

Lehrstuhl für Thermodynamik
Technische Universität München

Einfluss der Transportvorgänge auf die Effizienz von Harnstoffkatalysatoren in SCR-Abgasanlagen

Sebastian Steinbach

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen
der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR INGENIEURS (DR.-ING.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Frank Schiller

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Horst Harndorf,
Universität Rostock

Die Dissertation wurde am 19.04.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 21.06.2007 angenommen.

Karl Dieter Steinbach

Vorwort

Diese Arbeit entstand am Lehrstuhl für Thermodynamik der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater und dem Leiter des Lehrstuhls, Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer, für sein Interesse am Fortgang meiner Arbeit und für die richtungsweisenden Gespräche, die mir eine wertvolle Hilfe waren, wie auch für die Freiheit bei der wissenschaftlichen Arbeit und das mir entgegengebrachte Vertrauen mit der Möglichkeit zur Promotion als Fachhochschulabsolvent. Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Horst Harndorf danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Frank Schiller für den Vorsitz bei der mündlichen Prüfung.

Mein Dank geht auch an meine Freunde, Kolleginnen und Kollegen, zum einen für die fachliche Unterstützung, zum anderen für die freundschaftliche Atmosphäre am Lehrstuhl. Ganz besonders hervorzuheben sind Sandra, für ihre Höchstleistung beim orthografischen Korrigieren meines Erstentwurfs und ihre Besonnenheit, gerade in der letzten, „heißen“ Phase meiner Arbeit, sowie Abdul, Matthias und Anton für ihre fachlichen Anregungen, die wesentlich zum erfolgreichen Abschluss beigetragen haben. Thomas Steinhilber danke ich für seine richtungsweisenden Vorversuche mit der Hochgeschwindigkeitskamera und die Diskussionen zur Thematik des Wärmetransports. Weiterhin danke ich den Studenten und wissenschaftlichen Hilfskräften für ihren Einsatz und die tatkräftige Unterstützung im Labor.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des durch die Bayerische Forschungsförderung geförderten Forschungsvorhabens „Hochleistungs-GD-KAT“ Nr. 524/02. Für die Finanzierung und die fachliche sowie administrative Begleitung seitens der BFS sei herzlich gedankt.

München, im April 2007

Sebastian Steinbach

Kurzfassung

Die Arbeit untersucht die Transportvorgänge in metallischen, beschichteten Hydrolysekatalysatoren sowie den Einfluss der Homogenisierung des Reduktionsmittels gasseitig vor dem Katalysator auf den Harnstoffumsatz. Die Steigerung desselben gegenüber unstrukturierten Trägern wird im Wesentlichen durch drei Aspekte bestimmt. Die Formgebung der Substratkanäle erzwingt eine Strömungsumlenkung im Substrat, wodurch es zur (1) Ablagerung des Reduktionsmittels auf der Substratoberfläche kommt. Bei dieser Tropfen-Wand-Interaktion liegt der Wärmeübergang an der beschichteten Substratoberfläche deutlich über dem eines Tropfens während der Flugphase in der Gasströmung, was zu spezifisch höheren Verdampfungsraten auf der Katalysatoroberfläche führt. Des Weiteren bewirkt die Strömungsumlenkung neben einer (2) internen Mischwirkung der Harnstoffzersetzungserzeugnisse eine (3) Störung der Konzentrationsgrenzschicht. Zusätzlich erhöht ein Mischelement stromauf des Katalysators, besonders bei niedrigen Temperaturen, den Harnstoffumsatz signifikant.

Abstract

Transport phenomena in metallic, coated hydrolysis substrates and the influence of the homogenization upstream of the catalyst on the conversion of urea have been investigated. Basically, an increase in conversion of urea is affected by three aspects compared to unstructured substrates. The shaping of the channel leads to (1) a flow redirection causing a deposition of the reducing agent on the surface. During this droplet-wall-interaction the heat transfer is considerably increased compared to convective heat transfer in the gas flow, which results in higher specific evaporation rates on the surface of the substrate. Furthermore the flow redirection leads (2) to an internal mixing of the urea decomposition products and to a (3) perturbation of the concentration boundary layer. Additionally, a mixing device upstream of the catalyst significantly enhances the urea conversion, especially at low temperatures.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	ix
Nomenklatur	xi
1 Problemstellung und Stand des Wissens	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Die dieselmotorische Verbrennung	3
1.2.1 Kohlenmonoxid	4
1.2.2 Unverbrannte Kohlenwasserstoffe	4
1.2.3 Stickstoffoxide	4
1.2.4 Partikel	5
1.3 Stand der Technik – Emissionsminderung bei Dieselmotoren	5
1.3.1 Innermotorische Maßnahmen	6
1.3.2 Abgasnachbehandlung	8
1.4 Abgrenzung und Zielsetzung	11
1.4.1 Wärmeübertragung und Verdampfung im H-Kat A	11
1.4.2 Verdampfung und Harnstoffumsatz	12
2 Theoretische Grundlagen	15
2.1 Reaktionspfade von Harnstoff	15
2.2 Transportprozesse im Dieselabgas	16
2.2.1 Erhaltungssätze	16
2.2.2 Spezieserhaltungssatz	19
2.2.3 Kanalströmung mit Oberflächenreaktion	20
2.2.4 Stofftransportlimitierung einer chemischen Reaktion	21
2.3 Wärmeübertragung an Tropfen	22
2.3.1 Gasphase	23
2.3.2 Tropfenaufprall	26
2.3.3 Stand des Wissens zur Wand-Tropfen-Interaktion	31
3 Methoden	35
3.1 Fourier-Transform-IR-Spektroskopie	35
3.1.1 Prinzip	35
3.1.2 Kalibrierung	37

3.2	Laserinduzierte Fluoreszenz	38
3.2.1	Prinzip	38
3.2.2	Farbstoff-LIF	39
3.3	Particle Image Velocimetry	41
3.4	Numerische Strömungsberechnung	43
3.4.1	Räumliche Diskretisierung	43
3.4.2	Druckkorrektur	44
4	Versuchsaufbauten	45
4.1	Katalysatorprüfstand	45
4.1.1	Verdampfungsleistung	47
4.1.2	Radiale Dispersion	48
4.1.3	Harnstoffumsatz	50
4.2	Kanäle mit Turbulenzpromotoren	51
4.2.1	ST/ST	53
4.2.2	TS/ST	54
4.2.3	PE/PE	55
4.2.4	LS/PE	55
4.2.5	MX/PE	56
4.2.6	Anordnung im Substrat	57
4.3	Tropfenaufrall	57
4.4	Wasserkanalmodell für PIV	61
4.4.1	Das Modell	61
4.4.2	Das Fluid	62
4.4.3	Die Messtechnik	63
5	Numerisches Modell für die Katalysatorstruktur	65
6	Wärmeübertragung und Verdampfung	69
6.1	Tropfenverdampfung in strukturierten Metallsubstraten	69
6.1.1	Charakterisierung und Auswertung der Messungen	69
6.1.2	Verdampfungsleistung der Katalysatoren	72
6.1.3	Übertragbarkeit der Ergebnisse auf AdBlue	75
6.2	Tropfenaufrall	76
6.2.1	Film und Blasen-/Übergangssieden	76
6.2.2	Leidenfrosttemperatur verschiedener Oberflächen	80
6.3	Verdampfungsregime im Katalysator	84
6.3.1	Schräge Injektion	85
6.3.2	Konzentrische Injektion	86
6.3.3	Wärmetransportmodell	88
7	Verdampfung und Harnstoffumsatz	93

7.1	Bedeutung der Homogenisierung vor dem Katalysator	93
7.1.1	Radiale Dispersion verschiedener Injektorkonzepte	93
7.1.2	Einfluss radiale Dispersion auf Konvertierung	98
7.2	Radiales Dispersionsvermögen der Substrate	102
7.3	Gemessener Druckverlust verschiedener Substrate	104
7.4	Gemessene Konvertierung verschiedener Substrate	106
7.5	Numerische Strömungsberechnung	108
7.5.1	Validierung der CFD-Daten mit PIV	108
7.5.2	Dispersionsvermögen verschiedener Substrate	113
7.5.3	Berechneter Stofftransport verschiedener Substrate	115
7.5.4	Validierung der berechneten Konvertierungsraten	118
8	Zusammenfassung	123
	Literaturverzeichnis	125
A	Reaktionspfade von Harnstoff	135
A.1	Erster Reaktionsbereich	136
A.1.1	Raumtemperatur bis Schmelztemperatur	136
A.1.2	Schmelztemperatur bis 433 K	136
A.1.3	433 K bis 463 K	137
A.2	Zweiter Reaktionsbereich	137
A.2.1	463 K bis 498 K	137
A.2.2	498 K bis 523 K	138
A.3	Dritter Reaktionsbereich	139
A.4	Vierter Reaktionsbereich	139
B	Konzepte zur Aufbereitung von Harnstoff	141
B.1	AdBlue	141
B.2	Zerkleinerung Pellets	142
B.3	Thermisches Verfahren	145
B.4	Alternativen zu Harnstoff	145
C	Verbesserung der Mischung	147
C.1	Vorrichtung zur Einmischung eines Abgasteilstroms	147
C.2	Drallmischer	148
C.3	Deltamischer	148
D	Strömungsuntersuchungen	151
D.1	Modell	151
D.2	Messtechnik PIV	155
E	Verdampfungsregime im Katalysator	157

Abbildungsverzeichnis

1.1	Konzepte zur Emissionsreduzierung	5
1.2	Prinzip des MAN-VHRO-Systems	10
2.1	Ablagerungen	15
2.2	Stoffstrom an die Katalysatorwand	20
2.3	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante	21
2.4	Schema Tropfenverdampfung	23
2.5	Verlauf der Tropfenmasse über der Zeit	26
2.6	Charakteristische Siedezustände von Einzeltropfen	26
2.7	Nukiyamakurve	27
2.8	Verdampfungslebensdauerkurve	28
3.1	Michelson-Interferometer	36
3.2	Potenzialdiagramm eines zweiatomigen Moleküls	39
3.3	Messprinzip PIV	42
3.4	PIV: Ausschnitt Sichtfeld mit interrogation area	43
4.1	CAD-Modell des Katalysatorprüfstands	46
4.2	LIF-Messaufbau	48
4.3	Gewickeltes Metallsubstrat	52
4.4	Schema ST/ST-Kanal	53
4.5	Strukturierte Metallsubstrate	54
4.6	Interner Stoffaustausch PE/PE-Substrat	55
4.7	Aufprallaufbau komplett	58
4.8	Aufprallaufbau ohne Laser	59
4.9	Vollschnitt Target und Heizkörper	59
4.10	Verschiedene Oberflächenrauigkeiten	60
4.11	Schnittdarstellung PIV-Modell	62
5.1	Kanaldefinition CFD-Modell	65
5.2	Draufsicht der Substratbauteile	67
6.1	Selfquenching	69
6.2	Zusammenhang Tropfenvolumen und LIF-Signal	70
6.3	LIF-Messreihen	71
6.4	Referenzsignal LIF-Auswertung	73
6.5	Verdampfungsleistung	74

6.6	Filmsieden Target 7 (unbeschichtet)	77
6.7	Blasensieden Target 8 (beschichtet)	78
6.8	Tropfendeformierung	79
6.9	Aufprall Einzeltropfen	80
6.10	Filmsieden Target 1 (unbesch.) mit Einzeltropfengenerator	81
6.11	Leidenfrosttemperatur von AdBlue und Wasser	82
6.12	REM-Aufnahmen	83
6.13	Übergangssieden Target 6 (beschichtet)	83
6.14	Defekte Beschichtung	84
6.15	Schräge Injektion	85
6.16	Konzentrische Injektion	86
6.17	Temperaturabsenkung durch Spraykontakt	87
6.18	Wärmeentzugsmodell	89
6.19	Ergebnisse Modellrechnung	90
7.1	Radiale Konzentrationsprofile ohne DM	94
7.2	Radiale Konzentrationsprofile mit DM	95
7.3	Radiale Konzentrationsprofile verschiedener Injektorkonzepte	96
7.4	Berechneter Mischungsgrad verschiedener Injektorkonzepte	97
7.5	Harnstoffzersetzungsgrad verschiedener Injektorkonzepte 523 K	99
7.6	Hydrolysewirkungsgrad verschiedener Injektorkonzepte 523 K	100
7.7	Harnstoffzersetzungsgrad verschiedener Injektorkonzepte 598 K	101
7.8	Hydrolysewirkungsgrad verschiedener Injektorkonzepte 598 K	101
7.9	Homogenisierungsvermögen verschiedener Substrate	103
7.10	Mischungsgrad verschiedener Substrate	104
7.11	Druckverlust verschiedener 200 cpsi Substrate	105
7.12	Konvertierung verschiedener Substrate	107
7.13	Geschwindigkeitsprofile PIV und CFD 1	109
7.14	Kameraausschnitt PIV-Aufnahmen	109
7.15	Geschwindigkeitsprofile PIV und CFD 2	111
7.16	Geschwindigkeitsfeld LS/PE x-z-Ebene PIV	112
7.17	Geschwindigkeitsfeld LS/PE x-z-Ebene CFD	113
7.18	Skalarverteilung CFD	114
7.19	Mischungsgrad verschiedener Substrate aus CFD	115
7.20	Berechneter Stoffübergangskoeffizient 1	116
7.21	Berechneter Stoffübergangskoeffizient 2	117
7.22	Berechneter HNCO-Umsatz	118
7.23	Relative Effektivität	119
7.24	Präpariertes PE/PE-Substrat	120
A.1	Produktverteilung der Harnstoffzersetzung	135
A.2	TGA der Harnstoffzersetzung	136

A.3	Strukturformeln	138
B.1	Schnittdarstellung der Mühle	142
B.2	Zerkleinerungsverfahren für Pellets	144
C.1	Reduktionsmittelverteilung	147
C.2	Drallmischer	148
C.3	Schematische Darstellung DM	149
C.4	3-D-Schnitt Deltamischer	149
C.5	y-z Geschwindigkeitsfeld DM	150
D.1	Konstruktionszeichnung 1 PIV-Modell	151
D.2	Konstruktionszeichnung 2 PIV-Modell	152
D.3	Konstruktionszeichnung 3 PIV-Modell	153
D.4	Konstruktionszeichnung 4 PIV-Modell	154
D.5	Rhodamin B	155
D.6	Transmission des Hochpassfilters	156
E.1	Vorgabefunktion zur Berechnung der Wärmeabfuhr	157

Tabellenverzeichnis

3.1	Kalibrierung der Gaskomponenten beim FT-IR-Spektrometer	37
4.1	Übersicht Messdatenerfassung	47
4.2	Versuchsmatrix	49
4.3	Geometrische Daten der Substrate	53
4.4	Oberflächenbeschaffenheit der unbeschichteten Targets	60
4.5	Eigenschaften Risella 908	63
5.1	Turbulenzpromotoren in WL und GL	67
6.1	Verdampfungssubstrate	73
B.1	Übersicht Mahlverfahren	143
B.2	Ammoniakvorläuferverbindungen	145
E.1	Stoffwerte der Metallfolie	158
E.2	Thermodynamische Daten von Harnstoff etc.	158

Nomenklatur

Es gibt keine DIN-Norm, in der die Bedeutung von ppm festgelegt ist. Die internationale Norm ISO 31-0 *Quantities and units – Part 0: General principles* aus dem Jahre 1992 empfiehlt, dass Abkürzungen wie ppm und ppb nicht benutzt werden sollen, um Verwechslungen zu vermeiden. So kann man z. B. die Einheiten mL/m³ verwenden, um die Abkürzung ppm zu vermeiden. Diese Abkürzung hat sich jedoch gerade in der messtechnischen Erfassung von Gaszusammensetzungen eingebürgert und wird aus diesem Grund zur Bestimmung von Stoffmengenanteilen = Volumenkonzentration ($n_i/n_{gesamt} = V_i/V_{gesamt}$) herangezogen.

