aller untersuchten Spezies sehr gut wieder. Des Weiteren lässt sich der Mechanismus auf veränderte Bedingungen wie Unterschiede in der Einwaage übertragen. Die kinetische Modellierung beruht auch auf thermodynamischen Eigenschaften der Spezies, welche über NASA-Polynome beschrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden die NASA-Koeffizienten der neu eingeführten Spezies berechnet.

Abstract

Selective catalytic reduction is one of the most used techniques to reduce NO_x-emissions in the exhaust gas of diesel-powered vehicles. Ammonia is used as reducing agent. It is released by the thermal decomposition of urea, which is sprayed as an aqueous solution into the hot exhaust pipe. The incomplete decomposition of the urea is a big challenge. Under certain conditions, the spray interacts with the wall of the exhaust pipe, which can lead to the formation of a liquid film. Reactions can take place within the liquid film and lead to the formation of solid deposits. These solid deposits significantly reduce the efficiency of the SCR-system.

The reactions taking place within the liquid film are the subject of current research, as knowledge about them can help to avoid deposits and thus increase the efficiency of the SCR system. There are different reaction mechanisms that describe the kinetics of deposit formation. However, these mechanisms do not take into account the reactions taking place at high temperatures due to lack of data [1–3].

Subject of this thesis is the investigation of chemical reactions in the range of high temperatures, which lead to the formation of deposits starting from urea. Thermogravimetric experiments of the higher urea degradation products, such as ammelide, ammeline and their byproducts, such as cyanamide, serve as a reference for the development of a reaction mechanism. An analysis of the gases evolved during thermal decomposition allows a more detailed understanding about the reactions and their kinetics. With the help of the program package DETCHEM^{MPTR} a kinetic model of the reaction mechanism is developed. The postulated mechanism matches all performed thermogravimetric analyses with very good agreement. Furthermore, the mechanism is able to reproduce changes in the experimental conditions such as variation of the initial sample mass. The kinetic reaction model is also based on thermodynamic properties of the species, which are described by NASA polynomials. In this report, the NASA coefficients of the newly introduced species are calculated.

Inhaltsverzeichnis

S	ymbol- und	d Abkürzungsverzeichnis	III
	Abkürzung	Jen	III
	Symbole		IV
1	Einleitu	ng	1
2	Theoret	ische Grundlagen	2
	2.1 Abg	aszusammensetzung	2
	2.2 Kon	nponenten der Abgasnachbehandlung	4
	2.2.1	Drei-Wege-Katalysator	4
	2.2.2	Dieseloxidationskatalysator	5
	2.2.3	NO _x -Speicherkatalysatoren	6
	2.2.4	Selektive katalytische Reduktion	6
	2.2.5	Dieselpartikelfilter	7
	2.3 Film	n- und Ablagerungsbildung im SCR-Katalysator	8
	2.3.1	Spray/Wand- Interaktion	9
	2.3.2	Kinetik der Ablagerungsbildung	11
	2.4 The	rmodynamische Grundlagen	15
	2.4.1	Das chemische Potential	15
	2.4.2	NASA-Polynome	16
	2.4.3	Reaktionskinetik	17
	2.4.4	Phasenübergänge und Oberflächenreaktionen	18
	2.5 Exp	erimentelle Grundlagen	18
	2.5.1	Thermogravimetrische Analyse	18
	2.5.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	19
3	Modellie	erung	20
	3.1 DET		20
	3.2 Sim	ulation der thermogravimetrischen Experimente	21
	3.2.1	Melamin	21
	3.2.2	Cyanamid	25
	3.2.3	Dicyandiamid	29
	3.2.4	Ammelid	34
	3.2.5	Ammelin	35
	3.2.6	Harnstoff	38
	3.3 Übe	ersicht über den entwickelten Reaktionsmechanismus	39

Inhaltsverzeichnis

4	Zusammenfassung und Ausblick	. 41
Lite	raturverzeichnis	. 43
Abl	bildungsverzeichnis	. 45
Tak	ellenverzeichnis	. 46
Anl	nang	. 47

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

(g)	Spezies in der Gasphase
(I)	Spezies in der Flüssigphase
(s)	Spezies in der Festphase
Ammd	Ammelid
Ammn	Ammelid
Biu	Biuret
СО	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Суа	Cyanursäure
Cyd	Cyanamid
Dcd	Dicyandiamid
DETCHEMMPTR	Detailed Chemistry-Programmpaket Multiphasen Tankreaktor
DOC	Dieseloxidationskatalysator
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
$g-C_3N_4$	Carbon Graphitic Nitrid
Gew%/ w%	Gewichtsprozent
H ₂ O	Wasser
HC	Unverbrannte Kohlenwasserstoffe
HNCO	Isocyansäure
HPLC	High perfomance liquid chromatography
ISE	Ion-selective electrode
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
mela	Melamin
MPTR	Multiphasen-Tankreaktor
MS	Massenspektrometrie
N ₂	Stickstoff
NH ₃	Ammoniak
NO _x	Stickoxide
O ₂	Sauerstoff
РМ	Partikelmasse
SCR	Selektive katalytische Reduktion
TG	Thermogravimetrie
Triu	Triuret

TWC	Three-Way-Catalyst (Drei-Wege-Katalysator)
urea	Harnstoff

Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$ar{v}_z$	$\frac{m}{s}$	Mittlere Geschwindigkeit
h_f	m	Wandfilmdicke
Θ^{υ}_{*}		Bedeckungsgrad
E_A	$\frac{J}{mol}$	Aktivierungsenergie
M _i	$\frac{g}{mol}$	Molare Masse der Spezies i
R_a		Mittlere Rauigkeit
T^*		Dimensionsloser Temperaturparameter
T_W	K	Wandtemperatur
T _{sat}	K	Siedetemperatur
c_p	J mol K	Wärmekapazität
k_w	$\frac{W}{m^2 \cdot K}$	Wärmeübergangskoeffizient
n_i	mol	Stoffmenge der Spezies i
r_k	$\frac{mol}{L \cdot s}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion k
s_i^0		Haftkoeffizient
λ_W	$\frac{W}{m \cdot K}$	Wärmeleitfähigkeit
$ u_i$		Stöchiometrischer Koeffizient
μ	$Pa \cdot s$	Dynamische Viskosität
μi	J mol	Chemisches Potential der Spezies i
Α	m^2	Grenzfläche
A_k	Abhängig von der Reaktionsordnung	Arrhenius-Parameter

D	m	Tropfendurchmesser
G	J	Freie Energie
Н	J	Enthalpie
K		K-Zahl
Q	J	Wärme
R	$\frac{J}{mol \cdot K}$	Universelle Gaskonstante (R=8,314)
Re		Tropfen-Reynolds-Zahl
S	$\frac{J}{K}$	Entropie
U	J	Innere Energie
V	m^3	Volumen
W	J	Arbeit
We		Weberzahl
C _A	$\frac{mol}{L}$	Konzentration
p	bar	Druck
β		Temperaturkoeffizient
λ		Luftzahl
ρ	$\frac{kg}{m^3}$	Dichte
σ	$\frac{N}{m}$	Oberflächenspannung

Einleitung

1 Einleitung

Das Auto und mit ihm der Verbrennungsmotor lässt sich auch in Zeiten der E-Mobilität und einer wachsenden Anzahl an alternativen Antriebskonzepten nicht aus unserem Bild der individuellen Mobilität streichen. Bei der Verbrennung fossiler Energieträger ist die Bildung von Schadstoffen wie Stickoxide, Kohlenstoffmonoxid und unverbrannter Kohlenwasserstoffe unvermeidlich. Dieselmotoren setzen während des Betriebes vor allem Stickoxide frei, weswegen dieselbetriebene Fahrzeuge in den letzten Jahren vermehrt in der Kritik standen. Stickoxide stehen unter dem Verdacht, Atemwegserkrankungen zu verursachen, weshalb es EU-weite Normen zur Regulierung der Stickoxid-Emissionen gibt [4]. Diese machen Maßnahmen der Automobilindustrie zur Verringerung des NO_x-Ausstoßes der Fahrzeuge notwendig.

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) wird bereits seit den 1980er Jahren in großtechnischen Prozessen wie Gaskraftwerken verwendet und findet seit Einführung der Euro-Abgasnormen auch Anwendung in mobilen Systemen [5]. Neben einem Katalysator wird ein zusätzliches Reduktionsmittel benötigt. Als Reduktionsmittel wird Ammoniak verwendet, welches aufgrund seiner Toxizität als wässrige Harnstoff-Lösung (*,AdBlue'*) mitgeführt wird. Im Rahmen mobiler Anwendungen stellen die vollständige Zersetzung des Harnstoffs sowie die homogene Verteilung des entstehenden Ammoniaks über den Katalysator große Herausforderungen dar .

Die Harnstoff-Lösung wird vor dem Katalysator in das Abgasrohr eingesprüht und kann dort durch Wechselwirkungen mit der Wand des Rohres zur Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms führen. In Abhängigkeit der vorliegenden Bedingungen besteht die Möglichkeit, dass sich ausgehend von Harnstoff schwerlösliche Ablagerungen bilden. Diese Ablagerungen vermindern die Effizienz des SCR-Systems [6].

Neben einem Verständnis für die Interaktion zwischen Spray und Wand ist zur Vermeidung der Ablagerungsbildung auch die Kenntnis über die ablaufenden Reaktionen wichtig. Der Mechanismus der Ablagerungsbildung wurde bereits in zahlreichen Arbeiten sowohl im Abgasstrang als auch mit Hilfe von Experimenten untersucht, ist aber noch nicht vollständig geklärt [7–9].

Diese Arbeit hat das Ziel den von *Tischer et. al.* postulierten Mechanismus hinsichtlich der höheren Harnstoffabbauprodukte weiterzuentwickeln [10]. Thermogravimetrische Experimente der vorkommenden Spezies dienen der Untersuchung des thermischen Verhaltens und lassen Rückschlüsse auf einen möglichen Reaktionsmechanismus zu. Zur kinetischen Modellierung des entwickelten Mechanismus wird das Programmpaket DETCHEM^{MPTR} verwendet, welches Teil des im Arbeitskreis von Prof. Deutschmann entwickelten Programms DET-CHEM ist [11].

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Abgaszusammensetzung

Bei der idealen vollständigen Verbrennung eines Kraftstoffes im Verbrennungsmotor enthält das gebildete Abgas die Komponenten Wasserdampf (H₂O), Kohlenstoffdioxid (CO₂), Sauerstoff (O₂) und Stickstoff (N₂). Im realen Betrieb entstehen neben diesen Komponenten außerdem unerwünschte Schadstoffe, wie Stickoxide (NO_x), Kohlenstoffmonoxid (CO), unverbrannte oder teiloxidierte Kohlenwasserstoff (HC) und Partikel (PM).



Abbildung 2.1: Rohemissionen in Volumenprozent eines Ottomotors (oben) und eines Dieselmotors (unten) ohne Katalysator [5].

Der Ausstoß dieser Schadstoffe ist gesetzlich limitiert, da sie sowohl für den Menschen als auch für die Umwelt schädlich sind. Die erste Grundlage für eine gesetzliche Regelung von Schadstoffemissionen legte 1949 das erste Symposium zur Luftverunreinigung in Los Angeles. Nach den USA führte Europa 1970 die ersten Vorschriften zur Regulierung des Schadstoffausstoßes im PKW-Bereich ein, welche sich jedoch nur auf CO und unverbrannte Kohlenwasserstoffe bezogen. 1992 folgte dann mit der Einführung der Emissionsnorm Euro 1 die europaweit einheitlich gesetzliche Regelung der Emissionsgrenzwerte für Fahrzeuge. Im Zuge der Entwicklung von Euro 1 bis Euro 6 erfolgte eine deutliche Verschärfung der Grenzwerte für alle Schadstoffe sowie die Einführung von Grenzwerten für Partikelmasse und Partikelanzahl. Heute gilt die EU-Abgasnorm Euro 6, ab September 2019 gilt für die Erstzulassung von Neufahrzeugen die Abgasnorm Euro 6d-Temp., welche auch die Emissionen im praktischen Fahrbetrieb berücksichtigt [4].

Euro Norm	CO [g/km]	HC + NO _x / THC + NO _x (ab Euro5) [g/km]	NO _x [g/km]	Partikelmasse [g/km]	Partikelanzahl [Anzahl/km]
Euro 3	0,64	0,56	0,5	0,05	
Euro 4	0,5	0,3	0,25	0,025	
Euro 5	0,5	0,23	0,18	0,0045	6,0•10 ¹¹
Euro 6	0,5	0,17	0,08	0,0045	6,0•10 ¹¹

Tabelle 1: Übersicht über die Euro Abgasnormen für Dieselfahrzeuge [4].

Einen wesentlichen Einfluss auf die Art und Menge der Schadstoffe hat das Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnis. Dieses wird durch die Luftzahl λ ausgedrückt. λ ist definiert als das Verhältnis von der tatsächlich zugeführten Luftmenge zur stöchiometrisch benötigten Luftmenge. Bei λ >1 ist theoretisch ausreichend Sauerstoff vorhanden, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Im realen Fall werden auch hier Schadstoffe gebildet, da die Reaktion maximal bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichtes ablaufen kann. Des Weiteren kann mangelhafte Durchmischung des Luft-Kraftstoff-Gemisches zu unvollständiger Verbrennung führen. Die Betriebsweise des Motors mit einem fetten Gemisch, das bedeutet mit Kraftstoffüberschuss, führt zur Bildung von CO, HC und Partikel, da eine vollständige Verbrennung nicht möglich ist. Stickoxide (NO_x) werden vor allem dann gebildet, wenn der Motor stöchiometrisch, d.h. bei λ ≈1 und dadurch mit hoher Verbrennungstemperatur betrieben wird [5].