Lateinische Symbole

\vec{a}	Beschleunigung	[m/s ²]
a	spezifische Phasengrenzfläche	[1/m]
a	Temperaturleitkoeffizient	[m ² /s]
A	Fläche	[m ²]
A_{21}	Einsteinkoeffizient für spontane Emission	[1/s]
b	Wärmeeindringkoeffizient	[Ws ^{1/2} /m ² K]
b_e	spezifischer Brennstoffverbrauch	[g/kWh]
B_{12}	Einsteinkoeffizient der Absorption	[m ³ /Js ²]
B_{21}	Einsteinkoeffizient für stimulierte Emission	[m ³ /Js ²]
B_M	Triebkraft für den Stoffübergang	[-]
B_T	Triebkraft für den Wärmeübergang	[-]
c	Konstante	[-]
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	[J/kg K]
c_v	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen	[J/kg K]
C	Konzentration	[mol/L] auch [g/L]
d	Durchmesser	[m]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
E	Extinktion	[-]
E_A	Aktivierungsenergie	[J/mol]
\vec{f}	massenbezogene Kraft	[m/s ²]
\vec{F}	Kraft	[N]
g	Erdbeschleunigung	[m/s ²]
h	spezifische Enthalpie	[kJ/kg]
\vec{I}	Impuls	[kg m/s]

I	Intensität	[W/m ²]
I	Intensität	[V]
k	Korrekturfaktor	[-]
k	Geschwindigkeitskonstante, Einheit abhängig von Reaktionsordnung. Für Reaktion 1. Ordnung	[1/s]
k_0	Präexponentieller Faktor, Einheit abhängig von Reaktionsordnung. Für Reaktion 1. Ordnung	[1/s]
k_{eff}	effektive Geschwindigkeitskonstante, Einheit abhängig von Reaktionsordnung. Für Reaktion 1. Ordnung	[1/s]
l	Länge	[m]
\dot{m}	Massenstrom	[kg/s]
m	Masse	[kg]
M	Abbildungsmaßstab	[-]
MMD	mass mean diameter	[μ m]
M	Molmasse	[kg/kmol]
\dot{n}	Stoffstromdichte	[mol/m ³ s]
n	Stoffmenge	[mol]
n	Brechungszahl	[-]
N	Anzahl	[-]
p	Druck	[Pa]
p	Pitch	[-]
P_2	Prädissoziationsrate	[1/s]
P	relative Leistung	[-]
\dot{q}	Wärmestromdichte	[W/m ²]
\dot{Q}	Wärmestrom	[W]
Q	Summenkurve	[-]
Q_R	Rotationsenergietransfer	[-]
Q_V	Vibrationsenergietransfer	[-]
Q_{21}	Quenchrate	[1/s]
\dot{r}_A	Reaktionsrate	[kmol/m ³ s]
r	radiale Entfernung	[m]
r_{td}	dimensionsloser Radius der Tropfendeformation	[-]
R	Radius	[m]
R_0	Raumgeschwindigkeit, bezogen auf gesamtes Katalysatorvolumen	[1/h]
R_p	Glättungstiefe nach DIN 4762	[μ m]
R_z	gemittelte Rauhtiefe nach DIN 4768-1	[μ m]
SMD	Sauter mean diameter	[μ m]
t	Eindringtiefe	[-]

t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
u	Geschwindigkeitskomponente	[m/s]
u	spezifische innere Energie	[J/kg]
U	innere Energie	[J]
\vec{v}	Geschwindigkeit $\vec{v} = \sqrt{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2}$	[m/s]
v	atomares Diffusionsvolumen	[cm ³ /mol]
V	Volumen	[m ³]
w_h	Wellhöhe	[-]
W	Arbeit	[J]
W_{2i}	Fotoionisationsrate	[1/s]
x	Weglänge	[m]
X	Stoffmengenverhältnis	[mol/mol]
Y	Massenbruch	[kg/kg]

Griechische Symbole

α_p	isobarer Ausdehnungskoeffizient	[-]
α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/m ² K]
β	LIF-Temperaturkoeffizient	[-]
β	thermischer Ausdehnungskoeffizient	[1/K]
β	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
γ	Öffnungswinkel	[°]
Γ	allgemeiner Austauschkoefizient, Einheit abhängig von der Strömungsgröße Φ	
δ	Dicke	[μ m]
ε	Verdichtungsverhältnis	[-]
ε	Porosität	[-]
ε	dekadischer molarer Extinktionskoeffizient	[L/mol cm]
ζ	Druckverlustbeiwert	[-]
η	Wirkungsgrad	[-]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/m K]
λ	Wellenlänge	[nm]
λ	fluidspezifische Verdampfungskonstante	[m ² /s]
μ	dynamische Viskosität	[kg/m s]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	[1/cm]
φ	Anstellwinkel	[°]
Φ	allgemeine Strömungsgröße	[-]
ρ	Dichte	[kg/m ³]

σ	Oberflächenspannung	[N/m]
Ω	Raumwinkel	[°]

Hochgestellte Indizes

'	Korrekturwert
*	geschätzter Wert
-	gemittelt
~	wegabhängiges, d. h. unvollständiges Differential

Tiefgestellte Indizes

0	Anfang
1	Grundzustand
2	angeregter Zustand
A	Aufwärmung
D	D ampf
f	f est
fl	fl üssig
F	F reiraum
g	g asförmig
ggw	g leichgewicht
G	G as, schwerkraftbedingt
hyd	h ydraulisch
HYD	H ydrolyse
HZ	H arnstoffzersetzung
krit	k ritisch
L	L eidenfrost
LIF	L aser I nduzierte F luoreszenz
M	M aterial
O	O berfläche
P	P druckbedingt
R	R eaktor
Ray	R ayleigh
sq	s elf q uenching
S	S iede
t	T ropfen
T	t urbulenzbedingt
V	V erdampfung
wl	W ärmeleitung
ws	W ärmestrahlung

W	Wand
x, y, z	Raumrichtung
zu	zugeführt
Z	zähigkeitsbedingt

Dimensionslose Kennzahlen

Nu	Nußelt-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
We	Weber-Zahl

Akronyme

ACEA	Association des Constructeurs Européens d' Automobiles
AGR	Abgasrückführung
AOM	akusto-optischer Modulator
BFS	Bayerische Forschungsstiftung
CFD	Computational Fluid Dynamics
CFH	critical heat flux
DeNO _x	Entstickung
DI	direct injection
DL	diffusionslimitiert
DM	Deltamischer
DOC	diesel oxidation catalyst
DPF	Dieselpartikelfilter
DPM	Diesel Particulate Matter
EPA	Environmental Protection Agency
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
GSA	geometric-surface-area
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HWG	Hydrolysewirkungsgrad
HWL	Harnstoffwasserlösung
HZG	Harnstoffzersetzungsgrad
IR	Infrarot
IR	ideal gerührt
LDM	long distance microscope
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LS	Longitudinalstruktur
MIR	mittleres Infrarot
MX	Mischerstruktur

NFZ	Nutzfahrzeug
ONB	onset of nucleate boiling
PE	perforiertes Element
PIV	particle image velocimetry
PKW	Personenkraftwagen
PM	Particulate Matter
PMT	photomultiplier tube
REM	Raster-Elektronenmikroskop
RG	Raumgeschwindigkeit
RT	Raumtemperatur
SCR	selective catalytic reduction
ST	Standardstruktur
ST	Schmelztemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TS	Transversalstruktur
VFI	VDMA-Gesellschaft für Forschung und Innovation mbH

Mathematische Operatoren

arctan	Arkustangens
d	gewöhnliches Differential
∂	partiell Differential
Δ	Laplace-Operator. $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
grad	Gradient

1 Problemstellung und Stand des Wissens

1.1 Einleitung

„Pipi im Kat“ [Strassman, 2005, Seite 46], so lautet die Überschrift eines Artikels in der „Zeit“ vom 03.11.2005 zum Thema Harnstoff-SCR. Das Thema außerhalb der Fachliteratur in einer Tageszeitung zu finden, unterstreicht die Bedeutung und Notwendigkeit der Abgasnachbehandlung bei Dieselfahrzeugen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wird.

Der Weltbestand an Kraftfahrzeugen unterliegt einem stetigen Zuwachs. Allein in Deutschland stieg der Anteil von 1970 bis 2006 um 330% auf 46,1 Mio. PKW. Bei den NFZ¹⁾ lag im gleichen Zeitraum auch eine Steigerung vor. In Deutschland nahm der Bestand an NFZ – im Vergleich zu den PKW vergleichsweise gering – auf 4,6 Mio. zu (+84%) [KBA, 2006]. Berücksichtigt man das teilweise im zweistelligen Bereich liegende Wirtschaftswachstum in Südostasien und Indien und den damit verbundenen Umstieg vom Zweirad auf das motorisierte Vierrad, ist weltweit mit einer enormen Zunahme an PKW und NFZ zu rechnen. Obwohl sich gegenwärtig Alternativen zum klassischen Verbrennungsmotor in der Entwicklung befinden, wird dieser bis auf Weiteres das dominierende Antriebskonzept darstellen. Vor diesem Hintergrund werden die Verkehrsemissionen weiter zunehmen. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand ist davon auszugehen, dass der anthropogene CO₂-Ausstoß durch die Erhöhung der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre das Weltklima beeinflusst.

Der europäische Herstellerverband der Automobilindustrie ACEA (*Association des Constructeurs Européens d' Automobiles*) legte seinen Meilenstein für 2003 auf 165 g/km bis 170 g/km fest und begründete ihn mit der freiwilligen Selbstverpflichtung, den Kraftstoffverbrauch zu senken und dadurch die CO₂-Emissionen bis 2008 auf 140 g/km zu verringern. Im Jahr 2003 konnte der Meilenstein jedoch nur von den Dieselfahrzeugen erreicht werden. Fahrzeuge mit Benzinmotoren lagen bei ca. 180 g/km [KBA, 2004]. Der geringere CO₂-Ausstoß von Dieselfahrzeugen ist auf den niedrigeren Verbrauch zurückzuführen. Bei vergleichbarer Motorleistung hat ein Dieselmotor im gesamten Kennfeld einen betriebspunktabhängigen Verbrauchsvorteil von 20% bis 60% [Pischinger, 2002].

Nicht nur der Kraftstoffverbrauch ist ein Kaufargument für den Dieselmotor. Intensive Entwicklungsarbeiten führten zu modernen direkteinspritzenden und optimierten Brennverfahren, sowie Abgasturboladern mit variabler Turbinengeometrie, die den „Fahrspaß“ erhöhen. Der Dieselmotor hat auch in den USA einen Imagewechsel durchlaufen und erfreut sich dort zunehmender Beliebtheit.

1) Kraftomnibusse, Lastkraftwagen und Zugmaschinen

Die Gesetzgebung verlangt eine Reduzierung von für Mensch und/oder Umwelt schädlichen Emissionen. Diese Emissionsgrenzwerte wurden in den letzten Jahren kontinuierlich verschärft. Unter die limitierten Abgaskomponenten fallen Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenmonoxid (CO) und Stickstoffoxide (NO_x) bei Otto- und Dieselmotoren. Speziell beim Dieselmotor kommt eine Limitierung der Partikelemissionen hinzu. Zur Reduzierung der Emissionen beim Ottomotor (nur bei stöchiometrischer Verbrennung mit einem Luftverhältnis $\lambda = 1$, nicht bei magerem Luftverhältnis) kommt der sehr effizient arbeitende 3-Wege-Katalysator zum Einsatz. Der Name rührt von der simultanen Reduktion von HC, CO und NO_x . Aufgrund des hohen Luftüberschusses kann der 3-Wege-Katalysator bei der dieselmotorischen Verbrennung nicht eingesetzt werden. Die Grenzwerte für CO und HC können dort durch Einsatz eines Oxidationskatalysators (DOC) deutlich unterschritten werden.

Ein systemimmanenter Nachteil durch die inhomogene Gemischbildung des Dieselmotors ist die Emission von Partikel. Eine innermotorische, simultane Reduzierung der NO_x - und Partikelemissionen ist nach dem derzeitigen Stand der Technik nicht möglich (NO_x -Partikel *Trade-Off*), wobei ein partikeloptimierter Motor sich durch einen niedrigeren Kraftstoffverbrauch gegenüber einem NO_x -optimierten Motor auszeichnet.

Zur nachmotorischen Verminderung der NO_x -Emissionen steht die *selective catalytic reduction* (SCR) zu Verfügung. Dieses Verfahren ist bereits aus der Kraftwerkstechnik bekannt und beruht auf der Reduktion der NO_x mit Ammoniak (NH_3), das dem Rauchgas vor dem SCR-Katalysator zugegeben wird. Da NH_3 eine sehr hohe Toxizität aufweist, kann es als Edukt der SCR-Reaktion nicht als zusätzlicher Betriebsstoff an Bord des Fahrzeugs mitgeführt werden. Als Ausgangssubstanz zur Erzeugung von NH_3 ist eine Harnstoffwasserlösung (HWL) eine vielversprechende Alternative. Harnstoff ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) wird weltweit großtechnisch hergestellt und dient im ursprünglichen Sinn als Düngemittel. Eine 32,5%-ige HWL (massenbezogen) wird unter dem Markennamen AdBlue vertrieben. Dieser Name versucht eine mögliche Assoziation mit dem Stoffwechselprodukt Urin zu vermeiden. Das Eröffnungszitat stellt die Akzeptanz von Harnstoff aber gerade wegen der Assoziation mit Urin vor allem in Japan in Frage. Technischer Harnstoff, geruchsneutral und gesundheitlich unbedenklich, hat mit Urin (maximal 3% Harnstoff [Strassman, 2005]) allerdings wenig gemein.

Die erste Generation von NFZ mit AdBlue verkehrt auf den europäischen Straßen. Systeme mit Harnstoffpellets, das sind annähernd sphärische Harnstoffkügelchen mit einem Durchmesser bis ca. 3 mm, befinden sich im Entwicklungsstadium.

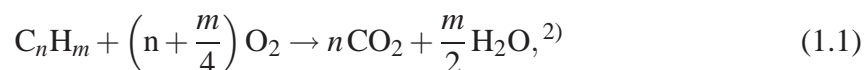
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der NH_3 -Produktion aus Harnstoff, speziell für NFZ. Um den Verbrauchsvorteil von Dieselmotoren zu wahren, gilt es, das Katalysatorsystem hinsichtlich der Konvertierung von $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ zu NH_3 und Druckverlust zu optimieren. Dazu ist ein Verständnis der ablaufenden Teilprozesse notwendig.

1.2 Die dieselmotorische Verbrennung

Der Seiliger-Prozess stellt den idealisierten thermodynamischen Vergleichsprozess für den Dieselmotor dar. Die vier Arbeitstakte entsprechen zwei Kurbelwellenumdrehungen:

1. Ansaugtakt (0°KW bis 180°KW): Während der Abwärtsbewegung des Kolbens entsteht im Zylinder ein Unterdruck. Durch die geöffneten Einlassventile strömt Luft in den Zylinder, die während des Einströmvorgangs bereits Wärme von den heißen Motorbauteilen aufnimmt.
2. Kompressionstakt (180°KW bis 360°KW): Verdichtung vom Anfangsvolumen auf das Kompressionsvolumen. Dabei werden Verdichtungsverhältnisse ε von 12 bis 22 erreicht [Pischinger, 2002]. Während der Verdichtungsbewegung des Kolbens wird fein dispergierter Brennstoff kurz vor Erreichen des oberen Totpunktes eingespritzt. Die Tropfen vermischen sich mit der Luft, verdampfen und entzünden sich im Brennraum aufgrund der über der Selbstzündtemperatur liegenden Kompressionstemperatur (950 K bis 1300 K, 4 MPa bis 16 MPa).
3. Arbeitstakt (360°KW bis 540°KW): Durch die Verbrennung entsteht ein hoher Druck im Brennraum, der den Kolben nach unten treibt. Der Kolben verrichtet dadurch mechanische Arbeit an der Kurbelwelle.
4. Auslasstakt (540°KW bis 720°KW): Die Auslassventile sind geöffnet. Der Kolben verdrängt während seiner Aufwärtsbewegung die Verbrennungsabgase.

Der Dieselmotor zeichnet sich im Vergleich zum Ottomotor durch niedrigere Rohemissionen, d. h. vor dem Katalysator, von HC, CO und NO_x aus. Er emittiert nach Merker et al. [2004] etwa ein Fünftel der Schadstoffmenge des Ottomotors. Sein Abgas setzt sich zu 99,8% aus den Komponenten Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2), Wasser (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2) zusammen. Diese vier Komponenten sind die Produkte der vollständigen stöchiometrischen Verbrennung,



eines auf Kohlenwasserstoff basierenden Brennstoffs und Luft. Durch Inhomogenitäten bei der Brennstoffaufbereitung, Sekundärreaktionen und globalen Luftüberschuss (nur bei Vollast ist $\lambda \approx 1$) entstehen zusätzliche Abgaskomponenten, die aufgrund ihres humanen oder ökologischen Gefährdungspotenzials als Schadstoffe eingestuft werden. Typisch für Dieselmotoren ist die Rußbildung.

2) Dieses Reaktionsschema wird als Bruttoreaktion bezeichnet. In der Realität läuft diese Reaktion in vielen Elementarreaktionen ab.

1.2.1 Kohlenmonoxid

Die CO-Anteile im Abgas von Dieselmotoren sind sehr niedrig und steigen bei der Annäherung an die Rußgrenze ($\lambda = 1$) stark an. Da zwar lokal bei der Verbrennung fette Gemischzonen vorkommen, jedoch im Mittel immer ein Luftüberschuss vorliegt, ist genügend Luft zur Oxidation in CO_2 vorhanden. CO ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Es bindet ca. 200- bis 300-mal stärker als Sauerstoff an den roten Blutfarbstoff Hämoglobin und führt bereits in geringer Konzentration zum Erstickten.

1.2.2 Unverbrannte Kohlenwasserstoffe

HC-Anteile können durch zu stark abgemagerte Bereiche entstehen, die bei niedrigen Temperaturen nicht rechtzeitig reagieren. Vornehmlich ist das im Randbereich des Dieselsprays der Fall, da dort die Gemischbildung unterhalb des zündfähigen Bereichs liegt. Die unverbrannten HC setzen sich aus einer Vielzahl verschiedener Komponenten zusammen, die entweder vollständig unverbrannt oder aber schon teiloxidiert sein können [Merker et al., 2004]. Die aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen sind als krebserregend bekannt.

1.2.3 Stickstoffoxide

Drei Entstehungsmechanismen tragen zur Bildung von NO bei. Üblicherweise wird im Dieselmotor ein Großteil (90% bis 95%) des bei der Verbrennung entstehenden NO nach dem Zeldovich-Mechanismus als thermisches NO aus Luftstickstoff bei hohen Temperaturen (> 2000 K) gebildet. Nach dem Fenimore-Mechanismus entstehen 5% bis 10% promptes NO aus Luftstickstoff [Stiesch et al., 1999]. Der dritte Mechanismus (Brennstoff-NO) spielt aufgrund der gebräuchlichen, nahezu N_2 -freien Brennstoffe nur eine untergeordnete Rolle bei der NO-Emission von Dieselfahrzeugen. NO_2 entsteht durch Oxidation von NO. Der Anteil NO_2/NO_x liegt zwischen 5% und 15%. NO ist ein farbloses Gas, das in der Luft zu NO_2 oxidiert. Ab einer Konzentration von 20 ppm treten Veränderungen der Lungenfunktion auf. NO_2 ist ein rot-braunes Gas mit scharfem, stechendem Geruch. Es ist ein Lungenreizgas mit einer gewebeätzenden Wirkung. NO_x ist an der photochemischen Bildung von bodennahem Ozon an heißen Sommertagen beteiligt [Grießhammer et al., 1989]; andererseits wird in Fachkreisen der Beitrag der Stickoxide zu enorm komplexen Einflüssen auf das Schwinden der Ozonschicht diskutiert [Parvulescu et al., 1998]. Bei Pflanzen schädigt NO_x Blattoberflächen und Nadeln. Regen, der NO_x enthält, führt zur Versauerung von Böden und Gewässern. Karge Böden werden durch das zunehmende Nährstoffangebot überdüngt und die an diese nährstoffarme Umgebung angepassten Pflanzen dadurch verdrängt [UBA, 2007].

1.2.4 Partikel

Nach einer Definition der *U.S. Environmental Protection Agency* (EPA) sind Partikel aus der dieselmotorischen Verbrennung (*Diesel Particulate Matter*, DPM oder nur PM) alle Abgasbestandteile mit Ausnahme von Wasser, die sich nach der Verdünnung mit Luft auf einem definierten Filter bei Temperaturen < 325 K abscheiden lassen [Käfer, 2004]. Partikel bestehen überwiegend aus Rußkohlenstoff, höher siedenden Kohlenwasserstoffen und Sulfaten. Des Weiteren sind auch Korrosions- und Abriebsprodukte des Motors und Verbrennungsprodukte von Motoröladditiven (sowie Reifenabrieb) in den Partikel enthalten. Die Bildungsmechanismen von bei der Verbrennung entstehenden Partikel sind mittlerweile recht gut erforscht [Messerer, 2006]. Der negative Einfluss von Partikel auf die menschliche Gesundheit ist bekannt. Dieser Einfluss äußert sich in Form von Atemwegs-, Herz-Kreislauf-Erkrankungen und einer leicht angestiegenen Mortalität bei erhöhter Partikelbelastung [Lanzendorf et al., 2005].