Abbildung 2.2: Schadstoffbildung in Abhängigkeit der Luftzahl λ . λ <1 bedeutet eine fette Betriebsweise, was zur Bildung von CO und Kohlenwasserstoffen führt. λ >1 entspricht einer mageren Betriebsweise, was durch Erniedrigung der Verbrennungstemperatur zum Anstieg der Emissionen unverbrannter Kohlenwasserstoffe, aber zum Rückgang der NO_x Emissionen führt [5].

Zum Erreichen der Emissionsgrenzwerte sind sowohl innermotorische als auch sekundäre Maßnahmen nötig. Eine Möglichkeit der innermotorischen Schadstoffreduktion ist zum Beispiel die Abgasrückführung. Diese hat das Ziel, die Bildung von Stickoxiden während der Verbrennung zu verringern. Durch eine Rückführung des Abgases wird die Verbrennung durch chemische, thermische sowie Verdünnungseffekte verändert. Weitere Möglichkeiten bieten die Anpassung der Gemischzusammensetzung an den Motorbetriebszustand oder eine kompaktere Brennraumgestaltung.

Diese Maßnahmen sind jedoch nicht ausreichend, um die aktuell geltenden Grenzwerte zu erfüllen. Auf Grund dessen sind weitere Abgasnachbehandlungskomponenten nötig, welche an den Abgasstrang angeschlossen sind [5].

2.2 Komponenten der Abgasnachbehandlung

Zur nachmotorischen Schadstoffreduktion kommen in Kraftfahrzeugen verschiedene Komponenten zum Einsatz. Diese unterscheiden sich nach Betriebsweise des Motors und den daraus resultierenden Emissionen. In Kraftfahrzeugen, welche mit einem Ottomotor betrieben werden, kommt der Drei-Wege-Katalysator zum Einsatz, während in dieselbetriebenen Fahrzeugen neben Katalysatoren auch Partikelfilter notwendig sind.

2.2.1 Drei-Wege-Katalysator

Bei stöchiometrisch betriebenen Ottomotoren stellt der Drei-Wege-Katalysator (TWC) die effizienteste Möglichkeit zur Schadstoffreduktion dar. Der entscheidende Vorteil des Drei-Wege-Katalysators liegt darin begründet, dass dieser Katalysator die drei Schadstoffkomponenten CO, HC und NO_x gleichzeitig umsetzen kann. Hierfür ist es jedoch notwendig, dass der Motor nahezu stöchiometrisch betrieben wird (0,990 > λ > 1,003).



Luft-Kraftstoffverhältnis λ

Abbildung 2.3: Darstellung des Luft-Krafstoffverhältnisses λ gegen den Konvertierungsgrad der Schadstoffe CO, HC und NO_x. Der grau eingefärbte Bereich stellt den optimalen Arbeitsbereich des Drei-Wege-Katalysators dar [12].

Eine aus ZrO_2 bestehenden λ -Sonde dient zur Regelung des optimalen Arbeitsbereichs. Sie befindet sich im Abgasrohr vor dem Katalysator.

Das Sauerstoffverhältnis ist für die optimale Umsetzung der Schadstoffe entscheidend, da im Katalysator sowohl reduzierende (CO und HC zu CO₂), als auch oxidierende Reaktionen (NO_x zu N₂) ablaufen [13].

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \to CO_2$$
 (2.1)

$$C_n H_{2m} + \left(n + \frac{m}{2}\right) O_2 \to n C O_2 + m H_2 O$$
 (2.2)

$$2 CO + 2 NO \rightarrow 2 CO_2 + N_2$$
 (2.3)

Bei Luftüberschuss würde CO vollständig zu CO₂ umgesetzt werden, was dazu führt, dass kein Oxidationsmittel mehr vorhanden ist, um NO_x zu N₂ umzusetzen. Ist zu wenig Luft im Abgasstrang enthalten, können die Komponenten CO und HC nicht vollständig reduziert werden.

Der Drei-Wege-Katalysator ist, ähnlich wie andere Abgaskatalysatoren, ein monolithischer Wabenkörper, welcher aus Metall- oder Keramik gefertigt wird. Auf den Wabenkörper wird ein Washcoat aus Oxiden, wie zum Beispiel Aluminium-, Cer- oder Titanoxid, aufgebracht. In den Washcoat werden die katalytisch aktiven Substanzen Platin, Palladium und Rhodium eingebracht. Der Washcoat dient der Erhöhung der spezifischen Oberfläche und der verbesserten Dispersion der Edelmetalle [13].

2.2.2 Dieseloxidationskatalysator

Dieselmotoren werden mager betrieben, was zu deutlich geringeren CO und HC Emissionen als bei Ottomotoren führt. Die dennoch entstehenden Emissionen können von einem Dieseloxidationskatalysator (DOC) umgesetzt werden. Im Gegensatz zum Drei-Wege-Katalysator können Stickoxide aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes jedoch nicht reduziert werden. NO wird teilweise zu NO₂ oxidiert, was für nachgeschaltete Abgaskomponenten für einen optimalen Betrieb relevant ist.

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \to CO_2$$
 (2.4)

$$C_n H_{2n} + \left(n + \frac{m}{2}\right) O_2 \to n \ CO_2 + m \ H_2 O$$
 (2.5)

$$NO + \frac{1}{2} O_2 \to NO_2 \tag{2.6}$$

Als reaktive Katalysatorkomponente wird im Dieseloxidationskatalysator meist Platin eingesetzt [14].

2.2.3 NO_x-Speicherkatalysatoren

NO_x-Speicherkatalysatoren werden ebenfalls bei manchen dieselbetriebenen Systemen eingesetzt, die unter Luftüberschuss arbeiten. Sie sind ähnlich aufgebaut wie Drei-Wege-Katalysatoren enthalten aber eine zusätzliche Komponente, die das Speichern der Stickoxide während der mageren Verbrennung ermöglicht. Alkali- oder Erdalkalimetalle besitzen die Möglichkeit NO_x als Nitrat zu speichern. Ein Beispiel ist Barium, welches in der fetten Phase als BaCO₃ vorliegt. Bei NO_x-Überschuss reagiert BaCO₃ unter Freisetzung von CO₂ zu Ba(NO₃)₂. Der NO_x-Speicherkatalysator arbeitet bei Temperaturen zwischen 300 °C und 400°C am effizientesten, da die Reaktionsrate zur Bildung von NO₂ bei niedrigen Temperaturen zu gering ist. Um auch beim Kaltstart des Motors hohe NO_x-Emissionen zu verhindern wird häufig CeO₂ als zusätzlicher NO_x-Speicher, sowie als O₂-Speicher im unter- und überstöchiometrischen Betrieb, verwendet. NO_x-Speicherkatalysatoren haben gegenüber SCR-Katalysatoren (s. Kapitel 2.2.4) den Vorteil, dass kein zusätzliches Reduktionsmittel mitgeführt werden muss. Durch die benötigte Regeneration des Katalysators weisen Fahrzeuge mit NO_x-Speicherkatalysator jedoch einen höheren Kraftstoffverbrauch auf [13].



Abbildung 2.4: Funktionsweise eines NOx-Speicherkatalysators. Links: Im Betrieb mit Sauerstoffüberschuss wird NO zu NO₂ oxidiert und als Ba(NO₃)₂ gespeichert. Rechts: Im fetten Betrieb wird das Nitrat mit CO oder H₂ reduziert und freigesetzt [15].

2.2.4 Selektive katalytische Reduktion

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Stickoxide ist die selektive katalytische Reduktion (SCR). Ein selektives Reduktionsmittel, welches extern zugeführt wird, dient hier der Verminderung der NO_x-Emissionen bei einer mageren Betriebsweise. Als Reduktionsmittel wird heute üblicherweise Ammoniak (NH₃) verwendet. Im Katalysator können drei verschiedene Reaktionen ablaufen. Welche der Reaktionen bevorzugt ist, hängt davon ab, wie das Verhältnis an NO zu NO₂ ist [16].

$$4 NH_3 + 4 NO + O_2 \rightarrow 4 N_2 + 6 H_2 O$$
(2.7)

$$4 NH_3 + 2 NO + 2 NO_2 \rightarrow 4 N_2 + 6 H_2 O$$
(2.8)

$$4 NH_3 + 3 NO_2 \rightarrow \frac{7}{2} N_2 + 6 H_2 0$$
(2.9)

Die Standard-SCR Reaktion (2.7) läuft bei einem sehr hohen Anteil von NO im Vergleich zu NO_2 ab. Im Abgas eines Dieselfahrzeugs entsprechen normalerweise circa 90 % der NO_x -Emissionen Stickstoffmonoxid. Ist vor den SCR-Katalysator ein Dieseloxidationskatalysator geschaltet, welcher NO zu NO_2 oxidiert, erhöht sich der Anteil an NO_2 im Abgas. Steigt die Konzentration von NO_2 auf ein NO_2/NO_x –Verhältnis von 50 % wird die Reduktion der Stick-oxide beschleunigt, da die "Fast-SCR"-Reaktion (2.8) bevorzugt wird. Bei einer noch deutlicheren Erhöhung der NO_2 Konzentration verschiebt sich die Reaktion zu niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeiten, da nur noch NO_2 im Abgas enthalten ist und mit NH_3 reagiert [16].

Als Grundgerüst der Katalysatoren werden auch hier keramische Monolithe, zum Beispiel Cordierite, eingesetzt. Als katalytisch aktive Komponenten werden sowohl Vanadiumoxid, als auch Eisen- oder Kupferzeolithe eingesetzt. Vanadiumoxidkatalysatoren enthalten V₂O₅ als katalytisch aktive Komponente sowie Wolframtrioxid (WO₃) und Titandioxid (TiO₂) als Trägermaterial, was sowohl die Stabilität als auch die katalytischen Eigenschaften verbessert. Vanadiumbasierte Katalysatoren besitzen jedoch eine geringe thermische Stabilität gegenüber hohen Temperaturen. Oberhalb 550 °C besteht die Gefahr, dass Vanadiumoxid ins Abgas gelangt, was eine Gefahr für die Gesundheit darstellen könnte, da es als potentiell krebserzeugend eingestuft ist. Zeolithbasierte Katalysatoren weisen hingegen eine bessere thermische Stabilität auf. Cu-Zeolitihe zeigen außerdem die höchste Aktivität bei niedrigen Temperaturen, während Fe-Zeoltihe bei hohen Temperaturen sehr reaktiv sind [17].

In stationären Anlagen ist es möglich Ammoniak direkt als Reduktionsmittel einzubringen. Ammoniak ist jedoch ein giftiges und ätzendes Gas und kann in mobilen Anwendungen nicht in dieser Form mitgeführt werden. Es gibt verschiedene Ansätze, dies zu umgehen. Die momentan am häufigsten verwendete Möglichkeit ist die Mitführung einer wässrigen Harnstofflösung, auf deren Funktionsweise sowie Problematik im folgenden Kapitel näher eingegangen wird.

2.2.5 Dieselpartikelfilter

In Dieselfahrzeugen entstehen bei der Verbrennung nicht zu vernachlässigende Mengen an Ruß. Diese können mit Hilfe von Dieselpartikelfiltern aus dem Abgas entfernt werden. Die heutzutage am häufigsten verwendeten Filter sind poröse Wabenfilter aus Siliciumcarbid, Cordierit oder Aluminiumtitanat. Die Filter sind aus einer Vielzahl an parallel angeordneten Kanälen aufgebaut, welche alternierend verschlossen sind, das Abgas muss also durch die porösen Wände hindurchdiffundieren. Innerhalb der zum Abgasstrang offenen Kanäle lagern sich Ruß und Partikel sowohl in den Poren als auch auf den Wänden ab. Mit Zunahme der Ablagerungen erhöht sich der Gegendruck, was negative Auswirkungen auf den Motor hat. Aufgrund dessen ist es notwendig, den Filter regelmäßig zu regenerieren. Dazu wird die Abgastemperatur kurzzeitig auf 550 °C bis 600 °C erhöht, wodurch Ruß und weitere Partikel verbrannt werden [13].



Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Dieselpartikelfilters. Gezeigt ist der Ausschnitt eines Kanals, der zum Abgasstrang hin offen ist. Das Abgas muss durch den Kanal hindurch, da die übrigen Kanäle wechselseitig geschlossen sind. Im Kanal bildet sich eine weitere Filterschicht aus Ruß und Partikeln, während das gereinigte Abgas den Filter verlassen kann [18].

2.3 Film- und Ablagerungsbildung im SCR-Katalysator

In mobilen SCR-Systemen wird häufig eine wässrige Harnstofflösung, die in Europa unter dem Markennamen *,AdBlue*⁺ erhältlich ist, verwendet. Sie hat eine Konzentration von 32,5 Gew.-% Harnstoff in Wasser. Die Lösung wird vor dem Katalysator in das heiße Abgas eingespritzt. Die Umsetzung von Harnstoff erfolgt in drei Schritten [5]:

$$NH_2 - CO - NH_2(aq) \rightarrow NH_2 - CO - NH_2(s) + x H_2O$$
 (2.10)

Zunächst verdampft das Wasser aus den gebildeten Tropfen, dies führt zur Bildung von festem Harnstoff.

$$NH_2 - CO - NH_2(s) \rightarrow NH_3(g) + HNCO(g)$$
(2.11)

Unter weiterem Aufheizen des Harnstoffs kommt es zur Thermolyse. Harnstoff zerfällt in Isocyansäure (HNCO) und Ammoniak (NH₃)

$$HNCO + H_2O \rightarrow NH_3(g) + CO_2(g)$$
 (2.12)

Die gebildete Isocyansäure hydrolisiert dann weiter zu Ammoniak und Wasser. Sie ist in der Gasphase jedoch sehr stabil, die ablaufende Reaktion ist bei den im Abgasstrang herrschenden Temperaturen nur über Metalloxid basierten Katalysatoren möglich, zum Beispiel TiO₂. Um einen möglichst hohen Umsatz an NO_x bei geringem Harnstoffverbrauch zu erreichen, ist eine optimale Verteilung des Ammoniaks über den gesamten Katalysator notwendig. Um diese zu erreichen, sind mehrere Schritte zu berücksichtigen. Dazu gehört das Einsprühen und die Zerstäubung der Lösung sowie die Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeitstropfen und dem Abgas. Motoren in mobilen Anwendungen werden instationär betrieben, was zu Schwankungen im Abgasfluss und in der Temperatur führt. Diese Schwankungen führen zu einer hohen Variabilität in der Dispersion des Sprays. Um eine vollständige Vermischung des Harnstoffs zu erreichen werden Mischerelemente in den Abgasstrang, vor den SCR-Katalysator, eingebaut [17].

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Interaktion des Sprays mit der Wand des Abgasrohres. Aufgrund der transienten Bedingungen, wechselnden Temperaturen und instationärem Gasfluss, kann es zu unvollständiger Verdampfung und Zersetzung der eingesprühten Harnstofflösung kommen. Bei Auftreffen der Tropfen auf die Wand kann sich ein Flüssigkeitsfilm auf der Wand bilden. Dies kann unter bestimmten Bedingungen zu festen Ablagerungen führen, wie Abbildung 2.6 zeigt. Feste Ablagerungen sind problematisch, da sie zum einen zu einer niedrigeren Konzentration an NH₃ führen, als für die Umsetzung der entstandenen NO_x-Emissionen nötig wäre, was zu einem erhöhten Schadstoffausstoß des Fahrzeuges führt. Zum anderen führen feste Ablagerungen zu einer Erhöhung des Gegendrucks, was die Betriebsweise des Motors stört.



Tropfen/Wand-Interaktion

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Prozesses der Einspritzung der Harnstoff-Lösung [6].

2.3.1 Spray/Wand-Interaktion

Trifft ein Tropfen auf eine Wand auf, kann es zu unterschiedlichen Phänomenen kommen. Diese lassen sich in Abhängigkeit von hydrodynamischen und thermischen Parametern in sogenannte Regime einteilen. Man unterscheidet zwischen *Deposition, Splash, Rebound* und *Breakup*, wobei sich im Grenzgebiet der Regime auch Mischformen der jeweiligen Phänomene finden lassen. Das *Deposition* Regime zeichnet sich dadurch aus, dass der Tropfen an der Wand haften bleibt. Je nach Geschwindigkeit des Tropfens behält dieser seine sphärische Form oder er verbreitert sich und bildet einen dünnen Film aus. Ist die Oberfläche bereits mit einem Flüssigkeitsfilm überzogen, verbindet sich der auftreffende Tropfen mit diesem. Als Splash wird der Zerfall eines Tropfens in Sekundärtropfen an einer kalten Wand beschrieben. Im Gegensatz dazu, kann ein Tropfen mit geringer kinetischer Energie an einer nassen Wand reflektiert werden. Der Grund dafür ist ein Luftpolster, welches den Kontakt zwischen Flüssigkeitsfilm und Tropfen verhindert. Bei einer heißen, trockenen Wand ist dieses Phänomen als Leidenfrost-Effekt bekannt. Auch hier bildet sich durch das schnelle Verdampfen ein Wasserdampfpolster zwischen Wand und Tropfen, was zur Reflektion des Tropfens führt. Die Reflektion eines Tropfens an einer Wand wird als Rebound bezeichnet. Ein weiteres wichtiges Regime ist das Breakup-Regime. Charakteristisch ist hier der Tropfenzerfall an einer heißen Oberfläche [6]. Entscheidend dafür, welches Regime zum Tragen kommt, sind zum einen die Eigenschaften des Tropfens. Dazu gehört der Durchmesser D des Tropfens sowie dessen Geschwindigkeit. Auch die Eigenschaften der Flüssigkeit, wie Dichte ρ , Oberflächenspannung σ , dynamische Viskosität μ und die Siedetemperatur der Flüssigkeit T_{sat} spielen eine entscheidende Rolle. Des Weiteren müssen die Eigenschaften der Wand, auf die der Tropfen auftrifft, berücksichtigt werden. Dazu gehören die Wandtemperatur T_W, die Dichte ρ_{W} , Wärmeleitfähigkeit λ_{W} , Wärmekapazität $c_{\rho,W}$, mittlere Rauigkeit R_a sowie die Wandfilmdicke hr. Diese Einflussgrößen lassen sich in dimensionslose Kennzahlen zusammenfassen.

Die Weberzahl *We* beschreibt über die Geschwindigkeit *u* und den Tropfendurchmesser *D* das Verhältnis zwischen der Energie des Aufpralls und der Oberflächenspannung.

$$We = \frac{\rho \cdot u^2 \cdot D}{\sigma}$$
(2.13)

Über die Tropfen-Reynolds-Zahl *Re*, welche statt der Oberflächenspannung die Viskosität μ der Flüssigkeit berücksichtigt, lässt sich die *K*-Zahl berechnen.

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot D}{\mu}$$
(2.14)

$$K = We^{1/2} * Re^{3/4}$$
 (2.15)

Mit Hilfe der *K*-Zahl und einem dimensionslosen Temperaturparameter \mathcal{T} , welcher die Wandtemperatur \mathcal{T}_W sowie die Siedetemperatur der Flüssigkeit \mathcal{T}_{sat} berücksichtigt, lassen sich Regime-Maps darstellen, die die Grenzen der jeweiligen Phänomene in Abhängigkeit der Einflussgrößen zeigen [6].

$$T^* = \frac{T_W}{T_{Sat}}$$
(2.16)



Abbildung 2.7: Regime-Map für eine wässrige Harnstoff-Lösung [6]. Jeder Punkt stellt ein Experiment dar. Die Symbole stellen die jeweils auftretenden Phänomene dar. Ausgefüllte Symbole zeigen experimentelle Daten nach [19], leere Punkte zeigen Daten nach [6]. Die Regime-Grenzen sind als gestrichelte Linien eingezeichnet.

Abbildung 2.7 zeigt eine Regime-Map für eine wässrige Harnstofflösung in Abhängigkeit der Paramter K und T. Wie oben beschrieben, findet bei geringer kinetischer Energie des Tropfens sowie einer niedrigen Wandtemperatur *Depositon* statt. Das *Deposition*-Regime befindet sich in den Grenzen 0,7 < T < 1,19 für 0 < K < 113 und 1,19 < T < 1,37 für 0 < K <30. Bei niedrigen Wandtemperaturen, aber höherer kinetischer Energie der Tropfen, tritt das *Splash*-Phänomen auf. Bei wässriger Harnstofflösung tritt es für K > 113 auf, wobei sich im Bereich für 111 < K < 113 und T < 1,19 ein Übergangsbereich zwischen Splash und Depositon erkennen lässt. Abbildung 2.7 zeigt, dass für höhere *K*-Zahlen und *T*-Werte das *Boiling induced breakup* dominiert. Dieses zeichnet sich dadurch aus, dass der Tropfen bei Auftreffen auf die Wand aufgrund der hohen Wandtemperatur zu sieden beginnt. Dadurch kommt es zur Blasenbildung, was zum Zerfall des Tropfens führt. Für noch höhere Temperaturen und alle *K*-Zahlen tritt *Rebound with breakup* auf, wobei der Tropfen reflektiert wird und in eine Vielzahl an Sekundärtropfen zerfällt [6].

2.3.2 Kinetik der Ablagerungsbildung

Bilden sich feste Harnstoff-Ablagerungen im Abgasstrang, kann es zu thermisch induzierten Folgereaktionen kommen. Zur Verminderung oder Vermeidung fester, unlöslicher Ablagerungen ist ein Verständnis des ablaufenden Mechanismus, sowie Kenntnis über die entstehenden Spezies von hohem Interesse. Zahlreiche Publikationen beruhen auf der thermogravimetrischen (TG) Untersuchung von Harnstoff, sowie seiner Folgeprodukte, wie Biuret (Biu), Triuret (Triu) oder Cyanursäure (Cya). Mit Hilfe der erhaltenen Ergebnisse lassen sich Rückschlüsse auf einen möglichen Mechanismus ziehen. *Schaber et al.* [9] publizierte einen der ersten ausführlichen Mechanismen der Harnstoff Zersetzung beruhend auf TG, HPLC (*High perfomance liquid chromatography*), FT-IR (*Fourier-Transformations Infrarot-Spektrometer*) sowie Ammoniak ISE (*Ion-selektive electrode*) Messungen. Nach *Schaber et al.* lässt sich die Zersetzung des Harnstoffs in vier verschiedene Temperaturregionen unterteilen. In der ersten Stufe, bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 190°C, findet ab 133°C das Schmelzen und Verdampfen von Harnstoff statt. Mit zunehmender Temperatur beginnt die Zersetzung von Harnstoff zu Ammoniak und Isocyansäure.

$$urea(l) \rightarrow HNCO(g) + NH_3(g)$$
 (2.17)

Isocyansäure ist ein sehr reaktives Zerfallsprodukt und führt so nach *Schaber et al.* zur Bildung zahlreicher Folgeprodukte wie Biuret und Cyanursäure.

$$Urea(l) + HNCO(g) \rightarrow Biu(s)$$
 (2.18)

$$Biu(s) + HNCO(g) \rightarrow Cya(s) + NH_3(g)$$
 (2.19)

Eine weitere Möglichkeit der Bildung von Cyanursäure ist die Trimerisierung von Isocyansäure, wobei jedoch ein kritischer Dampfdruck von HNCO erreicht werden muss, was in Abhängigkeit der Bedingungen fraglich ist.

$$3 HNCO(g) \rightarrow Cya(s)$$
 (2.20)

Eine weitere Spezies, die in der ersten Temperaturregion gebildet wird ist Ammelid (Ammd). Es wird vermutlich parallel zu Cyanursäure aus Biuret und HNCO gebildet.

$$Biu(s) + HNCO(g) \rightarrow Ammd(s) + H_2O(g)$$
(2.21)

In der zweiten Temperaturregion (von 190°C bis 250°C) erfolgt die Zersetzung von Biuret zu Harnstoff und Isocyansäure, was der Rückreaktion von GI. 2.18 entspricht, wobei Harnstoff bei diesen Temperaturen direkt zerfällt. Des Weiteren kommt es laut *Schaber et al.* zur Kondensation von Biuret unter weiterer Bildung von Cyanursäure und Ammelid.

$$Biu(s) \rightarrow urea(s) + HNCO(g)$$
 (2.22)

$$2 \operatorname{Biu}(s) \to Cya(s) + 2 \operatorname{NH}_3(g) + HNCO(g)$$
(2.23)

$$2 \operatorname{Biu}(s) \to \operatorname{Ammd}(s) + \operatorname{NH}_3(g) + \operatorname{HNCO}(g) + \operatorname{H}_2O(g)$$
(2.24)

Bei höheren Temperaturen kommt es auch zur Bildung von Ammelin (*Ammn*). Dies kann sowohl durch die Amminierung von Ammelid als auch über die direkte Reaktion von Harnstoff mit Isocyansäure erfolgen, wobei Biuret vermutlich eine Rolle als Zwischenprodukt spielt. Da es sich um gasförmigen Ammoniak handelt, ist die direkte Amminierung nur bei hohem Partialdruck von NH₃ zu erwarten.

$$Ammd(s) + NH_3(g) \rightarrow Ammn(s) + H_2O(g)$$
 (2.25)

$$2 HNCO(g) + urea(s) \rightarrow Ammn(s) + 2 H_2O(g)$$
(2.26)

Die direkte Amminierung von Ammelin führt zur Bildung von Melamin *(Mela),* welches jedoch nur in geringen Mengen detektiert wird.

$$Ammn(s) + NH_3(g) \rightarrow Mela(s) + H_2O(g)$$
(2.27)

Bei einer Temperatur von 225°C wandelt sich die Schmelze zu einer festen Matrix, deren Zusammensetzung von Schaber et al. jedoch nicht näher bestimmt wird. Das dritte Temperaturregime, zwischen 250°C und 360°C, beschreibt die Zersetzung von Cyanursäure zu Isocyansäure, sowie die Sublimation von Ammelid und Ammelin. Die Zersetzung ist jedoch erst im vierten Temperaturabschnitt, oberhalb von 360°C, vollständig. So ist ab Temperaturen von 600°C kein Ammelid mehr im System und Ammelin ab Temperaturen von 700°C vollständig zersetzt [9]. Der von Schaber et al. veröffentlichte Mechanismus wurde von Brack et al. [7] weiterentwickelt und in ein kinetisches Modell überführt. Das heißt mittels TG-Experimenten und Simulationen konnten kinetische Parameter, wie die Reaktionsgeschwindigkeit und die Aktivierungsenergie, erhalten werden. Der im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelte Mechanismus ist in Abbildung 2.8 dargestellt und beruht auf Arbeiten von *Tischer et al.* [10]. Es handelt sich hierbei um eine Verbesserung des Mechanismus von Brack et al.



Abbildung 2.8: Vereinfachte Darstellung des Mechanismus der Harnstoffzersetzung, wie er von *Tischer et al.* postuliert wird. Durchgezogene Pfeile stehen für Reaktionen, die in einer Phase ablaufen, gestrichelte Pfeile stehen für Reaktionen, die an der Phasengrenzfläche ablaufen. Rote Pfeile stehen für Gleichgewichtsreaktionen, während schwarze Pfeile kinetisch limitierte Reaktionen beschreiben. Mit Hilfe von Symbolen, siehe Legende unten rechts, werden bei einer Reaktion zusätzlich entstehende oder benötigte Spezies dargestellt [10].