1.3 Stand der Technik – Emissionsminderung bei Dieselmotoren

Eine gleichzeitige innermotorische Reduzierung von NO_x und Ruß unter die derzeitigen Grenzwerte ist nicht möglich (\rightarrow NO_x -Partikel *Trade-Off*, dargestellt in Bild 1.1). Um sie dennoch zu unterschreiten, ist eine Abgasnachbehandlung erforderlich. Bild 1.1 zeigt verschiedene Möglichkeiten auf, die im Folgenden erklärt werden. Dabei werden zuerst die innermotorischen Möglichkeiten zur Emissionsreduzierung behandelt. Am Ende des

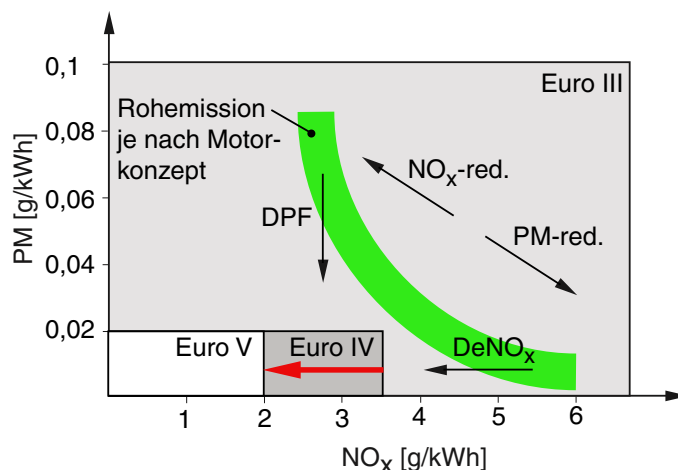


Bild 1.1: Konzepte zur Emissionsreduzierung.

Abschnitts folgt der Übergang zur Thematik der Arbeit: Harnstoff-SCR. Der Vollständigkeit halber werden Partikelfilter und NO_x-Speicheratalysatoren mit aufgeführt.

1.3.1 Innermotorische Maßnahmen

λ -Einstellung

Anders als beim Ottomotor³⁾ wird die Last beim Dieselmotor wesentlich durch das Gesamtluftverhältnis λ eingestellt. Deswegen kann der λ -Wert nur bedingt zur Einstellung der Emissionen herangezogen werden. Bei Vollast liegt λ nahe bei eins, wobei der Abstand vom stöchiometrischen Gemisch durch die Rußgrenze vorgegeben wird. Als Rußgrenze wird die brennstoffärmste Gemischzusammensetzung bezeichnet, bei der die Rußbildung einsetzt [Stahlberg, 2004]. Durch die Verbrennung mit Luftüberschuss werden auch die CO-Emissionen auf ein Niveau abgesenkt, welches deutlich unter dem von Ottomotoren liegt.

Einspritzzeitpunkt

Über den Einspritzzeitpunkt lassen sich Beginn und Ablauf der Verbrennung beeinflussen. Ausgehend vom minimalen Brennstoffverbrauch ergibt sich bei Spätverstellung der Einspritzung ein Mehrverbrauch durch die spätere Lage der Verbrennung. Die Rußemissionen steigen aufgrund unvollständiger Verbrennung an und die NO_x-Emissionen nehmen aufgrund der Absenkung der Spitztemperatur ab.

Abgasrückführung

Bei der Abgasrückführung (AGR) wird vor dem Abgasturbolader ein Teilstrom des Abgases entnommen, der dem Brennraum mit Frischluft gemischt wieder zugeführt wird. Die Abgasrückführung ist im Teillastbereich interessant, wo AGR-Raten von bis zu 50% gefahren werden [Flaig und Zimmermann, 2000]. Bei der AGR wird das Luftverhältnis λ reduziert und der Inertgasanteil erhöht. Da die Abgaskomponenten CO₂ und H₂O höhere spezifische Wärmekapazitäten als die substituierten Komponenten O₂ und N₂ haben, treten niedrigere Verbrennungstemperaturen auf und die NO_x-Emissionen sinken signifikant. Im Gegenzug steigen der Verbrauch und die Rußemissionen deutlich an. Durch eine Kühlung des entnommenen Abgasteilstroms vor der Rückführung können Verbrauch und Rußemission reduziert werden. CO und HC nehmen in Folge der niedrigeren Verbrennungstemperatur leicht zu.

3) Hier muss wegen des 3-Wege-Katalysators immer ein $\lambda = 1$ eingestellt werden.

Einspritzsystem

Das Einspritzsystem hat großen Einfluss auf die Verringerung der Emissionen. Durch eine Erhöhung des Einspritzdrucks auf bis zu 200 MPa wird die Gemischbildung verbessert und es werden die Partikel- und HC-Emissionen aufgrund homogenerer Verbrennung reduziert. Bei *Common-Rail*-Systemen kann durch eine Anpassung des Einspritzverlaufs an Drehzahl und Last, insbesondere über eine Mehrfacheinspritzung, eine weitere Reduzierung von Partikel- und HC-Emissionen erreicht werden. Darüber hinaus lässt sich über die Gestaltung der Düsenlöcher das Strahlbild und damit das Emissionsverhalten im Detail beeinflussen.

Brennverfahren

Die Kanal- und die Brennraumgestaltung, vor allem die der Kolbenmulde, beeinflussen das Brennverfahren. Die Kanalgestaltung hat weiterhin Einfluss auf den Drall und damit auf die Homogenisierung des Luft-Kraftstoffgemischs im Brennraum. Variabler Drall führt zu einem besseren NO_x -Partikel *Trade-Off*. Bei der Gestaltung der Kolbenmulde ist dafür Sorge zu tragen, dass das eintretende Spray die Muldenwand nicht berührt (\rightarrow *wall wetting* führt zu Filmbildung mit lokalen unterstöchiometrischen Bereichen).

Wassereinspritzung

NO_x - und Rußemissionen lassen sich mit Wasserzugabe um über 50% reduzieren [Pischinger, 2002]. Das Wasser-Brennstoffverhältnis liegt mit ca. eins sehr hoch. Grundsätzlich gibt es drei Möglichkeiten der Wasserzuführung: Entweder wird das Wasser (1) nach dem Verdichter mit einem separaten Verdampfer dotiert, (2) direkt in den Brennraum eingespritzt oder (3) als Diesel-Wasser-Emulsion eingespritzt.

Aufladung

Heutige Dieselmotoren sind in der Regel mit einem Abgasturbolader (mit Ladeluftkühler) ausgestattet. Die Verdichtung der Ansaugluft führt zu einer größeren Luftmasse im Zylinder. Es kann mehr Brennstoff eingebracht werden, was zu einer Leistungssteigerung führt. Durch eine Kühlung der verdichteten Ansaugluft entsteht weniger thermisches NO in Folge der geringeren Verbrennungstemperatur.

1.3.2 Abgasnachbehandlung

Partikelfilter

Grundsätzlich unterscheidet man zwei Arten von Dieselpartikelfiltern (DPF). DPF der ersten Art basieren auf extrudierten keramischen Filtern aus Cordierit (MgO , Al_2O_3 , SiO_2) oder Siliziumcarbid (SiC). Sie haben wechselseitig verschlossene Kanäle. Im Abgas enthaltene Partikel werden beim Durchströmen durch die poröse Keramik in dieser abgetrennt. Da die Abscheidung mit dem Aufbau eines Filterkuchens einhergeht, muss der DPF regeneriert werden, um einen zu hohen Abgasgegendruck und damit verbundenen Mehrverbrauch zu vermeiden. Bei der diskontinuierlichen Regeneration wird die Abgastemperatur z. B. durch einen Brennstoffverdampfer vor dem DPF [Ranalli und Schmidt, 2004] angehoben, um für die Oxidationsprozesse der Partikel ausreichend hohe Temperaturen ($> 800 \text{ K}$ ohne Katalysator, $< 700 \text{ K}$ mit Katalysator [Pischinger, 2002]) zu erzeugen. Eine Möglichkeit, die Rußzündtemperatur abzusenken, ist, dem Brennstoff ein Additiv beizumischen. Dadurch kann die Zündtemperatur auf unter 700 K gesenkt werden [Seguelong und Naschke, 2002]. Der systembedingte Nachteil dabei ist, dass sich die Additive kontinuierlich im Filter anlagern und zu einem ansteigenden Gegendruck führen, der einen Austausch des DPF nach ca. 80000 km erfordert. Der erste im Serieneinsatz befindliche DPF mit einem Additiv auf Ceriumbasis zeigt nach einer Laufleistung von 80000 km eine Partikelreduktion der feinen Partikel von $> 99,9\%$ [Seguelong und Naschke, 2002]. Eine Alternative ist die kontinuierliche Regeneration. Hier wird die hohe Reaktivität von NO_2 ausgenutzt. Bereits bei Temperaturen $< 550 \text{ K}$ wird Ruß in Anwesenheit von NO_2 oxidiert. Die erforderliche NO_2 -Konzentration wird über einen dem DPF vorgeschalteten DOC bereitgestellt.

Um den Nachteilen der Ascheablagerungen zu entgehen, wurde eine zweite Art DPF entwickelt. Metallsubstrate mit alternierenden metallischen Well- und Faservlieslagen sind axial frei durchströmbar. Die Welllagen besitzen in regelmäßigen Abständen Leitschaukeln (\rightarrow MX-Welllage in Abschnitt 4.2.5), welche einen Teilstrom aus einem Kanal über den Faservlies in den benachbarten Kanal transferieren. Die im Abgas enthaltenen Partikel werden im Faservlies abgetrennt [Brück et al., 2001]. Die Abscheideraten eines „offenen Systems“ sind niedriger als die von Systemen mit wechselseitig verschlossenen Kanälen [Messerer, 2006].

Zur Erfüllung zukünftiger Grenzwerte ist eine Kombination von DPF und De NO_x -System⁴⁾ wahrscheinlich unumgänglich. Um den De NO_x -Katalysator dabei vor Partikeleintrag zu bewahren, bietet sich seine Anordnung hinter dem DPF an.

4) Unter De NO_x fasst man alle abgasseitigen Systeme zur Verminderung der NO_x -Emissionen zusammen.

NO_x-Speicherkatalysator

Das Verfahren wurde für den mager betriebenen, direkteinspritzenden Ottomotor entwickelt (DI-Ottomotor), befindet sich aber auch im Entwicklungsstadium für eine Applikation am Dieselmotor. Der Vorteil des Systems besteht darin, dass es ohne zusätzliche Betriebsstoffe (HWL bei der SCR-Technik) auskommt. Unter mageren ($\lambda > 1$) Bedingungen wird NO_x gespeichert und unter fetten ($\lambda < 1$) reduziert. In der Speicherphase wird NO am Platin-haltigen (Pt) Oxidationskatalysator zu NO₂ oxidiert und an einer basischen Speicherkomponente in Form von Nitraten gespeichert. Wenn das Speichervermögen erreicht ist, setzt der Regenerationszyklus ein. Bei kurzzeitigem fettem Motorbetrieb zerfallen die Nitrate über NO₂ in NO. In Verbindung mit den bei unterstöchiometrischer Verbrennung entstehenden CO und HC wird das NO am Pt zu N₂ reduziert. Die Beladungsphase dauert betriebspunktabhängig 30 s bis 300 s, die Regeneration 2 s bis 10 s [Bauer et al., 2003].

Das System hat zwei Nachteile:

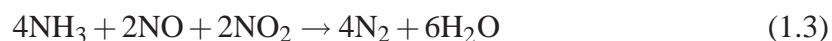
1. Ohne NO₂ findet die Einlagerung nicht statt. Da NO₂ durch Oxidation von NO nur im Temperaturbereich von 470 K (*light-off* Temperatur) bis 900 K (thermodynamisches Gleichgewicht auf der Seite von NO) entsteht, sind die Temperaturgrenzen des Systems dadurch vorgegeben.
2. Pt, ein ausgesprochen teures Edelmetall, ist Bestandteil des Katalysators und treibt die Kosten in die Höhe.

SCR

Bei der SCR-Technik wird NO_x mit dem Reduktionsmittel NH₃ reduziert. Die unter dem Namen *standard-SCR* bekannte Reaktion kann durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Wesentlich schneller läuft die *fast-SCR* nach Gleichung (1.3) ab [Koebel et al., 2002].



Dazu muss allerdings der NO₂-Anteil mit einem DOC angehoben werden. Der Vorteil dieser Technologie gegenüber dem Speicherkatalysator: Da die SCR-Reaktion auch mit NO abläuft, zeigt diese Technologie bessere NO_x-Umsatzraten bei hohen Temperaturen mit geringen NO₂-Anteilen.

Gegenwärtig haben sich metallische oder extrudierte Substrate mit einem *coating* (katalytisch aktive Beschichtung) aus V₂O₅/TiO₂ oder V₂O₅-WO₃/TiO₂ etabliert [Sorrentino et al., 2001]. TiO₂ dient als Trägersubstanz, V₂O₅ als Aktivkomponente zur Reduktion von NO_x und WO₃ als Stabilisator der Gitterstruktur [Nova et al., 2000]. Die thermische Stabilität dieser Katalysatoren ist dennoch nur bis ca. 800 K gewährleistet. In Verbindung

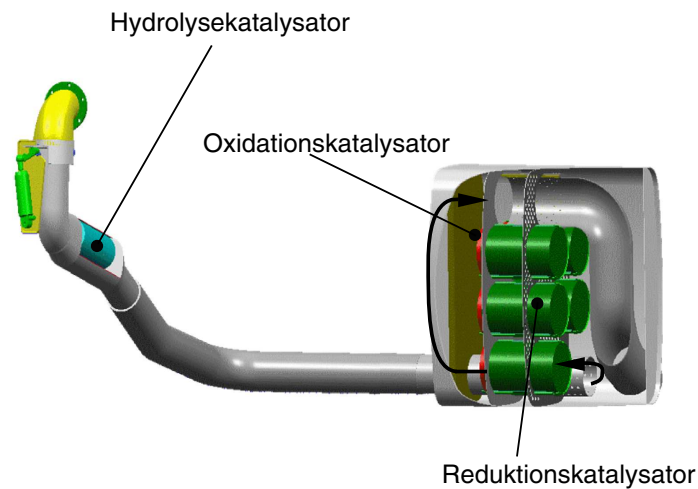


Bild 1.2: Prinzip des MAN-VHRO-Systems nach [MAN Nutzfahrzeuge Group \[2006\]](#). Der Vorkatalysator ist nicht dargestellt.

mit einem DPF können bei der Regeneration höhere Temperaturen auftreten. Neben der thermischen Stabilität ist auch die Toxizität von V_2O_5 , das bei hohen Temperaturen ausgetragen werden kann, ein Problem [[Balle et al., 2007](#)]. Aus diesem Grund sind Fe- und Cu-Zeolithen mit besserer Temperaturbeständigkeit als Katalysator für die SCR zur Zeit Gegenstand der Forschung [[Malmberg et al., 2007](#)].

MAN-SCR

Bei der Fa. MAN Nutzfahrzeuge AG wird seit 1992 ein Harnstoff-SCR-System entwickelt [[Jacob und Döring, 2003](#)]. Da NH_3 hoch giftig ist, kann es im NFZ nicht mitgeführt werden. Aus diesem Grund werden Ammoniakvorläuferverbindungen eingesetzt (siehe auch Anhang B), die in einem dem eigentlichen SCR-Prozess vorgeschalteten Schritt NH_3 generieren (z. B. AdBlue, eine 32,5%-ige HWL [[DIN, 2003](#)]). Das MAN-System ist ein VHRO-System mit partikel- und verbrauchsoptimiertem Motor (Bild 1.2 [[MAN Nutzfahrzeuge Group, 2006](#)]).

Der

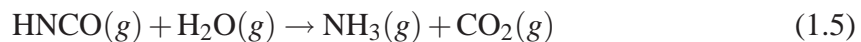
- ▷ Vorkatalysator zur Generierung von NO_2 , der
- ▷ Hydrolysekatalysator zur Produktion von NH_3 , der
- ▷ Reduktionskatalysator zur Reduktion der NO_x und der
- ▷ Oxidationskatalysator, der Harnstoffschlupf verhindert,

sind in Reihe angeordnet. Eine Verbesserung des Systems ist dahingehend möglich, den V- und den H-Kat parallel anzuordnen, da NO_2 die Hydrolyse inhibiert [Hauck et al., 2006]. Diese Konfiguration (\rightarrow V/HRO) befindet sich derzeit noch im Entwicklungsstadium [Jacob et al., 2006]. Unter anderem fließen die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit in den Entwicklungsprozess dieses Systems mit ein.

Die Fa. MAN Nutzfahrzeuge AG ist das einzige dem Autor bekannte Unternehmen, welches einen eigenen Katalysator für die Hydrolyse einsetzt. An speziellen Hydrolysekatalysatoren werden höhere Reaktionsraten im Vergleich zu Standard-SCR-Katalysatoren ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$) erzielt, speziell im Niedertemperaturbereich [Kleemann et al., 2000]. Der Hydrolysekatalysator ist zweigeteilt ausgeführt. Der erste Teil, im Folgenden als H-Kat A bezeichnet, hat die Aufgabe, das Restwasser der auftreffenden HWL zu verdampfen, die Thermolyse



einzuleiten, sowie einen Teil der bei der Thermolyse entstandenen Isocyan Säure (HNCO) nach Gleichung (1.5) zu hydrolisieren.



Das *coating* des H-Kat A ist hinsichtlich Haftfähigkeit optimiert; die Hydrolyseaktivität ist hier zweitrangig. Die Zelligkeit⁵⁾ wird so niedrig gewählt (großer Kanaldurchmesser), dass ein Verstopfen der Substratkanäle mit geschmolzenem Harnstoff ausgeschlossen werden kann. Im zweiten Teil, dem H-Kat B, erfolgt dann erst die Konvertierung in NH_3 .

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Auslegung und Charakterisierung der beiden Bestandteile H-Kat A und H-Kat B des Hydrolysekatalysators. Dabei liegt der Schwerpunkt auf dem Verständnis der in H-Kat A und H-Kat B sequentiell ablaufenden Teilprozesse. Das sind im H-Kat A die Wärmeübertragung und damit verbundene Verdampfung, im H-Kat B die interne radiale Dispersion und Stofftransport und deren Einfluss auf den HNCO-Umsatz. Die Güte, d. h. Partikelgrößenverteilung und Homogenisierung, des injizierten Reduktionsmittels beeinflussen den Umsatz im Hydrolysekatalysator. Deswegen werden zusätzlich verschiedene Injektorkonzepte und deren Auswirkung auf den Umsatz untersucht.