Im Gegensatz zum Mechanismus von *Brack et al.* oder *Schaber et al.* startet die Reaktionsabfolge nicht mit dem Zerfall von Harnstoff zu Ammoniak und Isocyansäure (2.17) sondern mit der Dimerisierung von Harnstoff, was zur Bildung von Biuret führt. Des Weiteren wird für den Zerfall von Biuret zu Harnstoff und Isocyansäure eine Gleichgewichtsreaktion angenommen.

$$2 urea(l) \rightarrow biu(s) + NH_3(g)$$
(2.28)

$$biu(s/l) \rightleftharpoons urea(l) + HNCO(l)$$
 (2.29)

Bei 215°C bildet sich eine feste, schwammartige Struktur, die von *Brack et al.* als Biuret-Matrix beschrieben wird. *Tischer et al.* konnte zeigen, dass es sich hierbei um eine eutektische Mischung aus Harnstoff und Biuret handelt. Das bedeutet, dass eine Mischung aus 67 % Biuret und 33 % Harnstoff bei der Zersetzungstemperatur von Biuret (T=193°C) flüssig ist. Mit zunehmender Temperatur verringert sich jedoch der Anteil an Harnstoff, dadurch bildet sich bei 215°C ein weißer Feststoff, welcher bei 230°C wieder flüssig wird.

Biuret kann, als Zwischenprodukt der Cyanursäureproduktion, über drei mögliche Reaktionswege Triuret (Triu) bilden, eine Spezies die bei *Schaber et al.* nicht berücksichtigt wurde.

$$urea(l) + biu(l) \rightarrow triu(s) + NH_3(g)$$
 (2.30)

$$biu(l) \rightleftharpoons triu(l) + NH_3(g)$$
 (2.31)

$$biu(l) + HNCO(l) \rightarrow triu(s)$$
 (2.32)

Triuret führt dann zur Bildung von Cyanursäure unter Abspaltung von Ammoniak oder zur Bildung von Ammelid unter Abspaltung von Wasser.

$$triu(s) \rightarrow cya(s) + NH_3(g) \tag{2.33}$$

$$triu(s) \to ammd(s) + H_2O(g) \tag{2.34}$$

TG- und DSC-Experimente zeigen, dass Cyanursäure, nicht wie von *Schaber et al.* angenommen, in Isocyansäure zerfällt, sondern dass es sich um eine Sublimation handelt.

$$cya(s) \rightarrow cya(g)$$
 (2.35)

Der Reaktionspfad ausgehend von Ammelid, wurde im Rahmen der Arbeiten von *Tischer et al.* nicht näher untersucht und ist Bestandteil dieser Arbeit. In der unten stehenden Tabelle, sind die angenommenen Reaktionen, sowie ihre durch Simulationen erhaltenen, kinetischen Parameter dargestellt.

Reaktion	A _k (SI-Einheiten)	β	E _A in kJ/mol
Reaktionen in der homogenen Phase			
$biu(l) \rightleftharpoons urea(l) + HNCO(l)$	$1 * 10^{-4}$	0	0
$biu(s) \rightleftharpoons urea(l) + HNCO(l)$	$1 * 10^{-4}$	0	0
$biu(l) + HNCO(l) \rightarrow triu(s)$	$1 * 10^{-4}$	0	0
$triu(s) \rightarrow cya(s) + NH_3(g)$	$1,2 * 10^2$	0	45
$triu(s) \rightarrow ammd(s) + H_2O(g)$	3 * 10 ¹	0	45
Reaktionen an der Phasengrenzfläche			
$2 urea(l) \rightarrow biu(s) + NH_3(g)$	3,5 * 10 ⁰	0	99
$urea(l) + biu(l) \rightarrow triu(s) + NH_3(g)$	$2 * 10^3$	0	116,3
$cya(s) \rightarrow cya(g)$	$3 * 10^4$	0	141,3
Phasenumwandlungen			
$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2O(l)$	8,6 * 10 ⁻²	0,5	0
$urea(g) \rightleftharpoons urea(l)$	4,7 * 10 ⁻²	0,5	0
$HNCO(g) \rightleftharpoons HNCO(l)$	5,5 * 10 ⁻²	0,5	0
$urea(l) \rightleftharpoons urea(s)$	$1 * 10^{-6}$	0	0
$biu(l) \rightleftharpoons biu(s)$	$1 * 10^{-6}$	0	0
$urea(aq) \rightleftharpoons urea(l)$	4,7 * 10 ⁻²	0,5	0
$urea(aq) \rightleftharpoons urea(s)$	$4,7 * 10^{-2}$	0,5	0
$NH_3(g) \rightleftharpoons NH_3(l)$	8,8 * 10 ⁻²	0,5	0
$NH_3(g) \rightleftharpoons NH_3(aq)$	8,8 * 10 ⁻²	0,5	0
$NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_3(l)$	8,8 * 10 ⁻²	0,5	0
$HNCO(g) \rightleftharpoons HNCO(aq)$	$5,5 * 10^{-2}$	0,5	0
$HNCO(aq) \rightleftharpoons HNCO(l)$	5,5 * 10 ⁻²	0,5	0

Tabelle 2: Übersicht über alle Reaktionen inklusive ihrer kinetischen Parameter [10].

2.4 Thermodynamische Grundlagen

Bei der Modellierung chemischer Reaktionen spielt die Thermodynamik eine entscheidende Rolle. Auf ihre Grundlagen sowie die NASA-Polynomen, welche die thermodynamischen Eigenschaften von Molekülen beschreiben, wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

2.4.1 Das chemische Potential

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik ist der Energieerhaltungssatz. Er beschreibt die Zustandsgröße der Inneren Energie U und besagt, dass die Innere Energie eines abgeschlossenen Systems konstant ist. Die Innere Energie setzt sich zusammen aus der an ei-

nem System verrichteten Arbeit *W* und der dem System zu- oder abgeführten Wärme Q. Damit lässt sich die Änderung der Inneren Energie schreiben als:

$$dU = \delta W + \delta Q \tag{2.36}$$

In Kombination mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, welcher die Entropie S einführt (2.37) und unter der Annahme der reversiblen Volumenarbeit (2.38), lässt sich *dU* wie folgt schreiben:

$$\delta Q = T dS \tag{2.37}$$

$$\delta W = -pdV \tag{2.38}$$

$$dU = TdS - pdV \tag{2.39}$$

Eine weitere thermodynamische Eigenschaft eines Systems ist die Enthalpie *H*, sie entspricht der, bei konstantem Druck, auf das System übertragenen Energie (2.40).

$$H = U + pV \tag{2.40}$$

Zur Betrachtung des chemischen Gleichgewichtes wird häufig auf die Freie Enthalpie *G* zurückgegriffen.

$$G = H - TS \tag{2.41}$$

Betrachtet man nun eine chemische Reaktion, gilt für die Änderung der Freien Enthalpie der folgende Zusammenhang:

$$dG = dH - TdS + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$
(2.42)

 μ_i ist die partielle molare Enthalpie eines Stoffes, die auch als chemisches Potential bezeichnet wird [20].

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{T,p,n_{i\neq j}}$$
(2.43)

2.4.2 NASA-Polynome

Üblicherweise werden thermodynamische Eigenschaften der einzelnen Spezies bei der Modellierung chemischer Reaktionen als NASA-Polynome beschrieben. Hierbei handelt es sich um ein Set aus 7 Koeffizienten, welche sich auf einen Temperarturbereich beziehen. Häufig werden zwei Sets an Koeffizienten angegeben, für einen hohen und einen tieferen Temperaturbereich, mit welchen die jeweilige Wärmekapazität c_p (2.44), Enthalpie *H* (2.45) sowie die Entropie *S* (2.46) berechnet werden kann. Aus Enthalpie und Entropie lässt sich außerdem die entsprechende Gibbs'sche Freie Energie (2.47) berechnen.

$$c_p = R \cdot (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4)$$
(2.44)

$$H = R \cdot (a_5 + a_0T + \frac{a_1}{2}T^2 + \frac{a_2}{3}T^3 + \frac{a_3}{4}T^4 + \frac{a_4}{5}T^5)$$
(2.45)

$$S = R \cdot (a_6 + a_0 lnT + a_1T + \frac{a_2}{2}T^2 + \frac{a_3}{3}T^3 + \frac{a_4}{4}T^4)$$
(2.46)

$$G = R \cdot (a_5 - a_6T + a_0(T - lnT) - \frac{a_1}{2}T^2 - \frac{a_2}{6}T^3 - \frac{a_3}{12}T^4 - \frac{a_4}{20}T^5)$$
(2.47)

Abbildung 2.9 zeigt als Beispiel die NASA-Koeffizienten für CO₂.

CO2		L 7/88C	10	2	0 0G	200.000 6000.000 1000.000	1
4.63651	110E+00 2.	74145690	E-03-9	9.9589	7590E-07	1.60386660E-10-9.16198570E-15	2
-4.90249	040E+04-1.	93489550	E+00 2	2.3568	1300E+00	8.98412990E-03-7.12206320E-06	3
2.45730	080E-09-1.	42885480	E-13-4	1.83719	9710E+04	9.90090350E+00	4

Abbildung 2.9: NASA-Koeffizienten von Kohlenstoffdioxid. Die Koeffizienten wurden aus der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten thermdata-Datei entnommen.

Es handelt sich hierbei um ein festes Format, das aus vier Zeilen mit jeweils 80 Zeichen besteht. Die erste Zeile enthält in den ersten 15 Spalten den Namen der Spezies, worauf eine Referenz folgt. Die Spalten 24-44 geben die atomare Zusammensetzung, sowie den Aggregatzustand des Moleküls an. In den letzten Spalten ist die minimale und maximale Temperatur angegeben und die Temperatur, die zwischen dem hohen und tiefen Temperaturbereich unterscheidet. In den darauffolgenden Zeilen sind die sieben Koeffizienten jeweils für den hohen und tiefen Temperaturbereich angegeben. Jeder Koeffizient wird durch 15 Zeichen beschrieben [21].

2.4.3 Reaktionskinetik

Die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Simulationen basieren auf dem Modell des idealen Rührkessels. Dieses Modell geht von einer idealen Durchmischung innerhalb des Rührkessels aus, das heißt im betrachteten Volumen treten weder ein Konzentrations- noch ein Temperaturgradient auf. Für die Änderung der Stoffmenge der Spezies i mit der Zeit gilt Gleichung (2.48).

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{R_k} \dot{n}_{ik}$$
(2.48)

Sie entspricht der Summe über alle Reaktionen R_k der Spezies i. In Abhängigkeit davon, ob es sich um eine homogene, das heißt innerhalb einer Phase, oder heterogene Reaktion, das heißt an der Phasengrenzfläche, handelt, gilt für die Rate der Spezies i Gleichung (2.49) unter Berücksichtigung des Volumens der Phase V_j oder Gleichung (2.50) mit Berücksichtigung der Phasengrenzfläche *A*.

$$\dot{n}_{ik} = V_j v_{ik} r_k \tag{2.49}$$

$$\dot{n}_{ik} = A v_{ik} r_k \tag{2.50}$$

 v_{ik} ist der stöchiometrische Koeffizient der Spezies i in der Reaktion k. r_k entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion k, welche sich mit Hilfe des erweiterten Arrhenius-Ansatzes ausdrücken lässt [10]:

$$r_k = A_k T^{\beta_k} \exp(-\frac{E_{A,k}}{RT}) \prod c_i^{\nu_{ik}}$$
(2.51)

Dieser berücksichtigt über den Paramter β_k die Temperaturabhängigkeit der Reaktion. A_k ist der Präexponentialfaktor, E_A die Aktivierungsenergie und R ist die ideale Gaskonstante.

2.4.4 Phasenübergänge und Oberflächenreaktionen

Eine spezielle Form der heterogenen Reaktionen sind Phasenübergänge, da sie immer an der Oberfläche einer Phase stattfinden. Sie lassen sich als Oberflächenreaktion mit einem Haftkoeffizienten s_i^0 beschreiben [22]. Der Phasenumsatz \dot{s}_i lässt sich als das Produkt des Haftkoeffizienten s_i^0 , der mittleren Gasgeschwindigkeit in z-Richtung \bar{v}_z , dem Bedeckungsgrad Θ_*^v und der Konzentration c_A beschreiben.

$$\dot{s}_i = k \cdot c_A \tag{2.52}$$

$$s_i^0 \bar{v}_z \Theta_*^v c_A = A T^\beta \exp(-\frac{E_A}{RT}) c_A$$
(2.53)

Unter der Annahme, dass $s_i^0 = 0,01$, der Bedeckungsgrad $\Theta_*^v = 1$ und $\bar{v}_z = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}}$ ist, ergibt sich für den Präexponentialfaktor A [22]:

$$A = s_i^0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}}$$
(2.54)

2.5 Experimentelle Grundlagen

Zur Untersuchung der Harnstoffzersetzung bei höheren Temperaturen wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) der bei hohen Temperaturen erwarteten Spezies durchgeführt. Diese dienen als Grundlage der Simulation der Kinetik der Reaktionen mit Hilfe des Programmpakets DETCHEM^{MPTR} (s. Kapitel 3.1). Im folgenden Kapitel werden die Methoden der Thermogravimetrie sowie der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) kurz erläutert.

2.5.1 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse ist eine analytische Methode, die die Möglichkeit bietet, den Massenverlust einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit zu beobachten. Der Massenverlust lässt Rückschlüsse auf austretendes Kristallwasser, ablaufende Reaktionen, Zersetzung oder beispielsweise auch Phasenumwandlungen der Probe zu.

Zur Analyse wird eine kleine Menge der Probe in einen Tiegel aus temperaturstabilem und inertem Material eingewogen. Dieser Tiegel wird auf einer Präzisionswaage innerhalb des TGA-Gerätes platziert und befindet sich auf einer Halterung, welche sich im Ofen des Gerätes befindet. Mit Hilfe der Waage lassen sich nun Massenänderungen während des Aufheizvorganges aufzeichnen. Ein Thermoelement, welches sich im Boden des Tiegels befindet, zeichnet die Temperaturänderung während der Messung auf. Des Weiteren lässt sich innerhalb des Probenraums ein bestimmter Gasfluss mit einer gezielten Gaszusammensetzung einstellen. Durch eine reine Stickstoff-Atmosphäre wird so z.B. eine Oxidation der Probe mit Sauerstoff verhindert [23]. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Experimente wurden in einer Sauerstoff-/ Stickstoffatmosphäre (20,5 % O₂ und 79,5 % N₂), auch als Synthetische Luft bezeichnet, gemessen, um möglichst reale Bedingungen darzustellen. Mit Hilfe eines Massenspektrometers lassen sich außerdem bei einigen TGA-Geräten die bei Reaktionen oder Zersetzung entstehenden gasförmigen Produkte analysieren. Auch diese Analyse lässt Rückschlüsse auf das Verhalten der Probe beim Erhitzen zu. Die verwendeten thermogravimetrischen Experimente wurden an einem Netzsch STA 409 mit einer Heizrate von 2 K/min oder 10 K/min in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur (circa 20°C) bis 700°C aufgenommen, wobei Massen von 5-30 mg eingewogen wurden.

2.5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetry-DSC*) bietet ebenfalls die Möglichkeit, das thermische Verhalten einer Probe zu analysieren. Hierbei wird jedoch die aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge einer Probe in Bezug zu einer Referenz beim Aufheizen oder Abkühlen beobachtet. Eine Probe wird in einen Tiegel eingewogen, welche mit einem Referenztiegel ähnlich der TGA auf eine bestimmte Temperatur erhitzt wird. Kommt es in der Probe zu Prozessen, welche unter Wärmezu- oder abfuhr ablaufen, entsteht zwischen beiden Tiegeln eine Wärmestromdifferenz, welche gemessen wird. Aus den gemessenen Werten und einer zeitgleich aufgenommenen thermogravimetrischen Analyse, lassen sich Rückschüsse auf die ablaufenden Prozesse ziehen. Das Schmelzen einer Probe lässt sich zum Beispiel daran erkennen, dass ein endothermer Prozess ohne Änderung der Masse abläuft [23]. Ein *Mettler DSC 30* wurde verwendet, um Messungen von Ammelid, Ammelin, Melamin Cyanamid und Dicyanamid aufzunehmen. Dieses ist mit einem Massenspektrometer gekoppelt, was die Analyse der entstehenden Gasflüsse ermöglicht. Hier wurden Probenmassen von 5-10 mg eingewogen.

Modellierung

3 Modellierung

Die Modellierung des thermischen Verhaltens wurden mit dem Programmpaket *DETCHEM* (*DETailed CHEMistry*) durchgeführt. DETCHEM bietet die Möglichkeit reaktive Strömungen sowie komplexe Reaktionsmechanismen zu modellieren. Es besteht aus einer Reihe an FORTRAN Routinen, um Reaktionsraten, Transportprozesse sowie thermodynamische Daten zu berechnen. Diese Routinen lassen sich dann auf verschiedene Reaktormodelle anwenden.

3.1 DETCHEM^{MPTR}

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Paket DETCHEM^{MPTR} verwendet. MPTR steht für Multiphasen - Tankreaktor. Es basiert auf dem Modell des idealen Rührkessels und bietet die Möglichkeit, homogene Reaktionen in verschiedenen Phasen, sowie heterogene Reaktionen zwischen den Phasen zu modellieren. In einer Input-Datei *mptr.inp* werden die vorhandenen Spezies, der Mechanismus sowie weitere Bedingungen wie das Temperaturprofil, Wärmeübergangseffekte und die Anfangsbedingungen wie Konzentration und Gaszusammensetzung festgelegt. Analog zu den verwendeten Experimenten wurde das Temperaturprofil auf 10 K/min oder 2 K/min festgelegt. Auch die Phasengrenzfläche orientiert sich an den verwendeten Experimenten und wurde, angepasst an die Tiegelgröße, auf $A = 0,28 \text{ cm}^2$ festgelegt. Über diese Phasengrenzfläche findet auch der Wärmeübergang statt, welcher mit Gleichung 3.1 beschrieben wird. Hier wird ein konstanter Wärmeübergangskoeffizient $k_w = 200 \frac{W}{m^2\kappa}$ angenommen. Die Reaktionsrate einer Spezies wird über alle Phasen berechnet (3.2), mit der Reaktionsrate der homogenen Phase $\dot{\omega}_i$ bzw. der Phasengrenze \dot{s}_i . Gleichung (3.3) dient der Berechnung der Konzentration einer Spezies innerhalb einer Phase. Zur Lösung der gekoppelten Gleichungen wird der semi-implizite Löser LIMEX verwendet.

$$\frac{dH}{dt} = A \cdot k_W \cdot (T^{extern} - T)$$
(3.1)

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{Phasen} V_{Ph} \cdot \dot{\omega}_i + A_{Ph} \cdot \dot{s}_i$$
(3.2)

$$c_{i} = n_{i} \left(\sum_{i \in Phase} n_{i} \cdot v_{i} \right)^{-1} \qquad v_{i} = \begin{cases} \frac{M_{i}}{\rho_{i}} & (l) \ oder \ (s) \\ \frac{RT}{p} & (g) \end{cases}$$
(3.3)

mptr.plt ist die Ausgabedatei, die nach dem Starten der Simulation automatisch erstellt wird. Sie enthält ein externes Temperaturprofil, welches die Temperatur beschreibt, die laut Randbedingungen definiert ist, sowie ein Temperaturprofil, welches die Temperatur angibt, die im System vorliegt. Des Weiteren werden die Stoffmengen sowie die Massen der vorhandenen Spezies angegeben [11].

3.2 Simulation der thermogravimetrischen Experimente

In TGA-Experimenten wurde das thermische Verhalten von Ammelid, Ammelin, Cyanamid, Dicyanamid sowie Melamin in einem Temperaturbereich bis 700°C untersucht. Die Messungen wurden jeweils mit einem Temperaturprofil von 2 K/min oder 10 K/min durchgeführt. Auf Basis dieser Experimente sowie der DSC-Experimente wird ein Reaktionsmechanismus entwickelt, welcher das Verhalten der höheren Harnstoffabbauprodukte wiederspiegelt. Des Weiteren werden die NASA-Koeffizienten für neu eingeführte Spezies berechnet. Sie werden mit einem Python-Skript berechnet, welches das lineare Gleichungssystem löst (s. Gleichungen (2.44)-(2.47)).

3.2.1 Melamin

Die Koeffizienten der NASA-Polynome von Melamin in der Festphase lassen sich mit Hilfe thermodynamischer Daten aus der Literatur berechnen, welche in Tabelle 3 dargestellt sind.

Tabelle 3: Übersicht über die thermodynamischen Daten, welche zur Berechnung der NASA-Koeffizienten von Melamin (s) und Melamin(g) verwendet werden.

Bildungsenthalpie [kJ/mol] [24]	-71,72
Wärmekapazität [J/K mol] [25]	155,0
Entropie [J/K mol] [25]	149,0
Sublimationsenthalpie [kJ/mol] [26]	121,3

Sind die NASA-Koeffizienten eines Aggregatzustandes einer Spezies bekannt, lassen sich daraus die NASA-Koeffizienten eines anderen Aggregatzustandes dieser Spezies berechnen, sofern Informationen über das chemische Gleichgewicht gegeben sind. Für Phasenübergänge gilt, dass das chemische Potential μ in jeder Phase gleich ist.

$$\mu^{s}_{Melamin} = \mu^{g}_{Melamin} \tag{3.4}$$

Handelt es sich, wie in diesem Fall, um ein Einkomponentensystem, ist das chemische Potential identisch mit der molaren Freien Enthalpie der Phase [20].

$$G_{Melamin}^{s} = G_{Melamin}^{g}$$
(3.5)

Unter Berücksichtigung der obigen Gleichung, der Sublimationsenthalpie (s. Tabelle 3) sowie der vereinfachten Annahme, dass die Entropie und die Wärmekapazität von Melamin(g) der Entropie und der Wärmekapazität von Melamin(s) entspricht, können die NASA-Koeffizienten für Melamin(g) berechnet werden.



a)

b)

Abbildung 3.1: Aus den entwickelten NASA-Polynomen berechnete Freie Energie G von Melamin (s) und Melamin (g) in a) und ihre Wärmekapazität in b), die für beide Phasen gleich ist. Die Freie Energie zeigt, wie zur Berechnung der Koeffizienten angenommen, den Schnittpunkt bei 350°C.

Abbildung 3.2 zeigt die thermogravimetrischen Experimente, welche von Melamin gemacht wurden. Die TG-Kurven zeigen, dass sich Melamin bei circa 350 °C zersetzt oder dass es sublimiert. Bei dem Experiment, welches mit einer Temperaturrampe von 2 K/min und einer Masse von 25,9 mg durchgeführt wurde, bleibt jedoch nach der Zersetzung noch ein geringer Massenanteil von circa 4 % zurück, welcher sich erst bei 600°C vollständig zersetzt. Die Analyse des entstehenden Gasflusses zeigt keine mit dem MS detektierbare Spezies. Daher wird angenommen, dass Melamin bei den vorliegenden Bedingungen sublimiert, was sich auch in der Literatur finden lässt [27].



Abbildung 3.2: Thermogravimetrische Experimente von Melamin. Aufgetragen ist der detektierte Massenverlust in Prozent gegen die Temperatur. a) mit einer Temperaturrampe von 10 K/min und einer Masse von 16,6 mg, b) mit einer Temperaturrampe von 2 K/min und einer Masse von 25,9 mg. In Abbildung a) ist von einer vollständigen Sublimation auszugehen, während sich in Graph b) ein geringer Massenanteil oberhalb von 350°C erkennen lässt.

a)

Beide Kurven der TG-Experimente, sowie die Kurve des DSC-Experimentes, lassen sich durch eine Oberflächenreaktion 1. Ordnung und einer Aktivierungsenergie von 141,3 kJ/mol modellieren.

$$mela(s) \rightarrow mela(g)$$
 (3.6)

b)



Abbildung 3.3: Simulation der Sublimation von Melamin bezogen auf das TG-Experiment a) mit einer Masse von 16,6 mg und einer Rampe von 10 K/min und b) einer Masse von 25,9 mg und einer Rampe von 2 K/min.

Um den thermischen Abbau des verbleibenden Restes oberhalb von 350°C auch zu modellieren, wird hier die Bildung und Zersetzung von Melem verwendet. Auf diese Reaktion wird jedoch in den folgenden Kapiteln näher eingegangen. Die Simulationen (Abbildung 3.3) zeigen, dass die Reaktion sowohl eine Änderung in der eingewogenen Masse als auch die Verschiebung der Kurve hin zu höheren Temperaturen bei schnellerem Aufheizen sehr gut modelliert.



Abbildung 3.4: DSC Signal von Melamin gegen die Temperatur. Die schwarze Linie entspricht dem Experiment mit einer Masse von 5,1 mg und einer Temperaturrampe von 2 K/min, die rote Linie ist das DSC Signal der Simulation.

Abbildung 3.4 zeigt die Simulation des DSC Signals. Der Peak bei 350°C ist auf die endotherme Sublimation von Melamin zurückzuführen. Auch hier zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation, wobei die Kurve der Simulation etwas zu höheren Temperaturen verschoben ist. Der Anstieg der experimentellen DSC Kurve vor 550 K wird in der Simulation nicht wiedergegeben, da dieser vermutlich auf das Gerät zurückzuführen ist.

3.2.2 Cyanamid

Zur Berechnung der NASA-Koeffizienten von festem Cyanamid lassen sich Literaturdaten verwenden, welche in der unten stehenden Tabelle zusammengefasst sind.

Tabelle 4: Übersicht über die zur Berechnung der NASA-Koeffizienten von Cyanamid (s) und Cyanamid (l) verwendeten Daten.

Bildungsenthalpie [kJ/mol] [28]	-61,3
Wärmekapazität [J/K mol] [29]	78,2
Schmelzenthalpie bei 317,2 K [kJ/mol] [30]	8,76
Schmelzentropie bei 318,71 K [J/K mol] [29]	22,82

Ist die Schmelzenthalpie $\Delta_{fus}H$ sowie die Schmelzentropie $\Delta_{fus}S$ bekannt, lässt sich daraus die Enthalpie H^l bzw. Entropie S^l der flüssigen Phase berechnen:

$$\Delta_{fus}H = H^l - H^s \tag{3.7}$$

$$\Delta_{fus}S = S^l - S^s \tag{3.8}$$

Auch hier gilt für den Phasenübergang:

$$G_{Cyanamid}^{s} = G_{Cyanamid}^{l}$$
(3.9)

Mit Hilfe dieser Annahmen lassen sich die NASA-Koeffizienten für flüssiges Cyanamid berechnen. Die mit Hilfe der NASA-Koeffizienten berechnete Freie Energie G der beiden Phasen schneidet sich bei T = 47 °C, wie oben angenommen.



Abbildung 3.5: Aus den entwickelten NASA-Polynomen berechnete Freie Energie G von Cyanamid (s) und Cyanamid (l) in a) und ihre Wärmekapazität in b). Die berechnete Wärmekapazität von Cyanamid (l) ist thermodynamisch sinnvoll. Die Freie Energie zeigt, wie zur Berechnung der Koeffizienten angenommen, den Schnittpunkt bei 47 °C.