1.4 Abgrenzung und Zielsetzung

1.4.1 Wärmeübertragung und Verdampfung im H-Kat A

In der Literatur liegt kein klares Verständnis über die Vorgänge beim Aufprall von HWL-Tropfen auf die Katalysatoroberfläche vor. Es herrscht Einvernehmen darüber, dass

5) Anzahl Kanäle je Flächeneinheit. Wird üblicherweise in *cells per square inch* (cpsi) angegeben.

Harnstoff in zwei sequentiellen Reaktionsschritten in NH_3 zerfällt [Lacroix, 2005]. Forschungsarbeiten, die von der Problematik der Verdampfung von HWL berichten sind zwar vorhanden [Kim et al., 2004], allerdings finden diese nicht die notwendige Beachtung. Die Experimente von Kim et al. [2004] zeigen, dass für eine nennenswerte Überführung der HWL in die Gasphase sehr lange Verweilzeiten in der Gasphase vor Katalysator (> 300 ms) und hohe Temperaturen (> 573 K) notwendig sind. Ungeachtet dessen wird bei vielen SCR-Experimenten mit HWL davon ausgegangen, dass gasförmiges NH_3 auf den Reduktionskatalysator trifft [Gekas et al., 2002]. Um ein besseres Verständnis der Wärmeübertragungsmechanismen von HWL-Tropfen bei der Interaktion mit der heißen Katalysatoroberfläche zu bekommen, wird dieser Vorgang optisch untersucht. Die Verdampfungsleistung strukturierter Metallsubstrate in NFZ-Originalgröße wird dabei als Funktion der Zelligkeit und des Substratvolumens untersucht. Der Einfluss des *coating* auf die Tropfenverdampfung wird analysiert und mit Literatur aus dem Bereich der Verbrennungsforschung (z. B. Dröschel [1997]) verglichen. Ein eindimensionales Wärmetransportmodell zeigt die Temperaturverteilung beim Tropfenaufprall im Substratmaterial und lässt Rückschlüsse zu, ob sich aufgrund der HWL-Spraykühlung auf der Substratoberfläche ein Flüssigkeitsfilm bildet. Ein Flüssigkeitsfilm könnte möglicherweise zu unerwünschten Ablagerungen im Katalysator führen. In Bezug zu Wärmeübertragung und Verdampfung im H-Kat A sind die folgenden Fragestellungen von besonderer Bedeutung. Welchen Einfluss hat

- ▷ das Substratvolumen und die -zelligkeit auf die Verdampfung (Abschnitt 6.1),
- ▷ das *coating* auf die Verdampfung (Abschnitt 6.2) und
- ▷ die injizierte HWL auf die Oberflächentemperatur des Substrates und damit indirekt auf das Verdampfungsregime (Abschnitt 6.3)?

1.4.2 Verdampfung und Harnstoffumsatz

Dem Autor sind bis auf die Arbeit von Yim et al. [2004] keine weiteren Untersuchungen auf dem Feld der katalytischen Zersetzung von H₂NCO in NH_3 bekannt, die mit Harnstoff oder HWL als Ausgangssubstanz arbeiten. Yim et al. untersuchen die katalytische Zersetzung einer 1 M HWL (einmolare HWL, massenbezogen ca. Faktor fünf weniger Harnstoff als in AdBlue) mit undefinierter Eindüsung („[...] homemade atomizing nozzle [...]“ [Yim et al., 2004, Seite 4857]) an einem Cu-Zeolith Katalysator. Aufgrund der geringen Harnstoffkonzentration in der HWL, dem ungenau spezifizierten Zerstäuber, sowie dem Versuchsaufbau im Modellmaßstab ($d_{i,Reaktor} = 7,5$ mm) sind die Messergebnisse nicht auf die Applikation im NFZ übertragbar.

Bei den in der Literatur durchgeführten Motorprüfstandversuchen ist eine präzise Quantifizierung des Harnstoffzersetzungserzeugnisses CO_2 nicht möglich. Aus Harnstoff entstandenes CO_2 hat im Vergleich zu Verbrennungs- CO_2 einen zu geringen Anteil, um eine akkurate Quantifizierung zu ermöglichen (um mindestens zwei Größenordnungen darunter). Mit

dem im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Katalysatorprüfstand dagegen, der Luft als Arbeitsmedium verwendet, ist eine genaue Quantifizierung möglich. Der Einfluss der Homogenisierung stromauf des Katalysators wird untersucht. Strukturierte Metallsubstrate ermöglichen einen internen Stofftransport benachbarter Kanäle und erhöhen den Stofftransport von der Kanalmitte an die Kanalwand. Beide Aspekte werden experimentell untersucht. Ein numerisches Modell zur Berechnung der Kanalströmung mit katalytischer Oberflächenreaktion wurde entwickelt. Im Zusammenhang mit den sequentiell ablaufenden Teilprozessen in H-Kat A und H-Kat B ergeben sich die folgenden Fragestellungen:

- ▷ Welchen Einfluss haben die Partikelgrößenverteilung des injizierten Reduktionsmittels, die Homogenisierung und die Wahl des Reduktionsmittels (HWL oder Harnstoff in Pelletform) auf den Umsatz im Hydrolysekatalysator (Abschnitt 7.1)?
- ▷ Wie stark ist die radiale Dispersion während der Durchströmung strukturierter Metallsubstrate (Abschnitt 7.2)?
- ▷ Wie hoch ist der Druckverlust strukturierter Metallsubstrate (Abschnitt 7.3)?
- ▷ Lässt sich mit stukturierten Metallsubstraten die volumetrische Effizienz steigern (Abschnitt 7.4)?
- ▷ Ist die numerische Strömungssimulation dazu in der Lage, die Strömung und die chemische Oberflächenreaktion in strukturierten Metallsubstraten abzubilden (Abschnitt 7.5)?

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Reaktionspfade von Harnstoff

In der Literatur (z. B. [Lacroix \[2005\]](#) oder [Solla et al. \[2005\]](#)) herrscht Einvernehmen darüber, dass Harnstoff in zwei sequentiellen Reaktionsschritten zu NH_3 reagiert. Der erste Schritt, die so genannte Thermolyse, Gleichung (1.4), findet bei Temperaturen oberhalb 353 K statt. Bis zur Schmelztemperatur von Harnstoff (406 K) wird aber nur sehr wenig umgesetzt ($< 0,1$ gew.-%). Im Anschluss daran setzt die katalytisch unterstützte Zersetzung der HNCO nach Gleichung (1.5) ein. Gemäß [Jacob et al. \[2006\]](#) sind leicht acide Metalloxide, so z. B. TiO_2 , als Katalysator besser geeignet als stärker acide Mischoxide, die V_2O_5 enthalten. [Kleemann et al. \[2000\]](#) untersuchten die Hydrolyse von HNCO an TiO_2 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ und $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ und fanden heraus, dass TiO_2 als Katalysator die höchsten Umsätze und die niedrigste *light-off* Temperatur hat. Ab 413 K setzt der Katalysator HNCO praktisch vollständig, d. h. $> 99\%$, um.

HNCO ist hoch reaktiv und komplexe Reaktionsmechanismen existieren. In Verbindung mit Harnstoff reagiert HNCO zu Biuret ($(\text{H}_2\text{N})\text{CO}(\text{NH})\text{CO}(\text{NH}_2)$). Im weiteren Reaktionsverlauf entsteht ausgehend von Biuret mit zunehmender Temperatur Cyanursäure ($(\text{HNCO})_3$), Ammelid ($(\text{HNCO})_2(\text{HNC}=\text{NH})$), Ammelin ($(\text{HNCO})(\text{HNC}=\text{NH})_2$) und Melamin ($(\text{HNC}=\text{NH})_3$).

Ammelin ist bis über 973 K thermisch stabil und überschreitet damit den Abgastemperaturbereich von Dieselmotoren. Nicht sachgemäße Auslegung des Injektionssystems kann aufgrund der Bildung von Ablagerungsprodukten (Bild 2.1) bis zum Systemausfall führen. [Schaber et al. \[2005\]](#) untersuchten die Harnstoffzersetzung und die Bildung von Sekundärprodukten im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 973 K in einem atmosphärischen Reaktionsgefäß. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich in Anhang A.



Bild 2.1: Ablagerungen.

2.2 Transportprozesse im Dieselabgas

In diesem Abschnitt sind fluidmechanische Grundlagen aufgeführt. Die Erhaltungssätze werden in Abschnitt 2.2.1 zuerst in allgemeiner Form für ein Fluidelement vorgestellt. Im Anschluss wird aus dem Massenerhaltungssatz der Spezieserhaltungssatz (Abschnitt 2.2.2) abgeleitet und dieser dann für die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten β in einem Katalysatorkanal entsprechend angepasst.

2.2.1 Erhaltungssätze

Grundsätzlich gibt es zwei Betrachtungsweisen (Euler und Lagrange), Strömungen mathematisch zu formulieren. Die Lagrange'sche Betrachtungsweise ist die Beschreibung der Strömung durch die zeitliche Entwicklung des Orts (\rightarrow Bahnlinie). Sie ist besonders für die Verfolgung der Eigenschaften einzelner Fluidelemente geeignet [Truckenbrodt, 1996]. Bei der Euler'schen Betrachtungsweise lässt sich die Strömung einer Feldeigenschaft (z. B. die Masse) als Summe der lokalen Änderung (zeitliche Änderung bei festgehaltenem Ort) und der konvektiven Änderung (Zeit fest) angeben (\rightarrow Stromlinie). Die Euler'sche Betrachtungsweise wird im Folgenden angewendet.

Massenerhaltung

Der Massenerhaltungssatz wird auch als Kontinuitätsgleichung der Fluidmechanik bezeichnet. Er besagt, dass in einem Fluidvolumen weder Masse verloren gehen noch entstehen kann. Die mathematische Formulierung dieser Gleichung lautet nach Truckenbrodt:

$$\frac{dm}{dt} = 0. \quad (2.1)$$

In Zeigerschreibweise ergibt sich unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems mit $dm = \rho dV$:

$$\overbrace{\frac{d\rho}{dt}}^a + \rho \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = \overbrace{\frac{\partial \rho}{\partial t}}^b + \overbrace{u_i \frac{\partial \rho}{\partial x_i}}^c + \rho \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0. \quad (2.2)$$

In Gleichung (2.2) entspricht a der substantiellen, b der lokalen zeitlichen Änderung bei festgehaltenem Ort und c der konvektiven Dichteänderung bei festgehaltener Zeit. Liegt ein räumlich homogenes Dichtefeld vor, d. h. $\partial \rho / \partial x_i = 0$, vereinfacht sich Gleichung (2.2) zu Gleichung (2.3).

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2.3)$$

Impulserhaltung

Die zeitliche Änderung des Impulses \vec{I} einer Masse m , die sich in einem Volumen V befindet, ist gleich der auf das Volumen wirkenden resultierenden Kraft \vec{F} . Die Impulsgleichung in einem mitbewegten Fluidvolumen kann nach [Truckenbrodt](#) mit Gleichung (2.4) ausgedrückt werden.

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{F} \quad (2.4)$$

Darin ist

$$\vec{I}(t) = \int_{V(t)} \rho \vec{v} dV \quad (2.5)$$

der Gesamtimpuls. Werden alle Kräfte \vec{F} als bezogene Kräfte $\vec{f} = \Delta\vec{F}/\Delta m$ eingeführt, kommt man zu der differentiellen Form der Impulsgleichung für das Fluidelement:

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{f} = \vec{f}_G + \vec{f}_P + \vec{f}_Z + \vec{f}_T. \quad (2.6)$$

In Gleichung (2.6) ist \vec{f}_G die massenbezogene Schwerkraft, \vec{f}_P die massenbezogene Druckkraft, \vec{f}_Z die massenbezogene Zähigkeitskraft und \vec{f}_T die massenbezogene Turbulenzkraft, welche durch die Schwankungsbewegungen der Turbulenz hervorgerufen wird. Für laminare Strömung normalviskoser Fluide mit konstanter kinematischer Viskosität ν ergibt sich aus Gleichung (2.6) die folgende Impulsgleichung:

$$\frac{du_j}{dt} = \frac{\partial u_j}{\partial t} + u_i \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = -\vec{g} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_j} + \nu \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i^2}. \quad (2.7)$$

Navier-Stokes-Gleichungen

Die Kombination aus Massen- und Impulserhaltungsgleichung wird Bewegung- oder Navier-Stokes'sche Bewegungsgleichung genannt [[Truckenbrodt, 1996](#)]. Navier und Stokes haben grundlegende Arbeiten zur Beschreibung des Spannungszustands an einem Fluidelement durchgeführt, die wesentlich zur Herleitung der Gleichungen beigetragen haben. Die Navier-Stokes'sche Bewegungsgleichung lässt sich mit Gleichung (2.2) und

Gleichung (2.7) für laminare Strömung mit konstanter kinematischer Viskosität in Form von Gleichung (2.8) für ein kartesisches Koordinatensystem schreiben.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho u_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho u_z)}{\partial z} &= 0 \\
 \frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} &= 0 + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left[\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right] \\
 \frac{\partial u_y}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_y}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_y}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_y}{\partial z} &= 0 + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left[\frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2} \right] \\
 \frac{\partial u_z}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_z}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_z}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} &= g + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left[\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right]
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Energieerhaltung

Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden, sondern nur von einem Körper auf den anderen, oder von einer Energieform in die andere übergehen. Energien werden als Zustandsgrößen und Arbeiten als Prozessgrößen bezeichnet und treten in verschiedenen Formen als mechanische, thermische oder elektromagnetische Größen auf. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ändert sich die innere Energie U eines geschlossenen Systems durch Zu- oder Abfuhr von Wärme Q_{12} und Arbeit W_{12} . Gleichung (2.9) stellt diesen Zusammenhang nach [Truckenbrodt](#) in differentieller Form, multipliziert mit dt dar.

$$dU = \tilde{d}Q + \tilde{d}W = \tilde{d}Q + \tilde{d}W_V + \tilde{d}W_D \tag{2.9}$$

Darin ist $\tilde{d}W_V$ die Volumenänderungsarbeit und $\tilde{d}W_D$ die Dissipationsarbeit, d. h. Arbeit, die durch Dissipation in Wärme umgewandelt wird. Die Tilde über dem Differentialoperator d soll darauf hinweisen, dass Q und W wegabständig sind und demnach nur unvollständige Differentiale besitzen. Die spezifische Enthalpie h ist über $h = u + p/\rho$ mit der spezifischen inneren Energie u verknüpft. Über diesen Zusammenhang lässt sich Gleichung (2.9) in die massenspezifische Form umwandeln:

$$du = dh - d(p/\rho) = \tilde{d}q + \tilde{d}w_V + \tilde{d}w_D. \tag{2.10}$$

Die Energiegleichung (in Enthalpieform) für eine laminare Strömung normalviskoser Fluide lässt sich für ein Fluidelement in allgemeiner Darstellung angeben, wenn man in Gleichung (2.9) alle Größen auf die Masse bzw. die Zeit bezogen einsetzt.

$$c_p \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \alpha_p \frac{dp}{dt} + \eta \text{diss} \vec{v} \right] \tag{2.11}$$

In Gleichung (2.11) stellt

$$\alpha_p = -\frac{T}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \tag{2.12}$$

den isobaren Ausdehnungskoeffizienten dar und

$$\text{diss } \vec{v} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right)^2 - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right)^2 \quad (2.13)$$

wird als Dissipationsfunktion bezeichnet, die den Geschwindigkeitseinfluss auf die reibungsbedingten Spannungen berücksichtigt.

2.2.2 Spezieserhaltungssatz

Basierend auf dem Massenerhaltungssatz aus Gleichung (2.3) lässt sich der Erhaltungssatz auch für eine einzelne Komponente A eines Mehrkomponentensystems (Komponente A und Komponente B) nach Mersmann [1986] aufstellen:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_A u_i)}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_{AB} \frac{\partial Y_A}{\partial x_i} \right) - M_A \dot{r}_A = 0. \quad (2.14)$$

Für jede Komponente gibt es eine solche Erhaltungsgleichung. Die Summe dieser führt wieder zur Erhaltungsgleichung der Gesamtmasse. Unter der Annahme konstanter Dichte ($\rho = \text{const}$), konstantem Diffusionskoeffizienten und der Abwesenheit von chemischen (Gasphasen-) Reaktionen vereinfacht sich Gleichung (2.14) unter Berücksichtigung der substantiellen Ableitung (vgl. Gleichung (2.2)) zu der unter dem Namen Diffusionsgleichung bekannten Gleichung (2.15).

$$\frac{d\rho_A}{dt} - D_{AB} \Delta \rho_A = 0 \quad (2.15)$$

Bei stationärer Diffusion in einer Raumrichtung vereinfacht sich Gleichung (2.15) weiter zu Gleichung (2.16).

$$D_{AB} \frac{d^2 \rho_A}{dz^2} = D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} = 0 \quad (2.16)$$

Für diesen Fall lässt sich der Stoffübergangskoeffizient β z. B. für eine Kanalströmung¹⁾ von der Kanalmitte an die Kanalwand wie folgt definieren:

$$\beta = \frac{\dot{n}_A}{C_{A,\infty} - C_{A,O}} = \frac{-D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=0}}{C_{A,\infty} - C_{A,O}}. \quad (2.17)$$

1) Hauptströmungsrichtung x, Diffusion in z-Richtung mit den Konzentrationen $C_{A,\infty}$ in der Kanalmitte und $C_{A,O}$ an der Oberfläche (vgl. Bild 2.2).

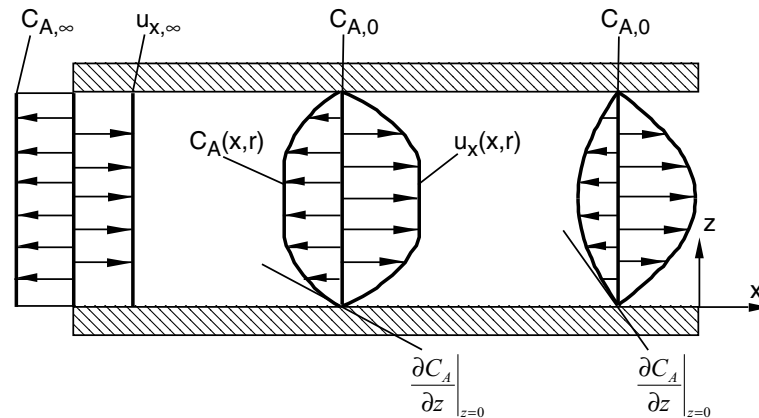


Bild 2.2: Stoffstrom an die Katalysatorwand bei laminarer Strömung.