Die TG-Kurve von Cyanamid zeigt einen deutlich komplexeren Verlauf als die Kurve von Melamin (s. Abbildung 3.6). Das thermische Verhalten von Cyanamid lässt sich in drei Stufen unterteilen. Stufe 1, im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis circa 150 °C oder bei schnellerem Aufheizen bis circa 185 °C, entspricht einem Masseverlust von näherungsweise 10 %. Stufe 2 ist dem größten Masseverlust von 50 % zuzuordnen. Dieser findet bei Temperaturen zwischen 150 °C und 390°C bei einer Aufheizrate von 2 K/min statt. Abbildung 3.6 zeigt, dass sich diese Stufe nochmals in drei Abschnitte unterteilen lässt. Ein kleinerer Masseverlust von etwa 5 % bis zu einer Temperatur von 235 °C, ein Masseverlust von 30 % bis zu einer Temperatur von 340 °C und ein Masseverlust von 10 % bis zum Ende der zweiten Stufe bei 390 °C. Die dritte Stufe entspricht einem Masseverlust von 40 %. Bei 670 °C ist der thermische Abbau von Cyanamid abgeschlossen.



Abbildung 3.6: Normierter Massenverlust der Zersetzung von Cyanamid. Thermogravimetrische Experimente von Cyanamid mit einer Temperaturrampe von 2 K/min und einer Masse von 20,1 mg (rot) und einer Rampe von 10 K/min und einer Masse von 19,6 mg bis zu einer Temperatur von 600 °C (schwarz).

Cyanamid ist ein stark hygroskopischer Stoff, daher ist die erste Stufe vermutlich auf den Verlust des Kristallwassers zurückzuführen, wie DSC und MS-Experimente zeigen. In Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8 sind die aufgenommenen Experimente dargestellt. In diesem Experiment beträgt der Masseverlust der ersten Stufe um die 90 %. Es wird davon ausgegangen, dass die im Rahmen dieser Messung verwendete Substanz eine hohe Menge an Wasser aufgenommen hat, daher sind Stufe 2 und 3 in dieser Messung sehr viel niedriger als in den obigen Experimenten. Aufgrund dessen sind die erhaltenen Daten des DSC- und MS-Experiments nur qualitativ zu interpretieren.



Abbildung 3.7: Kurve des DSC-Signals (grün), sowie die parallel dazu aufgenommene TG-Kurve (schwarz). Das Experiment wurde mit einer Masse von 10,5 mg und einer Temperaturrampe von 2 K/min aufgenommen.

Der erste endotherme Peak der DSC-Kurve ist auf das Schmelzen von Cyanamid bei 47 °C zurückzuführen [28]. Der zweite endotherme Peak sowie der Masseverlust bei circa 145 °C ist auf den Austritt des Kristallwassers zurückzuführen. Darauf folgt eine Überlagerung mehrerer Ereignisse, welche nicht näher interpretiert werden können.



Abbildung 3.8: TG-Kurve von Cyanamid und die erhaltenen MS-Signale für Wasser und Kohlenstoffdioxid.

Das Massenspektrum (Abbildung 3.8) zeigt, dass im Bereich des hohen Masseverlustes Wasser frei wird. Dies stützt die These, dass die erste Stufe an den Verlust des Kristallwassers zurückzuführen ist. Des Weiteren wird in der zweiten sowie der letzten Stufe in geringen

(a

Mengen CO₂ frei, was auf Abbaureaktionen zurückzuführen ist. Auf diese wird in Kapitel 3.2.3 näher eingegangen.

Die Phasenumwandlung von Cyanamid (Cyd) lässt sich als heterogene Gleichgewichtsreaktion modellieren:

$$Cyd(s) \rightleftharpoons Cyd(l)$$
 (3.10)

Cyanamid ist eine sehr reaktive Substanz, es neigt schon bei niedrigen Temperaturen zur Dimerisierung. Bei circa 150 °C kommt es zur Bildung von Dicyandiamid (Dcd). Diese Reaktion lässt sich als Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von 115,67 kJ/mol modellieren.

1(1)

$$2 \, Cya(l) \to Dca(s) \tag{3.11}$$



a)

b)

Abbildung 3.9: Simulation des Phasenübergangs von Cyanamid von fest zu flüssig, sowie die Dimerisierung zu Dicyandiamid. Abbildung 3.9 a) zeigt den Verlauf der Massen im Vergleich zum Experiment mit Masse von 20,1 mg und 2 K/min Aufheizrate. Die Folgereaktionen werden nicht berücksichtigt. Die Phasenumwandlung erfolgt bei circa 50 °C, die Dimerisierung bei ungefähr 150 °C, wie in der Literatur angegeben. b) DSC-Signal des Experimentes im Vergleich zur Simulation.

Abbildung 3.9 zeigt die Simulation des Masseverlustes sowie des DSC-Signals. Da die hier berücksichtigten Reaktionen, Phasenumwandlung und Dimerisierung, ohne eine Veränderung der Masse ablaufen, bleibt die Gesamtmasse konstant. Auf die Folgereaktionen, ausgehen von Dicyandiamid, wird im nächsten Kapitel eingegangen. Der Verlust des Kristallwassers wird in der Simulation nicht berücksichtigt, da dieser keine Relevanz für den Reaktionsverlauf der Ablagerungsbildung hat. Die Simulation des DSC-Experiments weist einen endothermen Peak auf, analog zum Experiment, der den Phasenübergang von festem zu flüssigem Cyanamid charakterisiert. Der exotherme Peak beschreibt die Dimerisierung bei circa 150 °C. Dieser hat im Experiment nur eine geringe Intensität, da er vom endothermen Peak, der den Verlust des Kristallwassers charakterisiert, überlagert wird.

3.2.3 Dicyandiamid

Die NASA-Koeffizienten, welche zur Modellierung der Reaktionen benötigt werden, lassen sich analog zu Cyanamid und Melamin aus thermodynamischen Daten, welche der Literatur entnommen sind, berechnen.

Tabelle 5: Zur Berechnung der NASA-Koeffizienten von Dicyandiamid verwendete thermodynamische Daten.

Bildungsenthalpie [kJ/mol] [31]	21,3
Wärmekapazität bei 340 K [J/K mol] [32]	142,,0
Entropie [J/K mol] [25]	129,9

Dicyandiamid schmilzt bei 211 °C, wie sowohl das DSC-Experiment (s. Abbildung 3.11) zeigt als auch aus der Literatur entnommen werden kann [28]. Aufgrund fehlender thermodynamischer Daten ist eine Berechnung der NASA-Koeffizienten für Dicyandiamid(I) jedoch nicht möglich, weswegen an dieser Stelle auf eine Modellierung des Phasenübergangs verzichtet wird. Die aus den ermittelten NASA-Koeffizienten berechnete Freie Energie G von Dicyandiamid(s) weist thermodynamisch sinnvolle Werte auf und ist mit der Wärmekapazität c_p in Abbildung 3.10 dargestellt.



Abbildung 3.10: Freie Energie a) und Wärmekapazität b) von Dicyandiamid. Die Berechnung erfolgt aus den ermittelten NASA-Koeffizienten.

Dicyandiamid ist das Dimerisationsprodukt von Cyanamid (s. Gl.(3.11) und zeigt daher näherungsweise dasselbe thermische Verhalten, wie Abbildung 3.11 zeigt. Die Kurve lässt sich analog zu Cyanamid in mehrere Stufen einteilen, wobei lediglich der Austritt des Kristallwassers nur bei Cyanamid vorkommt (s. Kapitel 3.2.2).



Abbildung 3.11: a) Ergebnis der Thermogravimetrie von Dicyandiamid (grau) mit einer Masse von 20,3 mg und einer Heizrate von 2 K/min im Vergleich zu Cyanamid (grün). b) Ergebnis der DSC-Messung sowie der parallel dazu aufgenommene Masseverlust.

b)

a)



Abbildung 3.12: Im Verlauf der thermischen Zersetzung aufgenommenes Massenspektrum von Dicyandiamid. Detektiert wurden die Spezies NH₃, CO₂ sowie eine Spezies mit dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z=30. In schwarz die TG-Kurve des Experiments, welches mit einer Masse von 7,49 mg und einer Heizrate von 2 K/min aufgenommen wurde.

Im Massenspektrum, welches die Spezies detektiert, die beim Aufheizen der Probe freigesetzt werden, sind für Dicyandiamid vor allem NH₃, CO₂ sowie eine Spezies mit dem Massezu-Ladungs-Verhältnis m/z=30 relevant. Es ist zu beachten, dass die erhaltenen Spektren im Rahmen dieser Arbeit lediglich auf das Vorhandensein einer Spezies in einem Temperaturbereich interpretiert wurden. Des Weiteren wurden die Intensitäten der Peaks einer Spezies verglichen, aber nicht die Intensitäten der Peaks verschiedener Spezies. Abbildung 3.12 zeigt, dass NH₃ vor allem in der ersten Stufe gebildet wird. Die weiteren Peaks bei 350 °C, 400 °C und 500 °C zeigen, dass es bei weiteren Umwandlungsreaktionen ebenfalls frei wird. CO₂ wird vor allem in der letzten Stufe gebildet. Da die Substanz keinerlei Sauerstoff enthält, ist davon auszugehen, dass es sich um einen oxidativen Abbau mit Luftsauerstoff handelt. Eine weitere Spezies (m/z=30) wird in geringen Mengen in der ersten sowie zweiten Abbaustufe gebildet und zu großen Mengen in der dritten Abbaustufe. Hierbei kann es sich um NO handeln oder um aminierte Zerfallsprodukte. Vor allem bei niedrigen Temperauren ist die Bildung von NO unwahrscheinlich.

Dicyandiamid neigt oberhalb von 240 °C zur Polymerisierung und bildet Melamin [33]. Diese Reaktion lässt sich als homogene Reaktion 1. Ordnung simulieren.

$$3 Dcd(s) \rightarrow mela(s)$$
 (3.12)

Die Dimerisierung erklärt vermutlich die erste Stufe des Masseverlustes. Der genaue Mechanismus der Reaktion ist nicht bekannt, in der obigen Reaktion reagiert Dicyandiamid vollständig zu Melamin. Es ist jedoch davon auszugehen, dass Nebenprodukte. wie NH₃ oder nicht definierte Zerfallsprodukte, entstehen, wie auch das MS-Spektrum (Abbildung 3.12) zeigt. Aufgrund dessen wurde eine Zerfallsreaktion von Dicyandiamid als Platzhalter für den Massenverlust eingebaut.

$$3 Dcd(s) \rightarrow 6 HCN(g) + 2 NH_3 + 2 N_2$$
 (3.13)

Melamin sublimiert bei circa 350 °C teilweise (s. Kapitel 3.2.1).

$$mela(s) \rightarrow mela(g)$$
 (3.14)

Unter bestimmten Bedingungen reagiert es jedoch weiter zu höheren Polymeren. Dies ist dann der Fall, wenn Melamin(g) nicht wegdiffundieren kann, zum Beispiel in einem geschlossenen Tiegel oder unter hohem NH₃ Partialdruck [33]. Als mögliches Zwischenprodukt bei der Polymerisierung von Melamin wird Melam diskutiert [34]. Die Reaktion lässt sich als homogene Reaktion 1. Ordnung unter der Freisetzung von NH₃ simulieren.

$$2 mela(s) \rightarrow melam(s) + NH_3$$
(3.15)

Melam ist ein sehr instabiles Zwischenprodukt, aufgrund dessen wurde auch hier eine Zerfallsreaktion eingebaut.

Modellierung

$$melam(s) \rightarrow 6 HCN(g) + NH_3 + 2 N_2$$
(3.16)

Aus Melam wird bei circa 370 °C unter Freisetzung von Ammoniak Melem gebildet [35].

$$melam(s) \rightarrow melem(s) + NH_3$$
 (3.17)

Bei Temperaturen oberhalb von 500 °C werden höhere Polymere gebildet. Die Struktur und Zusammensetzung dieser Polymere ist Bestandteil aktueller Forschung und wird in Abhängigkeit der vorliegenden Reaktionsbedingungen diskutiert [36–41]. Als mögliche Spezies werden Melon oder sogenanntes *Carbon Graphitic Nitride* (g-C₃N₄) in Betracht gezogen. Als Platzhalter im hier postulierten Reaktionsmechanismus wird auf g-C₃N₄ zurückgegriffen. Es ist zu beachten, dass es sich keinesfalls um eine definierte Spezies der Zusammensetzung C₃N₄ handelt. Das Verhältnis zwischen Stickstoff und Kohlenstoff wird sich in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen ändern, des Weiteren wird auch Wasserstoff vorhanden sein. Da für diese Spezies keinerlei thermodynamische Daten vorhanden sind, können keine NASA-Koeffizienten berechnet werden. Es werden die NASA-Koeffizienten von Melem verwendet, analoges gilt für Melam.

$$melem(s) \to 2 \ g - C_3 N_4 + 2 \ NH_3$$
 (3.18)

Das Massenspektrum (Abbildung 3.12) zeigt, dass beim letzten Abbauschritt CO₂ frei wird. Aufgrund dessen wird von einem oxidativen Abbau unter der Reaktion mit Luftsauerstoff ausgegangen.

$$2 g - C_3 N_4 \to CO_2 + NO$$
 (3.19)



Abbildung 3.13: Simulation (grün) und Experiment (gestrichelte Linie) der thermischen Zersetzung von Dicyandiamid. Die im Verlauf des thermischen Abbaus gebildeten Spezies sind ebenfalls dargestellt.

Die mit den obigen Reaktionen durchgeführte Simulation zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Wie eingangs erwähnt, zeigt Cyanamid dasselbe thermische Verhalten. Die Simulation Abbildung 3.14 zeigt, dass das Experiment mit denselben Reaktionen modelliert werden kann. Da der Austritt des Kristallwassers nicht modelliert werden kann, wurde in Abbildung 3.14 b) davon ausgegangen, dass 2 mg Wasser enthalten sind.