2.2.3 Die laminare Kanalströmung mit katalytischer Oberflächenreaktion

Ein Substrat besteht aus vielen einzelnen Kanälen, in denen die Reaktanden diffusiv und konvektiv an die katalytisch beschichtete Oberfläche gelangen. Das Fluid strömt am Einlass mit einem Blockprofil entsprechend der mittleren Geschwindigkeit \bar{u}_x und der mittleren Konzentration \bar{C} in den Kanal ein. Bei Strömungen im laminaren Bereich mit Re -Zahlen $\lesssim 2300$ nimmt die wandnahe Geschwindigkeitskomponente in Hauptströmungsrichtung während der Durchströmung aufgrund der Haftbedingung an den Wänden und der Zähigkeit des Fluids ab ($\rightarrow \tau = \eta (\partial u / \partial z)$); die Geschwindigkeit in der Kanalmitte nimmt gemäß der Kontinuitätsgleichung entsprechend zu. Wandnahe Reaktanden werden bei der chemischen Oberflächenreaktion umgesetzt. Bei laminarer Strömung ist der konvektive Transport senkrecht zur Hauptströmungsrichtung vernachlässigbar gering. Die wandnahe Konzentration nimmt schneller ab als diejenige der Kanalmitte, da oberflächennahe Reaktanden an die katalytische Beschichtung diffundieren und dort umgesetzt werden, während diejenigen der Kanalmitte nur langsam an die Kanalwand transportiert werden. Gleichung (2.17) besagt, dass der Stoffübergangskoeffizient proportional zum Konzentrationsgradienten $\partial C_A / \partial z$ an der Oberfläche ist. Dieser Gradient nimmt mit zunehmender axialer Lauflänge ab und erreicht bei voll ausgebildetem Konzentrationsprofil sein asymptotisches Minimum. Die Stoffstromdichte der Komponente A an die Oberfläche, \dot{n}_A , erreicht ab diesem Punkt ihr Minimum. Bei typischen Re -Zahlen von 200 bis 800 ergibt sich diese Einlaufänge mit

$$x \approx 0,056 \cdot Re \cdot d_{hyd} \quad (2.18)$$

nach Baehr und Stephan [2004] zu 15 mm bis 60 mm [Steinbach et al., 2006] für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Strukturen vom Typ H-Kat B mit 200 cpsi. Die Entwicklung des Konzentrationsgradienten als Funktion der Lauflänge ist in Bild 2.2 schematisch dargestellt.

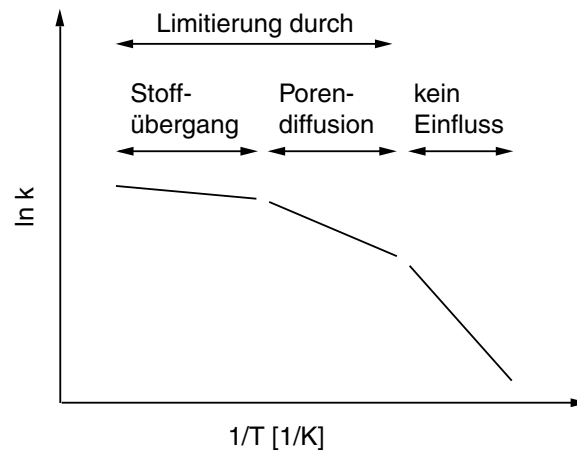


Bild 2.3: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für eine heterogen katalysierte Reaktion nach Baerns et al. [1992].

2.2.4 Stofftransportlimitierung einer chemischen Reaktion

Die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion und deren Temperaturabhängigkeit wird über den Arrheniusansatz in Gleichung (2.19) beschrieben.

$$k = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)} \quad (2.19)$$

Wird die Temperaturabhängigkeit der effektiven Geschwindigkeitskonstante k_{eff} einer durch Stofftransport beeinflussten Reaktion entsprechend Gleichung (2.19) betrachtet, so werden scheinbar niedrigere Aktivierungsenergien als E_A ²⁾ erhalten (vgl. Bild 2.3). In der Abbildung wird zwischen Beeinflussung durch (1) Stoffübergang, d. h. Transport an die katalytische Oberfläche, und Beeinflussung durch (2) Porendiffusion, also Diffusion in der katalytischen Beschichtung, unterschieden. Bei niedrigen Temperaturen ist die Reaktion kinetisch bedingt limitiert; es liegt kein Einfluss von Stofftransportvorgängen vor. Nachfolgend soll nur der erste Fall weiter betrachtet werden, da der Stofftransport der Reaktanten an die katalytisch beschichtete Wand bei der heterogenen Katalyse und den beim Dieselmotorischen Abgas auftretenden Temperaturen häufig den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt darstellt [Brück et al., 2006].

Bei der Limitierung der Reaktion durch den Stoffübergang gilt für eine Reaktion erster Ordnung, wie die Hydrolyse von HNCO nach Gleichung (1.5):

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta \cdot a} \quad (2.20)$$

2) Aus den Messwerten der Geschwindigkeitskonstante lässt sich die Aktivierungsenergie berechnen.

In Gleichung (2.20) ist k_{eff} die effektive Geschwindigkeitskonstante, k die intrinsische Geschwindigkeitskonstante und β der Stoffübergangskoeffizient an der Phasengrenzfläche Gas – Katalysator. Ist $\beta \cdot a \ll k$, ergibt sich die effektive Geschwindigkeitskonstante zu:

$$k_{eff} = \beta \cdot a. \quad (2.21)$$

Der Stoffübergangskoeffizient β in Gleichung (2.21) wird weitgehend von der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bestimmt ($D \sim T^{1,75}$ bzw. $\beta \sim T^{1,75}$), während k in Gleichung (2.19) aufgrund des exponentiellen Temperatureinflusses wesentlich schneller wächst. Gerade bei hohen Temperaturen wird dadurch eine Stofftransportlimitierung verursacht. Anhand von Messwerten lässt sich die Aktivierungsenergie einer beliebigen Reaktion ermitteln. Wird die Aktivierungsenergie in der Größenordnung von 5 kJ/mol bestimmt, liegt eine Limitierung durch Stofftransport vor [Baerns et al., 1992].

2.3 Wärmeübertragung an Tropfen

Bevor ich mit den eigentlichen Ausführungen dieses Abschnitts beginne, möchte ich zunächst eine Definition einführen. Man spricht von einer verdunstenden Flüssigkeit, wenn der Sättigungsdruck kleiner dem Gesamtdruck ist, wohingegen der Begriff Verdampfung angewendet wird, wenn der Sättigungsdruck der Flüssigkeit dem Gesamtdruck entspricht [Stephan und Mayinger, 1992]. In der vorliegenden Arbeit ist eine klare Trennung beider Begriffe nicht immer eindeutig möglich, weswegen der Einfachheit halber im Folgenden nur der Begriff Verdampfung verwendet wird.

Der Tropfenverdampfung von AdBlue und (wenn das Wasser aus der HWL bereits verdampft ist) aufgeschmolzenem, flüssigem Harnstoff kommt essentielle Bedeutung zu. In der Gasphase wird die Wärme vom den Tropfen umgebenden Gas an diesen übertragen. Beim Tropfenaufprall auf die Katalysatorwand oder an die Wand des Abgassystems existieren komplexe Überlagerungen von Strahlung, Konvektion und Leitung. Bei hohen Temperaturen oberhalb der Leidenfrosttemperatur (Def. in Abschnitt 2.3.2) ist der von der Wand an den Tropfen übertragene Wärmestrom von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Die wichtigsten sind die Stoffwerte der (1) Flüssigkeit, des (2) Dampfes, der (3) Wand, sowie die (4) kinetische Aufprallenergie. Durch die Wahl des Reduktionsmittels AdBlue sind die Stoffwerte der Flüssigkeit und des Dampfes vorgegeben. Des Weiteren gibt der Injektor und die Anordnung im Abgassystem die kinetische Aufprallenergie vor. Als einziger Ansatzpunkt zur Erhöhung des von der Wand an den Tropfen übertragenen Wärmestroms verbleibt die Wand selbst. Über eine Variation der Oberflächeneigenschaften der Wand wird ein Einfluss auf die Leidenfrosttemperatur vermutet und in Abschnitt 6.2 untersucht. Dem nicht der Wand zugewandten Teil des Tropfens (\rightarrow Bildet sich ein Wandfilm aus? Antwort in Abschnitt 6.3) wird bei Wandkontakt weiterhin konvektiv Wärme vom Abgas zugeführt.

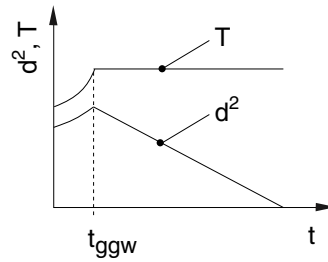


Bild 2.4: Schema Tropfenverdampfung.

2.3.1 Gasphase

Bei der Tropfenverdampfung von Sprays, wie bei der Eindüsung von AdBlue oder gemahlenem Harnstoffaerosol in den heißen Abgasstrang von NFZ oder PKW, treten Wärme- und Stofftransport simultan auf. Die dem Tropfen vom Abgas durch Konvektion und Wärmeleitung zugeführte Wärme wird dabei zur Aufwärmung und zur Verdampfung des Tropfens benötigt. Das treibende Potential bei der Verdampfung von Tropfen ist im Allgemeinen der Konzentrationsunterschied von der Tropfenoberfläche hin zum Gasraum. Bei der Verdampfung entstehender Dampf wird durch Diffusion und Konvektion in das Abgas transportiert. Wärme- und Stofftransport sind maßgeblich eine Funktion der Tropfen-Reynoldszahl, welche wiederum von der Tropfenlebensdauer abhängt. Weder Tropfendurchmesser noch Tropfengeschwindigkeit sind zeitlich konstant. Der zeitliche Verlauf der Tropfengeschwindigkeit ist abhängig von der Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Gas, sowie vom Widerstandsbeiwert.

Liegt die Gastemperatur über der Flüssigkeitstemperatur im Tropfen, stellt sich zunächst eine Aufheizperiode ein, bei der die Tropfentemperatur und damit verbunden auch der Tropfenradius, aufgrund sinkender Dichte (bei höherer Temperatur) zunimmt (Bild 2.4). Die Verdampfung an der Tropfenoberfläche ist in diesem Stadium noch gering. Der sich einstellende Wärmestrom \dot{Q}_{zu} teilt sich auf in einen Wärmestrom \dot{Q}_A für die Erwärmung des Tropfens, sowie einen Wärmestrom \dot{Q}_V für die Verdampfung.

$$\dot{Q}_{zu} = \dot{Q}_A + \dot{Q}_V \quad (2.22)$$

Nach einer gewissen Verweilzeit in heißerer Umgebung erreicht ein Tropfen zum Zeitpunkt t_{ggw} stationäre Gleichgewichtsbedingungen, d. h. die zugeführte Wärme wird zum Verdampfen des Fluids aufgebracht und der Tropfen erfährt keine weitere Temperaturerhöhung. Bei kleineren Tropfen tritt dieser Gleichgewichtszustand schneller ein. Das stationäre Verdampfungsverhalten lässt sich vereinfacht mit dem d^2 -Gesetz beschreiben. Nach der anfänglichen transienten Aufwärmphase stellt sich der Gleichgewichtszustand ein und der Tropfendurchmesser verringert sich nach der folgenden Beziehung:

$$d_{i,0}^2 - d_i^2 = \lambda \cdot t. \quad (2.23)$$

Darin ist λ die fluidspezifische Verdampfungskonstante. In der Regel ist der stationäre Verdampfungsvorgang deutlich länger als die instationäre Aufwärmphase. Die Tropfenverdampfung lässt sich unter der Annahme einiger Vereinfachungen berechnen:

- ▷ Der Tropfen ist sphärisch.
- ▷ Der Tropfen ist flüssig mit definiertem Dampfdruck.
- ▷ Die Wärmestrahlung ist vernachlässigbar.
- ▷ Die thermische Diffusion (Ludwig-Soret-Effekt) ist vernachlässigbar.
- ▷ Die Lewis-Zahl beträgt eins.
- ▷ Im Tropfen existiert kein Temperaturgradient (perfekte Vermischung).

Von [Lefebvre \[1989\]](#) wurden zwei Größen für die Berechnung der Tropfenverdampfung angegeben. B_T ist die Triebkraft für den Wärmeübergang. B_M ist die Triebkraft für den Stoffübergang:

$$B_T = \frac{c_{p,G} \cdot (T_G - T_O)}{h_V}, \quad (2.24)$$

$$B_M = \frac{Y_{D,O}}{1 - Y_{D,O}}. \quad (2.25)$$

Der Massenbruch des Dampfs an der Oberfläche, $Y_{D,O}$, aus Gleichung (2.25) wird über das Stoffmengenverhältnis des Dampfs an der Oberfläche, $X_{D,O}$, ermittelt. Für ein ideales Gas lässt sich $X_{D,O}$ über den Partialdruck des Dampfs berechnen:

$$X_{D,O} = \frac{n_D}{n} = \frac{p_D}{p}. \quad (2.26)$$

Mit Gleichung (2.26) ergibt sich $Y_{D,O}$:

$$Y_{D,O} = \frac{p_D \cdot M_D}{p_D \cdot M_D + (p - p_D) \cdot M_G} = \left[1 + \left(\frac{p}{p_D} - 1 \right) \cdot \frac{M_G}{M_D} \right]^{-1}. \quad (2.27)$$

Der Partialdruck des Dampfs wird mit der Dampfdruckkurve bestimmt. Für den vom Gas dem Tropfen zugeführten Wärmestrom ergibt sich die folgende Beziehung:

$$\dot{Q}_{zu} = \alpha \cdot A_t \cdot \Delta T = Nu \cdot \pi \cdot d_t \cdot \lambda_G \cdot (T_G - T_O). \quad (2.28)$$

Die Nußelt-Zahl (Nu) wird mit der Ranz-Marshall-Gleichung gebildet:

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot Re_G^{0,5} \cdot Pr_G^{0,33}. \quad (2.29)$$

Aus der Nu -Korrelation ist ersichtlich, dass mit zunehmender Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Gas die Nu -Zahl zunimmt. Bewegt sich der Tropfen mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Gas, hat die Nu -Zahl den Wert zwei.

Die bei Phasenwechsel an der Tropfenoberfläche verbrauchte Wärmemenge wird mit dem Verdampfungsmassenstrom \dot{m}_V und der latenten Wärme (Verdampfungsenthalpie h_V des flüssigen Stoffs) berechnet:

$$\dot{Q}_V = \dot{m}_V \cdot h_V. \quad (2.30)$$

Aus der Massenerhaltungsgleichung ergibt sich nach diversen Rechenoperationen folgende Beziehung für die Berechnung des Verdampfungsmassenstroms [Gebhard, 1996]:

$$\dot{m}_V = Nu \cdot \pi \cdot d_t \cdot \left(\frac{\lambda}{c_p} \right)_G \cdot \ln(1 + B_M). \quad (2.31)$$

Mit der Energiebilanz aus Gleichung (2.22) lässt sich nach Gebhard [1996] der zur Aufwärmung benötigte Wärmestrom berechnen:

$$\dot{Q}_A = Nu \cdot \pi \cdot d_t \cdot \lambda_G \cdot \ln(1 + B_M) \cdot \left(\frac{T_G - T_O}{B_M} - \frac{h_V}{c_{p,G}} \right). \quad (2.32)$$

Die Gleichung (2.32) vereinfacht sich, wenn die Triebkraft für den Wärmeübergang B_T eingesetzt wird:

$$\dot{Q}_A = \dot{m}_V \cdot h_V \cdot \left(\frac{B_T}{B_M} - 1 \right). \quad (2.33)$$

Aus Gleichung (2.33) wird ersichtlich, dass keine Wärme mehr zum Aufheizen des Tropfens verwendet wird, wenn B_M gleich B_T ist. Ab diesem Zeitpunkt ist der transiente Aufheizvorgang abgeschlossen und die stationäre Verdampfung nach Gleichung (2.23) setzt ein.

Mit den zuvor getroffenen Annahmen lässt sich die Tropfenverdampfung von reinen Stoffen wie Wasser oder flüssigem Harnstoff hinreichend genau beschreiben. Liegt allerdings ein Zweistoffgemisch (AdBlue) vor, verändert sich das Verdampfungsverhalten: Da Wasser einen höheren Dampfdruck als Harnstoff hat, verdampft zuerst das Wasser vollständig. Während des Verdampfungs Vorgangs stellt sich eine mit zunehmender Verdampfungszeit steigende Gleichgewichtstemperatur gemäß der vorliegenden Harnstoffkonzentration im Tropfen ein. Nachdem das Wasser vollständig verdampft ist, liegt der Harnstoff in flüssiger Form vor. Die Temperatur im HWL-Tropfen während der Verdampfung liegt bereits kurz nach Ende der Aufwärmphase bei sonst gleichen Randbedingungen über der eines Wassertropfens, d. h. es steht ein geringeres Temperaturgefälle zur Verdampfung zur Verfügung und es kann weniger Wärme an den Tropfen übertragen werden, was zu einer längeren Verdampfungszeit im Vergleich zu einem Wassertropfen führt [Birkhold et al., 2006]. In Bild 2.5 ist der von Birkhold et al. [2005] berechnete Verlauf der Tropfenmasse über der Zeit für Wasser und HWL dargestellt. Die zuvor beschriebene Abweichung zwischen Wasser und HWL tritt im untersuchten Fall bereits nach ca. 20 ms auf. Es wurde nur ein vernachlässigbar geringer Unterschied zwischen dem aufwendig zu modellierenden diffusionslimitierten (DL) und dem hier hergeleiteten, ideal gerührten (IR) Modell gefunden.

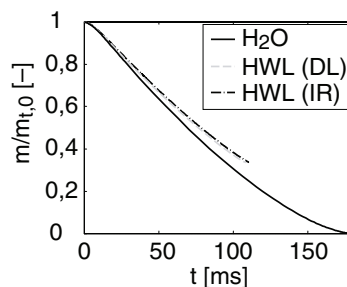


Bild 2.5: Zeitlicher Verlauf der Tropfenmasse als Funktion der Verdampfungszeit [Birkhold et al., 2005]. Dargestellt sind Wasser und eine HWL. Diffusionslimitiertes (DL) und ideal gerührtes Modell (IR) werden verglichen. Berechnungsparameter: $d_{t,0} = 70 \mu\text{m}$, $T_{t,0} = 300 \text{ K}$, $T_G = 600 \text{ K}$, $v_{rel} = 0 \text{ m/s}$ und $p = 0,11 \text{ MPa}$.

2.3.2 Aufprall auf Oberflächen mit einer Temperatur oberhalb der Tropfentemperatur

Bei der Eindüsung von AdBlue in das Abgassystem ist die Entfernung von der Eindüsungsstelle bis zum Katalysatoreintritt so zu dimensionieren, dass möglichst der gesamte Katalysatorquerschnitt homogen mit Reduktionsmittel beaufschlagt wird. Dabei ist ein Wandkontakt des Reduktionsmittels stromauf des Katalysators möglichst zu vermeiden. Bei Wandkontakt würde sich der auftreffende Tropfen in NH_3 und HNCO zersetzen. Die Bildung von Biuret durch die Reaktion von HNCO mit Harnstoff und anderen Folgeprodukten wäre möglich; Ablagerungen könnten entstehen (vgl. Anhang A). Soll dieses Problem vermieden werden, darf die Entfernung von der Injektionsstelle bis zum Katalysatoreintritt nicht zu groß sein, weshalb üblicherweise nur eine teilweise thermische Zersetzung des Reduktionsmittels stattfindet. Trifft ein Tropfen auf die Katalysatorwand, verdampft dieser gemäß dem für die Verdampfung zur Verfügung stehenden Temperaturgefälle $\Delta T = T_W - T_S$. Die vier Mechanismen der Wärmeübertragung von der Oberfläche auf den Tropfen lassen sich anhand der so genannten Siedekurve von Nukiyama einteilen und sind schematisch in Bild 2.6 dargestellt. In der Siedekurve von Nukiyama (Bild 2.7) wird

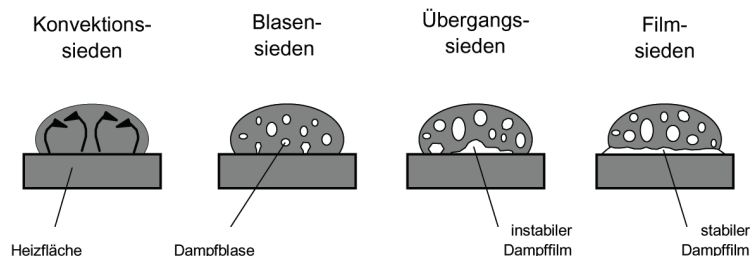


Bild 2.6: Charakteristische Siedezustände von Einzeltropfen. Aus Dröschel [1997].

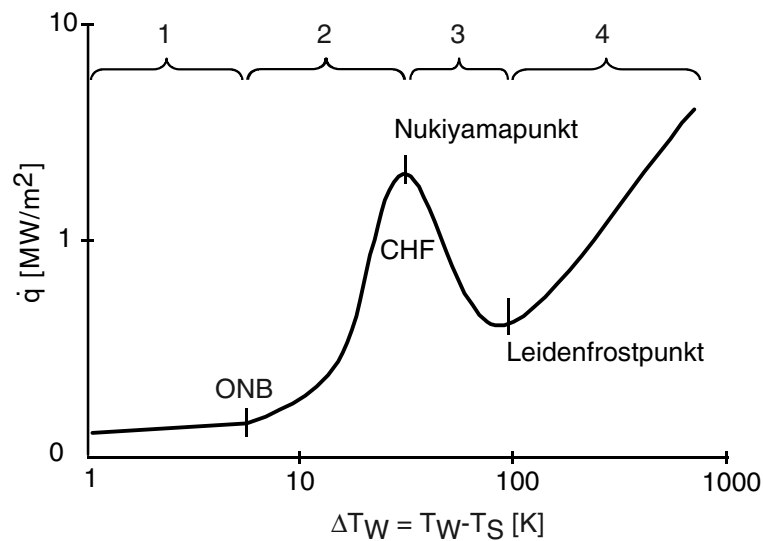


Bild 2.7: Nukiyamakurve.

die übertragene Wärmestromdichte ($\dot{q} = \alpha \cdot \Delta T$) über der Temperaturdifferenz zwischen Wand und Siedetemperatur aufgetragen. Liegt die Wandtemperatur T_W nur geringfügig über der Siedetemperatur T_S , stellt sich im Tropfen aufgrund einer konvektiven Auftriebströmung ein Wärmetransport ein, dessen Wärmeübertragungsmechanismus als Konvektionssieden bezeichnet wird. Der Bereich des Konvektionssiedens ist in Bild 2.7 als Bereich (1) gekennzeichnet. Wird die Temperatur der Wand weiter erhöht, steigt die übertragene Wärmestromdichte annähernd linear mit der Temperatur an, bis sich erste Blasen in kleinen Vertiefungen der Heizfläche (sog. Keimstellen) bilden. Dieser Punkt wird in der Literatur als Umschlagpunkt zum Blasensieden bezeichnet (\rightarrow *onset of nucleate boiling*, ONB). Ab dieser Temperatur bilden sich an der Kontaktstelle zunehmend Dampfblasen, die aufgrund ihrer geringeren Dichte im Tropfen nach oben steigen und den Wärmeübergang bis zum Maximum, dem Nukiyamapunkt (\rightarrow *critical heat flux*, CHF), weiter erhöhen. Der mit intensiver Blasenbildung verbundene Wärmeübertragungsmechanismus wird als Blasensieden (2) bezeichnet. Im Bereich des Blasensiedens ist der Wärmeübergang so effektiv, dass der konvektive Wärmeübergang vernachlässigbar ist. Mit zunehmender Erhitzung schließen sich beim Übergangssieden (3) die Blasen zu einem instabilen Dampffilm zusammen und die übertragene Wärmestromdichte fällt bis zu einem lokalen Minimum ab. Der sich ausbildende Dampffilm wirkt aufgrund seiner geringen Wärmeleitfähigkeit wie ein Isolator zwischen heißer Wand und Tropfen. Ab einer gewissen Temperatur bildet sich ein geschlossener Dampffilm. In diesem als Filmsieden (4) bekannten Bereich wird Wärme nur durch Dampfkonvektion und Strahlung übertragen. Die Temperatur am Umschlag vom Übergangs- zum Filmsieden wird als Leidenfrosttemperatur bezeichnet. Der Mediziner Johann Gottlob [Leidenfrost](#) [1756, übersetzt 1966] entdeckte im 18. Jahrhundert diesen nach ihm benannten Effekt. Der Wärmeübergangskoeffizient ist hier minimal. Eine

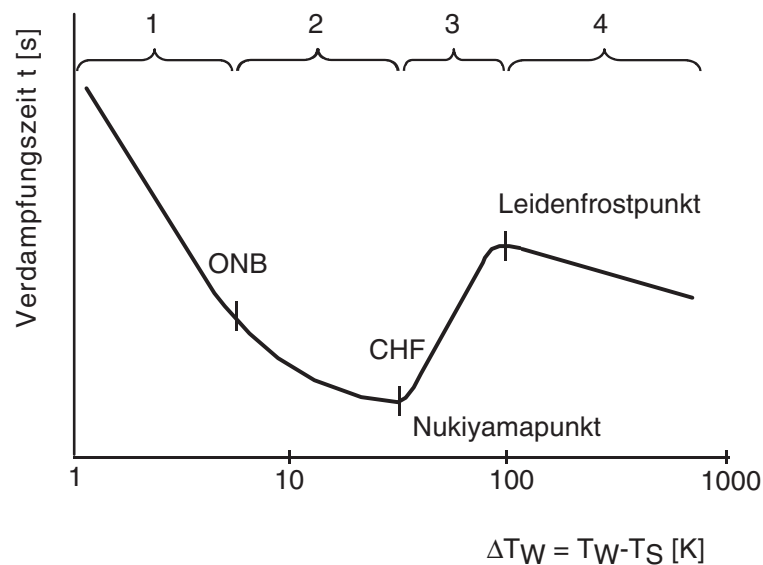


Bild 2.8: Verdampfungslebensdauerkurve.

weitere Temperaturerhöhung bringt nur eine geringe Steigerung des Wärmeübergangskoeffizienten, da die Wärme nur durch Dampfkonvektion und Strahlung transportiert wird. Im Bereich des Filmsiedens können Temperaturen entstehen, die zum Schmelzen und somit zur Zerstörung der Heizfläche führen (\rightarrow *burn-out*). Im untersuchten Fall ist ein Eintritt dieses Szenarios allerdings unmöglich, da die Gasströmung, deren maximale Temperatur deutlich unterhalb der Schmelztemperatur (ca. 1770 K) des Substratmaterials liegt, die „Heizfläche“, also das Substrat, konvektiv erwärmt.

Aus Bild 2.7 lässt sich eine Verdampfungslebensdauerkurve ableiten (Bild 2.8). Bei der Wandtemperatur mit der maximalen Wärmestromdichte (\rightarrow Nukiyama) ist die Verdampfungszeit am kürzesten.

Im Folgenden werden empirische Korrelationen zur Berechnung des Wärmeübergangs in den vier Bereichen Konvektionssieden (1), Blasensieden (2), Übergangssieden (3) und Filmsieden für Wasser vorgestellt (4). Aufgrund der besonderen technischen Relevanz in der Kraftwerkstechnik war und ist Wasser Gegenstand der Forschung und es existieren Korrelationen zur genauen Berechnung des Wärmeübergangs. AdBlue verhält sich analog zu Wasser, jedoch sind die im Folgenden aufgeführten Parameter und Exponenten nicht bekannt.

Konvektionssieden (1)

Im Bereich des Konvektionssiedens gelten die bekannten Korrelationen für die Wärmeübertragung ($Nu = Nu(Gr, Pr)$). Die Nu -Zahl lässt sich nach Kurt [1994, Seite A 25] wie folgt angeben:

$$Nu = 0,135 \cdot \sqrt[3]{Pr} \cdot \sqrt[3]{\beta \cdot (T_W - T_S)}. \quad (2.34)$$

Als charakteristische Länge l wird in dieser Nu -Korrelation das Verhältnis aus kinematischer Viskosität ν und Erdbeschleunigung g eingesetzt:

$$Nu = \frac{\alpha}{\lambda_{fl}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\nu_{fl}}{g}}. \quad (2.35)$$

Die in der Praxis gemessenen Wärmeübergangskoeffizienten liegen in der Regel etwas höher als die aus der obigen Nu -Korrelation ermittelten. Dies liegt an einigen wenigen, den Wärmeübergang fördernden Dampf- und Gasblasen, welche auch bereits beim Konvektionssieden vorhanden sind.

Der Umschlagpunkt vom Konvektions- zum Blasensieden findet für Wasser (Umgebungsdruck) bei $\Delta T = 7 \text{ K}$ statt. Der übertragene Wärmestrom \dot{q} liegt für diesen Fall bei ca. $17,5 \text{ kW/m}^2$ [Kurt, 1994].

Blasensieden (2)

Der Mechanismus beim Blasensieden ist sehr komplex und bis heute nicht vollständig geklärt. In der Literatur (z. B. Kurt [1994, Seite A 25], Stephan [1988, Seite 121]) findet sich ein einfacher empirischer Ansatz zur Beschreibung des Wärmeübergangs beim Blasensieden:

$$q_{Blasensieden} = c_1 \cdot (T_W - T_S)^m, \quad (2.36)$$

mit:

$$\alpha_{Blasensieden} = c_2 \cdot \dot{q}^n. \quad (2.37)$$

Darin ist $c_2 = (c_1)^{\frac{1}{m}}$ und $n = (m - 1)/m$. Die Parameter n und m hängen hauptsächlich von der Art der siedenden Flüssigkeit, aber auch von dem Material und der Gestalt der Heizfläche sowie vom Druck ab. Sie müssen für jeden Einzelfall experimentell ermittelt werden. Im Allgemeinen ist

$$0,6 < n < 0,8. \quad (2.38)$$

Der Parameter c_2 hängt von den Stoffeigenschaften der siedenden Flüssigkeit sowie der Oberflächenstruktur der Heizfläche ab.

Technisch raue Oberflächen dienen als Siedekeime und beeinflussen den Wärmeübergangskoeffizienten positiv. Der Einfluss kann durch einen Potenzansatz berücksichtigt werden:

$$\alpha_{Blasensieden} \sim R_p^{c_3}. \quad (2.39)$$

[Schlünder \[1991, Seite 153\]](#) gibt die Konstante c_3 mit $4/9$ an, [Kurt \[1994, Seite Hab 8\]](#) dagegen mit $0,133$. Beide Fälle sind für Wasser bei Atmosphärendruck gültig.

Die Stoffwerte des Heizmaterials in der Nähe einer Keimstelle beeinflussen den Wärmeübergang. Über den so genannten Wärmeeindringkoeffizienten $b = \sqrt{\lambda_W \cdot \rho_W \cdot c_{p,W}}$ wird deren Einfluss in Gleichung (2.40) berücksichtigt.

$$\alpha_{Blasensieden} \sim (\lambda_W \cdot \rho_W \cdot c_{p,W})^{0,25} = \sqrt{b} \quad (2.40)$$

[Kurt \[1994, Seite Haa 6\]](#) gibt die maximale Wärmestromdichte beim Blasensieden an eine unterkühlte (oder siedende) Flüssigkeit wie folgt an:

$$\dot{q}_{krit} = k \cdot \Delta h_V \cdot \rho_D^{\frac{1}{2}} [\sigma \cdot g (\rho_{fl} - \rho_D)]^{\frac{1}{4}}. \quad (2.41)$$

Der Korrekturfaktor k ist eine Funktion der Unterkühlung und nimmt bei siedendem Wasser den Wert $0,145$ an. Damit ergibt sich für Wasser die maximale Wärmestromdichte bei Umgebungsdruck zu $1,25 \text{ MW/m}^2$.

Übergangssieden (3)

Das Übergangssieden ist durch eine nur noch teilweise Bedeckung der Heizfläche mit Flüssigkeit gekennzeichnet, wodurch sich die übertragene Wärmestromdichte reduziert, bis das Minimum am Leidenfrostpunkt erreicht wird. Die minimale Wärmestromdichte ist näherungsweise unabhängig von den Stoffeigenschaften und dem Siededruck und berechnet sich mit Gleichung (2.42) nach [Kurt \[1994, Seite Hab 23\]](#).

$$\dot{q}_{min} = \frac{\dot{q}_{krit}}{8 \pm 1,5} \quad (2.42)$$

Filmsieden (4)

Nachdem sich ein geschlossener Dampffilm ausgebildet hat, erfolgt die Wärmeübertragung durch Wärmeleitung im Dampffilm, α_{wl} , von der Heizfläche an die Flüssigkeit, sowie Wärmestrahlung α_{ws} . Eine Näherungsgleichung für den Wärmeübergangskoeffizienten wird in [Kurt \[1994, Seite HAB 23\]](#) angegeben:

$$\alpha_{Filmsieden} = \alpha_{wl} + \alpha_{ws} \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \left(1 + 2,62 \cdot \frac{\alpha_{wl}}{\alpha_{ws}} \right)^{-1} \right]. \quad (2.43)$$

Maßnahmen zur Verbesserung des Wärmeübergangs beim Sieden

Der Wärmeübergang beim Sieden kann durch die folgenden Maßnahmen erhöht werden [[Stephan, 1988](#)]:

- ▷ Aufrauen der Heizfläche
- ▷ Strukturieren der beschichteten Oberfläche
- ▷ Erzeugung künstlicher Keimstellen durch Sintern
- ▷ spezielle Formgebung der Heizfläche
- ▷ Zusatz von Gasen oder Flüssigkeiten
- ▷ Zusatz von Feststoffen

2.3.3 Stand des Wissens zur Wand-Tropfen-Interaktion

Es gibt eine Vielzahl von Veröffentlichungen zum Themengebiet des Tropfenaufpralls auf beheizte Oberflächen. Die meisten beschäftigen sich mit Temperaturen oberhalb der Leidenfrosttemperatur T_L . Die Wand-Tropfen-Interaktion mit Wärmeübertragung von der Wand an den Tropfen im H-Kat A ist sehr komplex. Um ein Verständnis der physikalischen Vorgänge zu bekommen, wird das Problem im Folgenden anhand eines Literaturüberblicks beleuchtet.

[Karl \[1997\]](#) untersucht den Impulsverlust, die Tropfendeformation und die Sekundärtropfenbildung experimentell für Wasser und Ethanol bei Temperaturen oberhalb der Leidenfrosttemperatur. Das untersuchte Durchmesserspektrum deckt einen Bereich von 70 μm bis 261 μm ab. Er gibt einen nicht genau quantifizierten hemmenden Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Bildung von Sekundärtropfen bei konstantem Ausgangsdurchmesser an. Die experimentellen Erkenntnisse fließen in ein numerisches Modell ein, das am Ende seiner Arbeit mit den experimentellen Daten verglichen wird. Aufgrund sehr hoher Rechenzeiten war ihm nur ein qualitativer Vergleich möglich. Das Modell sagt die Grenze zur Sekundärtropfenbildung etwas zu hoch vorher.

[Wruck \[1998\]](#) stellt in seiner Arbeit detaillierte Untersuchungen mit Isopropanol zum „[...] Einfluss der lokalen Wandtemperatur auf die bei der transienten Tropfenverdampfung wirksamen Siedezustände [...]“ vor [[Wruck, 1998](#), Seite 17]. Die Experimente wurden mit Tropfendurchmessern von 800 μm , 1100 μm und 2600 μm bei Temperaturen oberhalb der Leidenfrosttemperatur durchgeführt. Er benutzte eine selbstentwickelte, in das Target³⁾ integrierte Temperaturmesstechnik mit maximalen Datenraten von bis zu 5 MHz. In Kombination mit Hochgeschwindigkeitsaufnahmen konnte er die beiden den Siedeprozess kennzeichnenden Vorgänge

- ▷ Flüssig-Fest-Kontakt und
- ▷ Verdampfung mit Wärmeübertragung durch einen Dampffilm

3) Als Target wird eine (thermostatisierbare) Vorrichtung zur Untersuchung der Wand-Tropfen-Interaktion bezeichnet.

konsistent beschreiben. Die Wärmestromdichten, die während der beiden Abschnitte von der Wand übertragen werden, unterscheiden sich um Größenordnungen. Tropfen, deren Wandinteraktionsdauer im Bereich weniger Millisekunden und darunter liegt, werden in ihrem thermischen Verhalten bei der Interaktion mit der heißen Wand maßgeblich durch den Flüssig-Fest-Kontakt beschrieben, bei dem Wärmestromdichten bis zu einigen 10 MW/m^2 auftreten können. Allerdings beträgt die Interaktionsdauer nur einige $10 \mu\text{s}$. Während dieser kurzen Interaktionszeit befindet sich die Flüssigkeit in einem metastabilen Zustand extremer Überhitzung. Danach bildet sich aus der Flüssigkeitsschicht spontan Dampf (\rightarrow *flashing*). Seine Ergebnisse zeigen, dass die Dicke des Dampffilms umgekehrt proportional zur kinetischen Energie und zur Tropfengröße ist. Des Weiteren gibt der Autor Grenzen für die Sekundärtropfenbildung in Abhängigkeit von der *We*-Zahl⁴⁾ für Temperaturen oberhalb der Leidenfrosttemperatur an. Bei $We < 10$ entstehen keine Sekundärtropfen, bei $10 < We < 100$ ist die Bildung von einzelnen Sekundärtropfen möglich und ab $We > 100$ findet eine vollständige Zerteilung in viele Einzeltropfen statt.