Abbildung 3.14: Simulation des thermischen Verhaltens von Cyanamid analog zu Dicyandiamid. In a) wird von einer Masse von 20,1 mg ausgegangen, während in b) berücksichtigt wird, dass circa 2 mg Wasser enthalten sind.

Modellierung

3.2.4 Ammelid

Ammelid gehört ebenfalls zu den Substanzen, welche in den Ablagerungen des SCR-Systems gefunden werden [8]. Wie in Kapitel 2.3.2 erläutert, wird es aus Triuret gebildet.



a)

b)

Abbildung 3.15: a) Thermogravimetrische Experimente von Ammelid, mit einer Masse von 9,34 mg und einer Heizrate von 10 K/min (schwarz), sowie einer Masse von 6,5 mg und einer Heizrate von 2 K/min. b) Massenspektrum einer Messung mit einer Masse von 6,01 mg.

Der thermische Abbau von Ammelid besteht aus zwei Stufen. Die Stufe des höchsten Masseverlustes, circa 80 %, findet bei einer Temperatur von 400 °C für die niedrigere Heizrate statt. Für eine Heizrate von 10 K/ min ist sie zu höheren Temperaturen verschoben. In dieser Stufe werden Produkte wie NH₃, CO₂ sowie HOCN frei. Die zweite Stufe, die ungefähr bei 600 °C abgeschlossen ist, entspricht einem Masseverlust von 20 % und führt zur Bildung von CO₂.

Die erste Stufe setzt sich vermutlich aus mehreren im selben Temperaturbereich stattfindenden Reaktionen zusammen. Einen Hinweis darauf geben die MS-Signale um eine Temperatur von 400 °C. Diese bestehen vermutlich aus mehreren überlagerten Signalen. Zum einen Zerfällt Ammelid (Ammd) zu Cyanamid und Isocyansäure, was die Bildung von Isocyansäure erklärt.

$$ammd(s) \rightarrow 2 HNCO + Cyd(s)$$
 (3.20)

Des Weiteren bildet sich aus Ammelid unter Freisetzung von Cyanamid und CO₂ Ammelin (Ammn). Diese Reaktion lässt sich als homogene Reaktion 1. Ordnung beschreiben.

$$3 ammd(s) \rightarrow 2 ammn(s) + Cyd(s) + 2 CO_2$$
(3.21)

Es besteht außerdem die Möglichkeit, dass Ammelid direkt zu Melem reagiert. Auch diese Reaktion führt zur Bildung von CO₂, was zum MS-Signal passt.

$$3 ammd(s) \rightarrow melem(s) + Cyd(s) + 3 CO_2$$
 (3.22)

Da in dieser Reaktionsfolge Ammelin gebildet wird, wird zunächst das thermische Verhalten von Ammelin betrachtet. Die Ergebnisse der Simulation von Ammelid werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

3.2.5 Ammelin

Das thermische Verhalten von Ammelin ist vergleichbar mit dem thermischen Verhalten von Ammelid (s. Abbildung 3.16). Auch hier besteht die TG-Kurve aus zwei Stufen, wobei die Stufe des ersten Masseverlustes circa 60 % der Gesamtmasse beträgt. Die zweite Stufe endet oberhalb von 650 °C. Auch das MS-Spektrum ist vergleichbar. Im Bereich des ersten Masseverlustes entwickeln sich die Gase NH₃, CO₂ und HOCN. Der zweite Masseverlust geht mit der Bildung von CO₂ einher, was ein Hinweis auf oxidativen Abbau ist.





Auch Ammelin zerfällt vermutlich zu Cyanamid und HOCN, was die Entwicklung des Gases im MS-Spektrum des TG-Experimentes von Ammelin erklärt. Da diese Reaktion, als Folgereaktion, auch in der thermischen Zersetzung von Ammelid vorkommt, erklärt dies die Überlagerung der HOCN-Signale, wie sie in Abbildung 3.15 b) zu sehen sind.

$$ammn(s) \rightarrow HNCO + 2 Cyd(s)$$
 (3.23)

Des Weiteren kann sich auch aus Ammelin Melem bilden. Dies erklärt die starke Entwicklung von NH_3 oberhalb von 400 °C.

$$3 amm(s) \rightarrow melem(s) + HNCO + 3 NH_3$$
 (3.24)

Die gebildeten Produkte Cyanamid und Melem gehen nun in die in Kapitel 3.2.3 entwickelte Reaktionsfolge ein.



a) Abbildung 3.17: Vergleich der Simulationen von a) Ammelid gegen das Experiment (9,34 mg; 10 K/min) und b) Ammelin gegen das Experiment (20,2 mg; 2 K/min).

Die Simulationen von Ammelin und Ammelid zeigen gute Übereinstimmungen mit dem jeweiligen Experiment (s. Abbildung 3.17). Vor allem für Ammelin wird der Masseverlust von der Simulation sehr exakt wiedergegeben. Bei Ammelid hingegen, findet der Abbau im Experiment bei niedrigeren Temperaturen statt. Im Experiment endet die zweite Abbaustufe bei circa 600 °C, während der Abbau in der Simulation erst bei 650 °C abgeschlossen ist. Es besteht die Möglichkeit, dass Ammelid nicht Melem sondern ein anderes Produkt bildet. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht werden. Abbildung 3.18 zeigt, dass die Simulation auch für eine veränderte Heizrate und eine andere Masse passende Ergebnisse liefert. Auch hier ist der Abbau der zweiten Stufe von Ammelid in der Simulation etwas zu höheren Temperaturen verschoben, liegt jedoch näher an den experimentellen Daten. Für Ammelin scheint die Simulation auch für dieses Experiment exakt zu stimmen. Da das Experiment nur bis 600 °C durchgeführt wurde, lässt sich nicht sagen, ob die Simulation der zweiten Stufe passt. Die erste Stufe wird jedoch sehr gut wiedergegeben.

Modellierung



a) b) Abbildung 3.18: Simulation und Experiment für a) Ammelid (6,5 mg; 2 K/min) und b) Ammelin (15,0 mg; 10 K/min).

3.2.6 Harnstoff

Der entwickelte Mechanismus soll die thermische Zersetzung der höheren Harnstoffabbauprodukte beschreiben. Die Simulation der thermischen Zersetzung von Harnstoff unter Verwendung der entwickelten sowie in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Reaktionsgleichungen ist in Abbildung 3.19 dargestellt. Der im Rahmen dieser Arbeit relevante Temperaturbereich oberhalb von 400 °C wird in den verwendeten Experimenten jedoch nicht gut wiedergegeben, weshalb die Aussagekraft des Vergleichs der Simulation und des Experiments beschränkt ist. Die Daten beider Experimente geben an, dass auch bei hohen Temperaturen von 700 °C noch Substanz im Tiegel vorhanden ist, was auf experimentelle Artefakte zurückzuführen ist.



a) b) Abbildung 3.19: Vergleich von Simulation und Experiment der thermogravimetrischen Experimente von Harnstoff a) m=6,18 mg; 2 K/min und b) m=10,8 mg; 10 K/min.

3.3 Übersicht über den entwickelten Reaktionsmechanismus

Die in Kapitel 3.2 entwickelten Reaktionen, sind in Tabelle 6 zusammengefasst und beschreiben mit den in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Reaktionen den Mechanismus des thermischen Abbaus von Harnstoff.

Pool/tion	A _k	0	EA
Reaktion	[SI-Einheiten]	β	[kJ/mol]
Reaktionen in der homogenen Phase			
$ammd(s) \rightarrow 2 HNCO + 2 Cyd(s)$	1,5 · 10 ⁹	0	175,67
$3 ammd(s) \rightarrow 2 ammn(s) + Cyd(s) + 2 CO_2$	8,5 · 10 ⁸	0	185,67
$3 ammd(s) \rightarrow melem(s) + Cyd(s) + 3 CO_2$	9,0 · 10 ¹²	0	185,67
$amm(s) \rightarrow HNCO + Cyd(s)$	3,0 · 10 ⁸	0	187,67
$3 amm(s) \rightarrow melem(s) + 3 HNCO + 3 NH_3$	$8 \cdot 10^{12}$	0	200,67
$2 Cyd(l) \rightarrow Dcd(s)$	$9 \cdot 10^{10}$	0	115,67
$3 Dcd(s) \rightarrow 2 mela(s)$	6,0 · 10 ¹³	0	182,67
$2 mela(s) \rightarrow melam(s) + NH_3$	2,0 · 10 ⁹	0	157,67
$3 Dcd(s) \rightarrow 6 HCN(g) + 2 NH_3 + 2 N_2$	$1,7 \cdot 10^{14}$	0	165,67
$melam(s) \rightarrow melem(s) + NH_3$	6,5 · 10 ¹²	0	215,67
$melam(s) \rightarrow 6 HCN(g) + NH_3 + 2N_2$	$1,2 \cdot 10^{12}$	0	215,67
$melem(s) \rightarrow 2 g - C_3 N_4(s) + 2 NH_3$	5,0 · 10 ⁴	0	150,67
Reaktionen an der Phasengrenzfläche			
$g - C_3 N_4(s) + O_2 \rightarrow CO_2 + NO$	$1 \cdot 10^{3}$	0	182,3
$mela(s) \rightarrow mela(g)$	$9\cdot 10^5$	0	141,3
Phasenumwandlungen			
$Cyd(s) \rightleftharpoons Cyd(l)$	8,8 · 10 ⁻²	0	0

Tabelle 6:	Übersicht ü	iber die in	Kapitel 3.2	entwickelten	Reaktionen
Tabelle 0.	ODEI SICIIL U		napitei 3.2		Neaklionen

Die unten stehende Abbildung zeigt eine Übersicht über gesamten Mechanismus, das heißt bis zur Spezies Ammelid entspricht der Mechanismus dem von *Tischer et al.* veröffentlichten Reaktionen. Ausgehend von Ammelid sind dann die in Tabelle 6 aufgeführten Reaktionen dargestellt. Zu beachten ist, dass die in grau markierten Reaktionen lediglich als Platzhalter eingeführt wurden (s. Kapitel 3.2.3), deren genauer Ablauf im Rahmen dieser Arbeit aufgrund fehlender Informationen nicht vollständig geklärt werden konnte. Dasselbe gilt auch für die Spezies g-C₃N₄.



Abbildung 3.20: Schematische Darstellung des gesamten Mechanismus. Durchgezogene Pfeile stehen für Reaktionen, die in einer Phase ablaufen, gestrichelte Pfeile stehen für Reaktionen, die an der Phasengrenzfläche ablaufen. Rote Pfeile stehen für Gleichgewichtsreaktionen, während schwarze Pfeile kinetisch limitierte Reaktionen beschreiben. Reaktionen und Spezies, die als Platzhalter eingeführt wurden, sind grau dargestellt bzw. umrandet. Mit Hilfe von Symbolen, siehe Legende oben rechts, werden bei einer Reaktion zusätzlich entstehende oder benötigte Spezies dargestellt.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit behandelt die Weiterentwicklung des Mechanismus des thermischen Harnstoffabbaus mit dem Ziel das Verständnis der Ablagerungsbildung in SCR-System zu verbessern. Ausgehend von Ammelid wurde auf Basis von thermogravimetrischen, sowie gekoppelten DSC- und MS-Messungen ein Mechanismus des Abbaus der höheren Harnstoffabbauprodukte entwickelt. Mit Hilfe des Programmpakets DETCHEM^{MPTR} wurde ein kinetisches Modell des Mechanismus modelliert.

Die Spezies Melamin, Cyanamid, Dicyandiamid, Melam, Melem und g-C₃N₄, die im Verlauf des thermischen Abbaus erwartet werden, wurden im postulierten Mechanismus neu eingeführt. Für die Spezies Melamin(s), Melamin(g), Cyanamid(s), Cyanamid(l) und Dicyandiamid(s) wurden, auf Basis thermodynamischer Literaturdaten, die zur Modellierung notwendigen NASA-Koeffizienten berechnet. Hier ist zu beachten, dass eine Berechnung der NASA-Koeffizienten von Melam und g-C₃N₄ aufgrund mangelnder thermodynamischer Daten in der Literatur nicht möglich war. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten NASA-Koeffizienten der beiden Spezies stellen lediglich eine Abschätzung dar.

Der entwickelte Mechanismus beruht sowohl auf aus TG-, DSC/MS- Experimenten gewonnen Erkenntnissen, als auch auf aus der Literatur entnommenen Reaktionen und beschreibt das thermische Verhalten der untersuchten Spezies sehr gut. Es wurden zunächst Reaktionsfolgen entwickelt und modelliert, die das thermische Verhalten der einzelnen Substanzen beschreiben. Diese Reaktionen wurden dann zu dem postulierten Reaktionsmechanismus zusammengeführt. Die im thermischen Abbau von Dicyandiamid entwickelte Reaktionsfolge lässt sich so auch in den thermischen Abbau von Ammelin und Ammelid einbauen. Mit Hilfe des Mechanismus besteht nun die Möglichkeit das thermische Verhalten von Harnstoff bis zum vollständigen Abbau zu beschreiben.