[Naber und Farrell \[1993\]](#) untersuchen die Fluidodynamik beim Tropfenaufprall für die drei Verdampfungsregime Blasen-, Übergangs- und Filmsieden (\rightarrow *wetting, transition und non-wetting*). Sie experimentieren mit den Fluiden Wasser, Azeton und n-Heptan mit Tropfendurchmessern zwischen $105 \mu\text{m}$ und $310 \mu\text{m}$. Im Anfangsstadium des Blasensiedens bei einer Oberflächentemperatur, die der Verdampfungstemperatur des auftreffenden Tropfens entspricht, wurde keine Sekundärtropfenbildung festgestellt. Beim Übergangssieden kam es aufgrund von intensiver Dampfbildung aus dem Flüssigkeitsfilm auf der Targetoberfläche zu deutlicher Sekundärtropfenbildung. Die *We*-Zahl-Grenze im Filmsiedebereich, ab der eine Desintegration des aufprallenden Tropfen stattfindet, wurde mit 24 (Wasser, $d_t = 300 \mu\text{m}$) angegeben. Dieser Wert wurde mit Angaben aus der Literatur verglichen (*We*-Zahlen 30 bis 46 bei einem Tropfendurchmesser von 2 mm bis 3 mm). Die Abweichung wird mit den unterschiedlichen Tropfendurchmessern begründet. [Naber und Farrell](#) schlagen als weitere Einflussgröße zur Spezifikation der Grenze zur Sekundärtropfenbildung die *Re*-Zahl vor, nennen aber diesbezüglich keine Grenzwerte.

Basierend auf eigenen optischen Messungen teilt [Bleiker \[2000\]](#) den Verdampfungsvorgang auf Oberflächen oberhalb T_L in drei Phasen ein. Größere Tropfen deformieren unter Schwerkrafteinfluss in eine Geometrie, welche gut durch einen Zylinder beschrieben wird, wohingegen im fortgeschrittenen Verdampfungsstadium bei kleinen Tropfen die dominierende Oberflächenspannung diesen in die kugelförmige Gestalt zurückformt. In der ersten Phase oszilliert der auf die Oberfläche aufprallende Tropfen (\rightarrow gedämpfte Rayleigh-Schwingung). Nachdem die Schwingung abgeklungen ist, schwebt der Tropfen auf seinem durch Verdampfung entstehenden Dampfpolster und ändert dabei seine anfangs zylinderförmige Geometrie in die ursprüngliche Kugelform bei geringem Restvolumen. Gegen Ende des Verdampfungsvorgangs kann es zu Phase drei kommen, in der der Tropfen durch

4) Die *We*-Zahl beschreibt das Verhältnis aus kinetischer Energie des Tropfens zu seiner Oberflächenenergie. Sie ist neben dem Tropfenaufprall auch bei der Zerstäubung von Bedeutung. $We = \frac{\rho_{fl} \cdot v_t^2 \cdot d_t}{\sigma_{fl}}$.

lokalen Wandkontakt (\rightarrow verdampfungsinduzierte Kraft) zu hüpfen beginnt. Er modelliert auf Basis der Massen-, Impuls- und Energieerhaltungsgleichungen die Verdampfung von Einzeltropfen oberhalb der Leidenfrosttemperatur. Diese Ergebnisse zugrunde legend leitet er analytische Lösungen für große zylinderförmige ($d > 1$ mm) und kleine kugelförmige, auf ihrem Dampfpolster schwebende, Tropfen ($d < 1$ mm) her. **Bleiker** koppelt die analytischen Gleichungen für große und kleine Tropfen zu einem Gesamtmodell. Allerdings beschränkt sich das Gesamtmodell nur auf Verdampfungsphase zwei, respektive den ruhenden, auf dem Dampfpolster schwebenden Tropfen. Die wichtige Initialphase des oszillierenden Tropfens bleibt vollkommen unberücksichtigt. Die analytische Lösung ist in signifikanter Übereinstimmung mit in der Literatur vergleichbaren Experimenten. **Bleiker** berichtet weiterhin über einen den Verdampfungsprozess fördernden Einfluss der Oberflächenrauigkeit: „Kommt es zu einem lokalen Kontakt zwischen Rauigkeitsspitzen und der Phasengrenze des Tropfens (örtlicher Dampfzusanmenbruch), so setzt an dieser Stelle eine explosionsartige Verdampfung ein.“

Dröschel [1997] untersucht das Verdampfungsverhalten von Wassertropfen auf dichten und porösen Al_2O_3 - und SiC-Keramiken für Tropfendurchmesser von 3,4 mm bis 5,6 mm bis zu 1423 K. Durch Einsatz poröser Verdampferwerkstoffe kann das Temperaturfenster im Bereich des Blasensiedens vergrößert und hin zu höheren Temperaturen verschoben werden. So bestimmt **Dröschel** die Leidenfrosttemperatur auf einer dichten SiC-Keramik zu 498 K und auf einer hochporösen SiC-Keramik zu 1053 K. Hochporöse Werkstoffe erhöhen also die Verdampfungsraten um mehr als eine Größenordnung. In ihnen wird der entstehende Dampf abtransportiert. Der Tropfen schwebt nicht auf seinem Dampfpolster. Dadurch sind wesentlich höhere Verdampfungsraten durch Direktkontakt möglich. Die zeitlich gemittelte Dampfpolsterdicke als Funktion der Wandtemperatur berechnet er aus den ermittelten Verdampfungsraten nach der folgenden Beziehung:

$$\bar{\delta}_D = \frac{\lambda_D}{\bar{\alpha}}. \quad (2.44)$$

Da darin die Strahlung unberücksichtigt bleibt, wird, wie er selbst konstatiert, die Dicke des Dampfpolsters überschätzt. **Dröschel** stellt dabei jedoch keinen Einfluss der Tropfengröße auf die Dicke des Dampfpolsters fest, wie er von anderen Autoren, z. B. **Wruck**, angegeben wird.

3 Methoden

3.1 Fourier-Transform-IR-Spektroskopie

Im Folgenden wird ein Einblick in die Theorie der FT-IR-Spektroskopie gewährt. Ein FT-IR-Spektrometer wurde eingesetzt, um die Konzentration der Harnstoffzersetzungsprodukte NH_3 , HNCO und CO_2 quantitativ zu messen.

3.1.1 Prinzip

Grundlage der FT-IR-Spektroskopie ist das Lambert-Beer'sche Gesetz, benannt nach Johann Heinrich Lambert und August Beer. Es beschreibt den Einfluss von der Konzentration und der Schichtdicke auf die Strahlungsschwächung [[Günzler und Gremlich, 2003](#)]:

$$E = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = C \cdot \varepsilon \cdot x. \quad (3.1)$$

I und I_0 sind die Intensitäten eines Lichtstrahls vor und hinter der absorbierenden Probe. C ist die Konzentration der absorbierenden Substanz und x ist die Weglänge des Lichtstrahls in der Probe. Die Proportionalitätskonstante ε ist eine wellenlängenabhängige Stoffkonstante und wird als Extinktionskoeffizient bezeichnet.

Die FT-IR-Spektroskopie ist eine Messtechnik zur simultanen Messung der Konzentration mehrerer Spezies. Die IR-Spektroskopie beruht auf einer Wechselwirkung zwischen Molekülen und elektromagnetischer Strahlung. Dabei gibt die elektromagnetische Strahlung Energie an ein Molekül ab. Dieses wird dadurch zu Schwingungen angeregt, hervorgerufen durch Bewegungen der einzelnen Atome um ihre Ruhelage. Man spricht von Streck-, Deformations- und Rotationsschwingungen. Homoatomige Moleküle, z. B. N_2 , können nicht mit der elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung treten. Aus verschiedenen Atomen gebildete Moleküle sind stets in der Lage, mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung zu treten. Als IR-aktiv bezeichnet man Schwingungen, mit denen eine Dipolmomentänderung verbunden ist, solche ohne Dipolmomentänderung als IR-inaktiv (z. B. symmetrische Valenzschwingung von CO_2 bei 1285 1/cm). Ein Molekül kann nur bestimmte, durch seine inneren Energiezustände vorgegebenen Spektralanteile absorbieren. Diese Spektralanteile hängen u. a. von der Atommasse, der Bindungsstärke zwischen den Atomen sowie der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül ab. Gase absorbieren Strahlung mit Wellenlängen im Bereich von 100 nm bis 1 mm . Deswegen wird bei der FT-IR-Spektroskopie häufig der Bereich des mittleren IR (MIR) von 600 1/cm bis

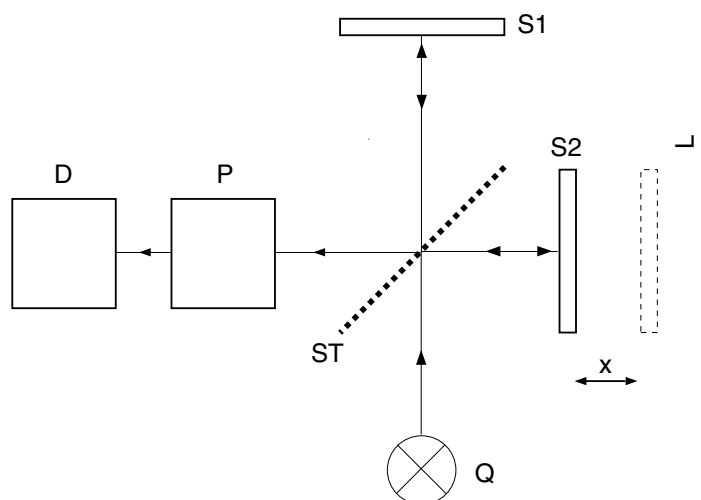


Bild 3.1: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers mit Probe P und Detektor D.

4000 $1/\text{cm}$ genutzt. Bei der FT-IR-Spektroskopie wird einfallendes breitbandiges Licht der IR-Strahlungsquelle mit dem Michelson-Interferometer (vgl. Bild 3.1) in schmalbandige Anteile zerlegt (dispersive Messgeräte). Die Bandbreite dieser Anteile muss ausreichend klein sein, um einzelne Moleküle in Schwingungen versetzen zu können. Die einfallende breitbandige IR-Strahlung wird von einer Quelle Q emittiert und fällt auf einen Strahlteiler ST. Der Strahlteiler transmittiert wellenlängenabhängig, im Idealfall 50 % des einfallenden Lichts. Der transmittierte Anteil trifft auf einen festen Spiegel S1 und wird von dessen Oberfläche zum Strahlteiler reflektiert. Das Licht legt dabei einen Weg von $2L$ zurück. Der reflektierte Anteil fällt auf einen beweglichen Spiegel S2, wo er ebenfalls gespiegelt wird. Dieser ist sehr präzise auf der optischen Achse verschiebbar. Die Weglänge des reflektierten Anteils beträgt $2(L+x)$. Beim Aufeinandertreffen am Strahlteiler weisen die beiden Strahlen eine Wegdifferenz $2x$ auf. Abhängig von dieser Wegdifferenz kommt es zu konstruktiver (maximaler Strahlungsfluss) oder destruktiver Interferenz (Abnahme des Detektorsignals). Konstruktive Interferenz tritt bei Wellenlänge λ auf, wenn die Wegdifferenz $2x$ ein ganzzahliges Vielfaches dieser Wellenlänge ist. Alle anderen Wellenlängen der breitbandigen Strahlungsquelle führen zu einer Abnahme des Detektorsignals, wobei es minimal wird, wenn die Wegdifferenz $2x$ genau ein ungerades Vielfaches einer halben Wellenlänge ($\lambda/2$) ist. Dadurch entspricht jede Position x des beweglichen Spiegels S2 einer bestimmten Wellenzahl $\tilde{\nu}$.¹⁾ Der durch die Spiegelbewegung modulierte Strahl verlässt das Michelson-Interferometer und gelangt auf den Detektor D. Befindet sich zwischen Interferometer und Detektor eine Probe P, wird das Detektorsignal entsprechend der

1) In der Spektroskopie hat sich anstelle der Wellenlänge die Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ etabliert.

vorliegenden Gase und Konzentrationen abgeschwächt. Das vom Detektor aufgezeichnete Signal wird als Interferogramm bezeichnet und entspricht der Intensität $I(x)$ der IR-Strahlung in Abhängigkeit der Spiegelauslenkung x . Mit einer Fourier-Transformation wird diese Weg- oder Zeitabhängigkeit in eine Frequenzabhängigkeit umgerechnet. Die Intensität I als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ist das Ergebnis. Referenzspektren von Kalibriergasen werden mit den gemessenen Spektren abgeglichen. Dadurch kann die Konzentration im Probenraum, sofern mit dem Kalibrationsbereich abgedeckt, bestimmt werden. Der bewegliche Spiegel S2 wird zur Reduzierung des Messfehlers bei jedem Durchgang mit einem internen He-Ne-Referenzlaser justiert. Dem interessierten Leser sei Literatur über Infrarotspektroskopie empfohlen, z. B. [Günzler und Gremlich \[2003\]](#).

3.1.2 Kalibrierung

Kalibrierspektren müssen mit dem FT-IR-Spektrometer aufgenommen werden, um die Gaszusammensetzung bestimmen zu können. Dazu wurde als Basis eine Kalibriermethode der Fa. Thermo ELECTRON CORPORATION zur Bestimmung der Abgaszusammensetzung von PKW-Abgasen herangezogen. Da im Katalysatorprüfstand als Arbeitsmedium Luft verwendet wird, liegen niedrige CO_2 -Konzentrationen vor (\rightarrow keine Verbrennungsabgase, nur das in der Luft zzgl. dem bei der Hydrolyse entstehenden CO_2). Aus der Kalibriermethode wird entsprechend CO_2 nur für geringe Konzentration hinterlegt. CO_2 wurde in zwei Bereichen kalibriert; ebenso NH_3 . Eine Einteilung in mehrere Bereiche ist erforderlich, weil bei der Wahl eines einzigen großen Messbereichs bei hohen Konzentrationen die Extinktion E , d. h. die Absorption des einfallenden Lichts, zu groß wird (vgl. Gleichung (3.1)). Die Folge ist ein geringes Detektorsignal mit schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis. HNCO wird bis 1063 ppm kalibriert. Da HNCO kommerziell nicht erhältlich ist, wurde im Teilprojekt K des BFS-Projekts „Hochleistungs GD-KAT“ diese aus Cyanursäure mit einem Al_2O_3 -Katalysator depolymerisiert und für die Kalibrierung verwendet. Tabelle 3.1 zeigt die für FT-IR-Spektroskopie-Messungen kalibrierten Gase, deren Integrationsbereiche, den Bereich der hinterlegten Kalibrierspektren sowie deren Anzahl. Über den gesamten Integrationsbereich werden $\text{CO}_{2,\text{niedrig}}$, $\text{CO}_{2,\text{hoch}}$ und $\text{NH}_{3,\text{niedrig}}$ integriert,

Tabelle 3.1: Kalibrierung der Gaskomponenten beim FT-IR-Spektrometer.

Komponente	Integrationsbereich [1/cm]	Kalibrierspektren	
		Bereich [ppm]	Anzahl
$\text{CO}_{2,\text{niedrig}}$	2372,2 – 2382,7	97 – 972	5
$\text{CO}_{2,\text{hoch}}$	2382,8 – 2388,1	972 – 1961	4
HNCO	2195,8 – 2203,7	60 – 1063	6
$\text{NH}_{3,\text{niedrig}}$	916 – 969	10 – 1000	10
$\text{NH}_{3,\text{hoch}}$	3193,9 – 3333,6	1000 – 4000	4

da keine Querempfindlichkeit mit anderen Komponenten auftritt; anders als bei HNCO und $\text{NH}_{3,\text{hoch}}$. Bei diesen Komponenten wird der Spektralbereich nochmals in kleine Unterbereiche aufgeteilt, in denen wiederum keine Querempfindlichkeit mit anderen Komponenten existiert. Bei HNCO werden zwei Messfenster gewählt, bei $\text{NH}_{3,\text{hoch}}$ vier. Ein Druckregler der Fa. BRONKHORST HIGH-TECH B.V., Typ P-702C-RAB-33-V, stellt einen konstanten Druck von 900 hPa am Einlass in die Gaszelle des FT-IR-Spektrometers ein. Die Kalibrierspektren werden mit einem Durchsatz zwischen 2 L/min und 2,5 L/min aufgenommen. Eine Vakuumpumpe dient zur Förderung.

3.2 Laserinduzierte Fluoreszenz

Im Folgenden wird ein kurzer Abriss über die LIF-Theorie vermittelt. Detaillierte Herleitungen sind der Standardliteratur zu entnehmen (z. B. Eckbreth [1996] oder Demtröder [1991]). Ein LIF-Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt, um die Verdampfungsleistung des H-Kat A, der dem eigentlichen Hydrolyse-Katalysator vorgeschaltet ist, zu bestimmen.

3.2.1 Prinzip

Mit der laserinduzierten Fluoreszenz lassen sich Spezies wie Atome, Moleküle oder Radikale, selektiv und mit hoher Empfindlichkeit nachweisen. Durch Absorption eines energiereichen Lichtquants geht z. B. ein Molekül zeitweilig in einen höheren, angeregten quantenmechanischen Zustand über (Bild 3.2). Die Energiedifferenz ΔE zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ist molekülspezifisch. Nach der Absorption eines Photons ($B_{12} I_{\text{Laser}}$), ausgedrückt durch den Einsteinkoeffizienten der Absorption B_{12} und die Laserlichtintensität I_{Laser} , sind verschiedene Relaxationsprozesse möglich:

- ▷ Das angeregte Molekül fällt durch laserstimulierte Emission eines Photons in den Ausgangszustand zurück ($\rightarrow B_{21} I_{\text{Laser}}$).
- ▷ Durch Stöße mit anderen Molekülen erfolgt im angeregten Zustand eine Besetzungsumverteilung ($\rightarrow Q_R, Q_V$). Es ändern sich die Rotations- und/oder Vibrationszustände (so genannte Rotations- und Vibrationsenergietransfers RET/VET).
- ▷ Durch Stöße mit Molekülen der Umgebung geht das angeregte Molekül strahlungslos in den Grundzustand über ($\rightarrow Q_{21}$). Man spricht von einem elektronischen Löschkvorgang (engl. *Quenching*, *Quenchrate* oder Löschrates: Q_{21}).
- ▷ Nach einem möglichen vorangegangenen Umverteilungsprozess (Q_R, Q_V) fällt das angeregte Molekül durch spontane Emission eines Photons (Fluoreszenzlicht) in den elektronischen Grundzustand oder einen anderen elektronischen Zustand zurück ($\rightarrow A_{21}$).