Um Sicherheit über die entstehenden Zwischenprodukte zu erhalten, wären weitergehende Experimente sinnvoll. Offen in dieser Hinsicht ist zum Beispiel die Frage, ob Ammelid, wie angenommen, Melem als Abbauprodukt bildet (s. Kapitel 3.2.5). Hierzu wären TG-Messungen nötig, die nur bis zur ersten Abbaustufe durchgeführt werden, das heißt bis zu einer Temperatur von circa 400 °C. Um Informationen über die dann erhaltene Spezies zu gewinnen, könnten beispielsweise Festkörper-NMR Messungen, eine Elementaranalyse oder XRD Messungen durchgeführt werden. Analoges gilt für die Spezies g-C₃N₄. Um Informationen über die genaue Zusammensetzung dieser Spezies zu erlangen, könnten TG-Messungen von Cyanamid oder Dicyanamid bis zu einer Temperatur von 550 °C, d.h. oberhalb einer Temperatur, bei der die Bildung von g-C₃N₄ erwartet wird, durchgeführt werden. Auch die Eigenschaften der erhaltenen Spezies, wie die genaue Zusammensetzung, ließen sich mit denselben Methoden näher bestimmen. Ein ähnliches Vorgehen könnte Aufschlüsse

über die genauen Charakteristika der Zwischenstufen im thermischen Abbau von Cyanamid und Dicyandiamid geben. Hier ist jedoch fraglich, ob diese sich bei Überlagerungen der Reaktionen und dem Vorkommen mehrerer Spezies genau definieren lassen. Eine weitere offene Frage ist die Bildung von NO während des oxidativen Abbaus (s Kapitel 3.2.3). Eine Durchführung der Messung in Inertgas-Atmosphäre, also ohne den Zusatz von Sauerstoff, könnte Informationen dazu liefern. Wird die Spezies mit dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z=30 auch bei dem thermischen Abbau unter Inertgas gebildet, handelt es sich vermutlich um aminierte Abbauprodukte und nicht um NO. Des Weiteren sollten die DSC-/MS-Messungen und TG-Messungen der verschiedenen Spezies wiederholt werden, um die Reproduzierbarkeit der Daten zu gewährleisten.

Literaturverzeichnis

- [1] V. Ebrahimian, A. Nicolle, C. Habchi, *AIChE J.* **2012**, *58*, 1998.
- [2] M. Eichelbaum, R. J. Farrauto, M. J. Castaldi, Appl. Catal., B 2010, 97, 90.
- [3] A. Lundström, B. Andersson, L. Olsson, Chem. Eng. J. 2009, 150, 544.
- [4] Umweltbundesamt, "Europäische Abgas-Gesetzgebung", zu finden unter https://www.umweltbundesamt.de/themen/verkehr-laerm/emissionsstandards/pkwleichte-nutzfahrzeuge#textpart-3, zuletzt geprüft am: 11.12.2019.
- [5] G. P. Merker, R. Teichmann (Hrsg.) *ATZ/MTZ-Fachbuch*, Springer Fachmedien; Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, **2019**.
- [6] F. Birkhold, Dissertation. Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden in Kraftfahrzeugen: Untersuchung der Einspritzung von Harnstoffwasserlösung, **2007**.
- [7] W. Brack, B. Heine, F. Birkhold, M. Kruse, G. Schoch, S. Tischer, O. Deutschmann, *Chem. Eng. Sci.* 2014, *106*, 1.
- [8] S. Eakle, S. Kroll, A. Yau, J. Gomez, C. Henry in *SAE Technical Paper Series*, SAE International400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, **2016**.
- [9] P. M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer, *Thermochim. Acta* **2004**, *424*, 131.
- [10] S. Tischer, M. Börnhorst, J. Amsler, G. Schoch, O. Deutschmann, PCCP 2019, 21, 16785.
- [11] O. Deutschmann, S. Tischer, S. Kleditzsch, V. Janardhanan, C. Correa, D. Chatterjee, H. D. Mladenov, H. Karadeniz, M. Hettel, A. Banarjee, *DETCHEM Software package*, Karlsruhe, **2019**.
- [12] R. van Basshuysen, *Ottomotor mit Direkteinspritzung*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2013**.
- [13] O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, Chem. Ing. Tech. 2013, 85, 595.
- [14] A. Russell, W. S. Epling, Cat. Rev. Sci. Eng. 2011, 53, 337.
- [15] J. Koop, Dissertation. Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren, **2008**.
- [16] M. Koebel, Elsener, M., M. Kleemann, Catal. Today 2000, 59, 335.
- [17] I. Nova, E. Tronconi, Urea-SCR Technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts, Springer New York, New York, NY, **2014**.
- [18] M. V. Twigg, Catal. Today 2011, 163, 33.
- [19] M. Börnhorst, O. Deutschmann, Int. J. Heat Fluid Flow 2018, 69, 55.
- [20] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [21] National Aeronautics and Space Administration 1963.
- [22] J. Amsler 2018.
- [23] P. J. Haines, *Principles of thermal analysis and calorimetry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002.
- [24] D. J. Salley, J. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 1951, 5925.
- [25] C. C. Stephenson, D. J. Berets, J. Am. Chem. Soc. 1952, 882.
- [26] R. C. Hirt, J. E. Steger, G. L. Simard, J. Polym. Sci. 1960, 319.

- [27] G. M. Crews, W. Ripperger, D. B. Kersebohm, T. Güthner, B. Mertschenk, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Melamine and Guanamines, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [28] T. Güthner, B. Mertschenk, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. *Cyanamide*, 10. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [29] H.G.M. DeWit, C. G. DeKruif, J. C. van Miltenburg, *J. Chem. Thermodynam.* **1983**, 891.
- [30] W. E. Acree, Thermochim. Acta 1991, 189, 37.
- [31] J. D. Cox, G. Pilcher, Academic Press 1970, 1.
- [32] D. J. David, Anal. Chem. 1964, 2162.
- [33] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 10288.
- [34] B. V. Lotsch, W. Schnick, Chem. Eur. J. 2007, 13, 4956.
- [35] E. Wirnhier, M. B. Mesch, J. Senker, W. Schnick, Chem. Eur. J. 2013, 19, 2041.
- [36] Z. Lu, D. Liu, J. Zhou, F. Dong, Chem. Eng. J. 2017, 314, 640.
- [37] P. Praus, L. Svoboda, M. Ritz, I. Troppová, M. Šihor, K. Kočí, Mat. Chem. Phys. 2017, 193, 438.
- [38] M. Groenewolt, M. Antonietti, Adv. Mater. 2005, 17, 1789.
- [39] X. Wei, Y. Qiu, W. Duan, Z. Liu, RSC Adv. 2015, 5, 26675.
- [40] S. C. Yan, Z. S. Li, Z. G. Zou, Langmuir 2009, 25, 10397.
- [41] T. Botari, W. P. Huhn, V. W.-h. Lau, B. V. Lotsch, V. Blum, Chem. Mater. 2017, 29, 4445.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Rohemissionen eines Ottomotors eines Dieselmotors	2
Abbildung 2.2: Schadstoffbildung in Abhängigkeit der Luftzahl λ	3
Abbildung 2.3: Luftzahl λ gegen den Konvertierungsgrad der Schadstoffe CO, HC und NO) _x .4
Abbildung 2.4: Funktionsweise eines NOx-Speicherkatalysators	6
Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Dieselpartikelfilters	8
Abbildung 2.6: Prozess der Einspritzung der Harnstoff-Lösung	9
Abbildung 2.7: Regime-Map für eine wässrige Harnstoff-Lösung	.11
Abbildung 2.8: Mechanismus der Harnstoffzersetzung von Tischer et al	. 13
Abbildung 2.9: NASA-Koeffizienten von Kohlenstoffdioxid	. 17

Abbildung 3.1: Freie Energie G und Wärmekapazität von Melamin	22
Abbildung 3.2: Thermogravimetrische Experimente von Melamin.	23
Abbildung 3.3: Simulation der Sublimation von Melamin	23
Abbildung 3.4: DSC Signal von Melamin	24
Abbildung 3.5: Freie Energie G und Wärmekapazität von Cyanamid	25
Abbildung 3.6: Thermogravimetrische Experimente von Cyanamid	26
Abbildung 3.7: DSC-Signal von Cyanamid	27
Abbildung 3.8: TG-Kurve und MS-Signal der thermischen Zersetzung von Cyanamid	27
Abbildung 3.9: Simulation des Phasenübergangs von Cyanamid	28
Abbildung 3.10: Freie Energie G und Wärmekapazität von Dicyandiamid	29
Abbildung 3.11: Thermogravimetrie von Dicyandiamid im Vergleich zu Cyanamid	30
Abbildung 3.12: Massenspektrum der thermischen Zersetzung von Dicyandiamid	30
Abbildung 3.13: Simulation und Experiment der thermischen Zersetzung von Dcd	33
Abbildung 3.14: Simulation des thermischen Verhaltens von Cyanamid	33
Abbildung 3.15: Thermogravimetrische Experimente von Ammelid	34
Abbildung 3.16: TG-Experimente von Ammelin	35
Abbildung 3.17: Simulationen von Ammelid und Ammelin	36
Abbildung 3.18: Simulation und Experiment für Ammelid und Ammelin.	37
Abbildung 3.19: Simulation und Experiment der TG Experimente von Harnstoff	38
Abbildung 3.20: Schematische Darstellung des gesamten Mechanismus	40

Abbildung A.1: Berechnete NASA-Koeffizienten		4	7
Abbildung A.2: Struktur der Input Datei mptr.inp	VON DETCHEMMPTR		8

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Euro Abgasnormen für Dieselfahrzeuge.	3
Tabelle 2: Reaktionsmechanismus inklusive kinetischen Parameter	15
Tabelle 3: Thermodynamische Daten von Melamin	21
Tabelle 4:Thermodynamische Daten von Cyanamid	25
Tabelle 5:Thermodynamische Daten von Dicyandiamid	29
Tabelle 6:Entwickelter Reaktionsmechanismus.	39

Anhang

Cyd(1)	J 3/79C	1N 2H	2 L	300.000 2000.000 800.000	1
9.40530135E+00	0.00000000	2+00 0.000	000000E+00	0.0000000E+00 0.0000000E+00	2
5.62350425E+03	-5.240196478	2+01 9.403	530135E+00	0.0000000E+00 0.0000000E+00	3
0.00000000E+00	0.00000000	2+00 5.623	350425E+03-	-5.24019647E+01	4
Cyd(s)	J 3/79C	1N 2H	2 S	300.000 2000.000 800.000	1
9.40530136E+00	0.00000000	2+00 0.000	000000E+00	0.0000000E+00 0.0000000E+00	2
4.56991806E+03	-5.51465808	2+01 9.408	530136E+00	0.0000000E+00 0.0000000E+00	3
0.0000000E+00	0.00000000	2+00 4.569	991806E+03	-5.51465808E+01	4
mela(g)	J 3/79C	3N 6H	6 G	300.000 1500.000 500.000	1
-7.02492317E+01	5.840884991	2-01-1.213	361854E-03	8.54205394E-07-5.79055601E-14	2
9.94805749E+03	3.137862328	2+02-7.024	492317E+01	5.84088499E-01-1.21361854E-03	3
8.54205394E-07	-5.790556011	2-14 9.948	805749E+03	3.13786232E+02	4
mela(s)	J 3/79C	3N 6H	6 S	300.000 1500.000 500.000	1
-7.02992156E+01	5.841630288	2-01-1.213	354848E-03	8.54054284E-07-4.66931586E-19	2
-4.59362630E+03	2.90691406	2+02-7.029	992156E+01	5.84163028E-01-1.21354848E-03	3
8.54054284E-07	-4.66931586	2-19-4.593	362630E+03	2.90691406E+02	4
Dcd(s)	J 3/79C	2N 4H	4 S	300.000 2000.000 800.000	1
1.70786802E+01	0.00000000	2+00 0.000	000000E+00	0.0000000E+00 0.0000000E+00	2
-2.52764467E+03	-8.174881978	2+01 1.703	786802E+01	0.0000000E+00 0.0000000E+00	3
0.0000000E+00	0.00000000	2+00-2.523	764467E+03-	-8.17488197E+01	4

Abbildung A.1: Berechnete NASA-Koeffizienten für Cyanamid(s), Cyanamid(I), Melamin(s), Melamin(g) und Dicyanamid(s).

```
<SPECIES>
  <GASPHASE> # Gasphasenspezies
   H2O NH3 CO2 HNCO urea(g) cya(g) HCN(g) N2 mela(g) O2 NO
  </GASPHASE>
 <PHASE liquid> # Spezies in der Flüssigphase mit Dichte
    DCSLMAX=25 # maximale Anzahl von Liquid-Spezies
    urea(1) 1320
  </PHASE>
  <PHASE aq>
              # Spezies in der wässrigen Phase
             998
    H2O(1)
  </PHASE>
 <PHASE solid> # Spezies in der Festphase mit Dichte
    ammd(s) 1573
  </PHASE>
  <PHASE H2NCN s> # Feste Spezies, die einer eigenen Phase zugeordnet werden
   H2NCN(s) 1282
  </PHASE>
<MECHANISM>
  <LIQUID>
  # Reaktionen, die in der homogenen Phase ablaufen (nicht notwendigerweise flüssig)
 </LTOUTD>
 <INTERPHASE>
  # Reaktionen, die an der Phasengrenzfläche ablaufen
  </INTERPHASE>
</MECHANISM>
<MPTR>
 <T-PROFILE> # Temperaturrampe
  181.2[s]
               300.734[K]
 67.101[min] 959.634[K]
 </T-PROFILE>
     p=le5[Pa]
     V gas=56[mL] #
  <GASPHASE> # Zusammensetzung der Gasphase
     # mole fractions
     N2 0.795
     02
  </GASPHASE>
  <PHASE urea s> # Anfangszusammensetzung der festen Phase
   mass=10.8[mg]
     # mass fractions
     urea(s)
  </PHASE>
  interface area=0.282743339[cm2] #Phasengrenzfläche
  kW = 200[W/m2/K]
                                  # Wärmeübergangskoeffizient
  atol=le-17
                 # Variablen für den LIMEX solver.
  rtol=le-6
  h ini=le-15
  h max=60[s]
```

</MPTR>

Abbildung A.2: Struktur der Input Datei *mptr.inp* von DETCHEM^{MPTR}.