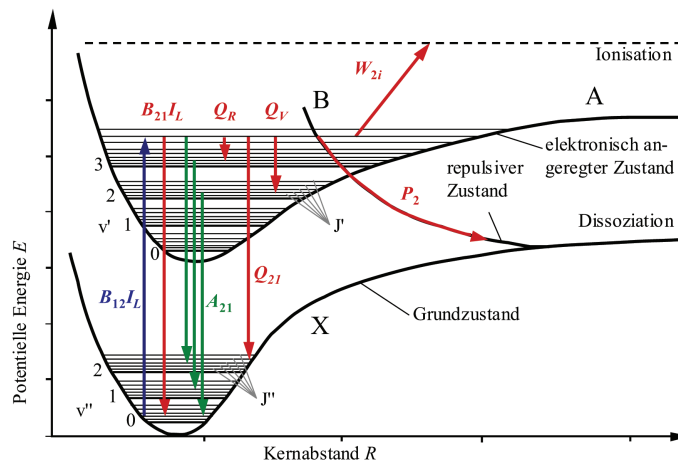


Bild 3.2: Potenzialdiagramm eines zweiatomigen Moleküls. Laserinduzierte Fluoreszenz und Relaxationsprozesse in einem Mehrniveausystem, aus [Stocker \[2004\]](#).

- ▷ Erfolgt die Anregung in einen repulsiven elektronischen Zustand (hier Zustand B), so dissoziiert ein Großteil der Moleküle ($\rightarrow P_2$).
- ▷ Absorbiert ein angeregtes Molekül ein weiteres Photon, so kann dies zu einer Ionisation des Moleküls führen ($\rightarrow W_{2i}$).

Die Intensität des Fluoreszenzsignals ist proportional zu $N_2 \cdot A_{21}$. Führt man eine Konstante c_{LIF} ein, die die Effizienz der Aufnahmeoptik berücksichtigt, ergibt sich für die Intensität I_{LIF} des Fluoreszenzlichts folgende Gleichung nach [Stocker \[2004\]](#):

$$I_{LIF} = c_{LIF} \cdot h \cdot \nu \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot L \cdot A \cdot N_2 \cdot A_{21}. \quad (3.2)$$

Darin ist Ω der vom Aufnahmesystem erfasste Raumwinkel, $h \cdot \nu$ die Energie der emittierten Photonen, sowie $L \cdot A$ das Messvolumen.

3.2.2 Farbstoff-LIF

Zur Bestimmung der Tropfenverdampfung in (un-) beschichteten Metallsubstraten als Funktion der Zelligkeit und des Volumens findet in dieser Arbeit das laserinduzierte Fluoreszenzsignal eines in Wasser gelösten Farbstoffs Verwendung. Als Fluoreszenzmittel wurde Uranin verwendet. Uranin zeichnet sich durch eine besonders hohe Fluoreszenzleistung sowie durch eine sehr gute Löslichkeit von > 600 g/L in Wasser aus. Seine Absorptionsmaxima liegen nach [Käss \[2004, Seite 18\]](#) bei 322, 465 und 490 nm, wobei das Maximum auf 490 nm fällt. Das Absorptionsmaximum liegt nahe an der Anregungswellenlänge des Argonionen-Lasers von 488 nm (bläulich). Die absorbierte Strahlung wird bei 512 nm, was eine Verschiebung ins grünliche bedeutet, als Fluoreszenzstrahlung emittiert. Uranin

ist die am stärksten fluoreszierende Substanz aller bekannten Stoffe, jedoch weist es zwei nicht unerhebliche Nachteile auf:

- ▷ Die Fluoreszenzleistung ist stark vom pH-Wert abhängig.
- ▷ Das Fluoreszenzmittel ist nicht fotostabil.

Beide Eigenschaften haben jedoch keine negativen Auswirkungen auf die messtechnische Anwendung. Der pH-Wert ist konstant und die Zeitdauer, in der die Fluoreszenzmoleküle dem Laserlicht ausgesetzt sind, liegen im Millisekundenbereich.

Der Schmelzpunkt von Uranin wird in [Falbe und Regitz \[1990\]](#) im Bereich von 587 K bis 590 K angegeben. Angaben zum Dampfdruck gibt es in dieser Quelle nicht. Aufgrund des hohen Schmelzpunkts wird davon ausgegangen, dass der Dampfdruck deutlich unter dem von Wasser liegt. In [Wikipedia \[2006\]](#) wird der berechnete Dampfdruck von Fluorescein²⁾ bei 298 K mit 70 fPa angegeben. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der beiden Farbstoffe und des gleichen Schmelzpunktes ($T_{Schmelz, Fluorescein} = 587 \text{ K bis } 589 \text{ K}$) geht der Autor davon aus, dass Uranin einen vergleichbaren Dampfdruck hat. Dieser ist deutlich geringer als der von Wasser. Somit nimmt die Konzentration an Fluoreszenzmittel im Tropfen während der Tropfenverdampfung zu ($\frac{dm_{Uranin}}{dt} = \text{konst.}$). Die Signalstärke des Fluoreszenzsignals ist temperaturabhängig. Unter Vernachlässigung des Lambert-Beer'schen-Gesetzes für den einfallenden Lichtschnitt³⁾ sowie der Reabsorption des Fluoreszenzmittels gilt folgender Zusammenhang für die Fluoreszenzintensität nach [Lavieille et al. \[2001\]](#):

$$I_{LIF} \sim V_t \cdot C \cdot I_0 \cdot e^{\frac{\beta}{T}}. \quad (3.3)$$

Daraus ist ersichtlich, dass das Fluoreszenzsignal bei verdampfenden Wassertropfen konstant ist, da die Konzentration an Fluoreszenzmittel im Tropfen während der Verdampfung aufgrund von Volumenreduktion zunimmt:

$$V_t \cdot C = \text{konst.} \rightarrow I_F = \text{konst.} \quad (3.4)$$

Dieser Zusammenhang gilt jedoch nur solange die Fluoreszenzmittelkonzentration unter der *selfquenching*-Konzentration C_{sq} bleibt. Wird diese Konzentration überschritten, kommt es zu Stoßprozessen mit benachbarten Molekülen und das angeregte Molekül geht strahlungslos in den Grundzustand über ($\rightarrow Q_{21}$).

[Kunzelmann \[2002\]](#) hat in seiner Arbeit detaillierte Untersuchungen mit den Farbstoffen Aceton, Toluol und Coumarin 47 durchgeführt. Für Toluol wurde überprüft, ob die Fluoreszenzintensität bei einer Konzentration von 0,0188 mol/L mit dem folgenden Ansatz zu beschreiben ist:

$$I_{LIF} = c \cdot d_t^n. \quad (3.5)$$

2) Uranin ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Na}_2\text{O}_5$) ist das Dinatriumsalz des Fluorescein ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$).

3) Keine Abschwächung der einfallenden Laserstrahlung im Tropfen.

Bei den Regressionsparametern für diese Messreihe wurde die Potenz variabel gehalten. Dies führte zu einem Exponenten $n = 3 \pm 0,2$. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte [Kunzelmann](#) somit die kubische Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals I_{LIF} vom Tropfendurchmesser d bestätigen. Ferner untersuchte Kunzelmann den Einfluss der Farbstoffkonzentration auf den Verlauf des LIF-Signals. Für Aceton und Coumarin 47 zeigte sich im untersuchten Bereich bis 0,8 mol/L bzw. 0,018 mmol/L keine Abweichung der linearen Zunahme mit steigender Konzentration aufgrund von Quenchingeffekten. Bei Toluol traten *selfquenching*-Effekte ab einer Konzentration von $> 0,04$ mol/L auf.

Dem Verfasser ist keine Charakterisierung des Fluoreszenzmittels Uranin in Wasserlösung für Einzeltropfen bekannt. Deswegen wird in Abschnitt 6.1.1 das LIF-Signal als Funktion des Tropfendurchmessers und der Farbstoffkonzentration untersucht.

3.3 Particle Image Velocimetry

Die *Particle Image Velocimetry* (PIV) ist ein Verfahren zur Messung von Geschwindigkeiten in Fluidströmungen. Sie zählt wie die *Laser Doppler Anemometry* (LDA) zu den optischen Methoden. Deren Vorteil liegt in der berührungslosen Messung der Geschwindigkeiten. Einen detaillierten Überblick der PIV geben [Raffel et al. \[1998\]](#).

Die Bestandteile eines PIV-Systems sind eine geeignete Lichtquelle, ein fotosensitives Medium (Kamera) und eine mit Tracerpartikel dotierte Strömung. Die Lichtquelle wird in Form einer Lichtschnittebene diskontinuierlich in den zu betrachtenden Strömungsraum eingekoppelt. Durch die Beleuchtung zu zwei kurz aufeinander folgenden Zeitpunkten entstehen zwei Abbildungen der Partikel. Die beiden Bilder stellen das Bildpaar der PIV-Messung dar. Bild 3.3 zeigt das PIV-Prinzip. Zu einem beliebigen Zeitpunkt t_1 befindet sich das Partikel an der Position P_1 . Durch die Beleuchtung wird das Partikel auf der Bildebene an der Position P'_1 abgebildet. Bis zur nächsten Beleuchtung zum Zeitpunkt $t_2 = t_1 + \Delta t$ bewegt sich das Partikel weiter bis auf Position P_2 , mit der entsprechenden Position P'_2 auf der Bildebene. Bei bekanntem Abbildungsmaßstab M und Zeitdifferenz Δt lässt sich die Partikelgeschwindigkeit (im Idealfall gleich der Fluidgeschwindigkeit) nach der kinematischen Definition der Geschwindigkeit berechnen:

$$v = \frac{M \cdot \sqrt{\Delta x'^2 + \Delta z'^2}}{\Delta t}. \quad (3.6)$$

Als Lichtquellen werden Laser eingesetzt. Sie zeichnen sich durch hohe Pulsenergie bei kurzer Pulsdauer aus. Der Laserstrahl wird über entsprechende Optikkomponenten in einer Dimension aufgeweitet, sodass sich eine Lichtschnittebene ergibt.

Bei der Belichtung unterscheidet man zwischen *Single-Frame-Technik* und *Multi-Frame-Technik*. Bei der ersten wird ein Bild doppelt beleuchtet, bei der zweiten dagegen zwei

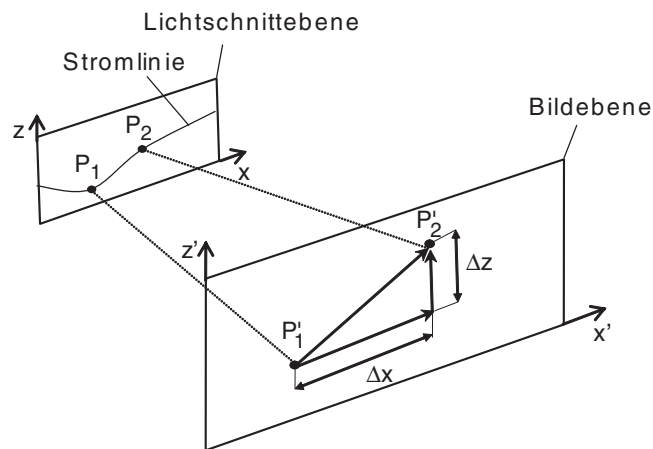


Bild 3.3: Schematische Darstellung des PIV-Messprinzips nach Wagner [2001].

Bilder separat. Der Vorteil der *Multi-Frame*-Technik liegt darin, dass die Richtung eindeutig feststellbar ist.

Als Tracerpartikel kommen verschiedene Materialien (Polystyrol, Aluminium, Öl, ...) zum Einsatz, deren Auswahl sich an dem zu untersuchenden Fluid orientiert. Eine wichtige Größe zur Beurteilung der Genauigkeit der PIV-Messungen ist das Folgevermögen der Partikel. Das Folgevermögen ist hoch, wenn der Quotient aus Partikeldichte und Fluidichte nahe am Idealwert eins ($\rho_{\text{Partikel}}/\rho_{\text{Fluid}} \approx 1$) sowie der Durchmesser möglichst gering sind [Wagner, 2001].

Die Konzentration an Tracerpartikel sollte einerseits so hoch sein, dass ausreichend viel Geschwindigkeitsvektoren bestimmt werden können, andererseits aber so niedrig, dass keine Überlagerungen von Partikel vorkommen.

Zur Geschwindigkeitsbestimmung in dem gesamten erfassten Bildbereich bedarf es der Unterteilung in *interrogation areas* (siehe Bild 3.4). Die Größe dieser *interrogation areas* richtet sich unter anderem nach der Strömungsgeschwindigkeit, dem Pulsabstand zwischen den Belichtungspulsen, der Breite der Lichtschnittebene und der Partikelkonzentration. In jedem dieser Teilbereiche wird der Partikelversatz mit statistischen Methoden⁴⁾ bestimmt. Als Ergebnis steht das Geschwindigkeitsfeld im gesamten Bildbereich zu Verfügung. Liegen mehrere Bildpaare vor, können die Einzelwerte gemittelt werden und bei einem stationären Strömungsvorgang gibt die Standardabweichung Aufschluss über die Qualität der Messung.

4) Bei der *Single-Frame*-Technik kommt die Autokorrelation zum Einsatz, bei der *Multi-Frame*-Technik die Kreuzkorrelation.

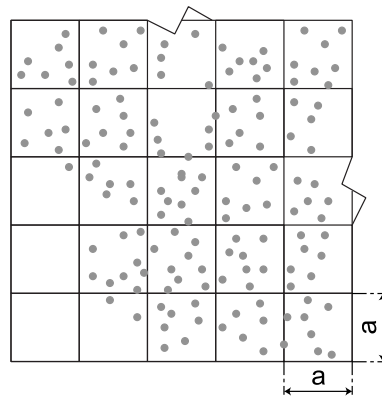


Bild 3.4: Schematische Darstellung einer PIV-Aufnahme mit 5×5 *interrogation area* der Kantenlänge a und Tracerpartikel nach Konle [2005].

3.4 Numerische Strömungsberechnung

3.4.1 Räumliche Diskretisierung

Wie in Abschnitt 2.2 gezeigt wurde, bestehen die mathematischen Gleichungen zur Beschreibung der Transportvorgänge aus Differentialgleichungen. Die allgemeine Transportgleichung für eine Strömungsgröße Φ lautet

$$\frac{\partial \rho \Phi}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i \Phi)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right) + S_\Phi. \quad (3.7)$$

Eine analytische Lösung der Transportgleichungen ist nicht möglich. Deswegen müssen die Gleichungen diskretisiert werden, d. h. die Gleichungen werden an einer endlichen Anzahl diskreter Punkte betrachtet und algebraisch gelöst. In der numerischen Berechnung von Strömungen (\rightarrow *Computational Fluid Dynamics*, CFD) stehen derzeit hauptsächlich die Methode der Finiten Elemente, der Finiten Volumen und der Finiten Differenzen zu Verfügung. Da die eingesetzte Software (Fluent 6.1.22) mit der Methode der Finiten Volumen rechnet, wird diese hier kurz angesprochen. Detaillierte Beschreibungen zu den jeweiligen Methoden und tief reichende Herleitungen sind in der Standardliteratur [Noll, 1993] zu finden.

Bei der Methode der Finiten Volumen wird das Rechengebiet in einzelne, gegenüber dem Rechengebiet kleine Kontrollvolumina V unterteilt. Die Überführung in algebraische Gleichungen bei dieser Methode besteht darin, die Differentialgleichungen, z. B. Gleichung (3.7), über diese Kontrollvolumina zu integrieren. Mit dem Satz von Gauß lässt sich das Integral über das Kontrollvolumen V in ein Integral über die das Kontrollvolumen umgebende Hüllfläche A umwandeln. Bei stationärer Strömung ergibt sich:

$$\int_A \rho \Phi (\vec{v} \cdot d\vec{A}) = \int_A \Gamma_\Phi \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_j} \cdot dA \right) + \int_V S_\Phi dV. \quad (3.8)$$

In dem eigentlichen Diskretisierungsschritt werden die über die Hüllfläche gemittelten Größen ρ , Γ , $\vec{v}(u_x, u_y, u_z)$ und Φ mit den jeweiligen Flächenelementen multipliziert:

$$\sum_i \left[(\rho\Phi)_i \cdot (u_i \cdot A_i) \right] = \sum_i \left[\Gamma_{\Phi,i} \cdot \left(\left(\frac{\partial\phi}{\partial x_j} \right)_i \cdot A_i \right) \right] + \int_V S_{\Phi} dV. \quad (3.9)$$

Mit dem Index i werden die einzelnen Flächenelemente der Hüllfläche durchgezählt. Bei einem Hexaeder in einem kartesischen Koordinatensystem wäre es beispielsweise die Summe der sechs Seiten. Die Komponenten des Geschwindigkeitsvektors u_i sowie die Vektorkomponente der Strömungsgröße $\text{grad}\Phi$ stehen senkrecht auf den Flächenelementen der Hüllfläche. Die nach Gleichung (3.9) angenäherte allgemeine Transportgleichung lässt sich für jede Strömungsgröße numerisch lösen. Dazu stehen verschiedene iterative Lösungsverfahren (Jacobi-Verfahren, Gauß-Seidel-Verfahren, *Successive Over Relaxation*-Verfahren (SOR), ...) zur Verfügung. Diese hier zu beschreiben, würde den Rahmen der Arbeit sprengen. Es sei auf die Standardliteratur verwiesen [Noll, 1993].

3.4.2 Druckkorrektur

Zum Lösen der Transportgleichungen ist es notwendig, ein Geschwindigkeitsfeld zu berechnen, das gleichzeitig den Massenerhaltungs- und Impulserhaltungssatz erfüllt. Sehr weit verbreitet sind die so genannten Druckkorrekturverfahren. Ausgangspunkt des iterativen Verfahrens ist ein geschätztes Druckfeld p^* , mit dem ein Geschwindigkeitsfeld u_i^* berechnet wird, welches den Impulserhaltungssatz erfüllt. Neben den Impulsgleichungen muss aber auch die Massenerhaltungsgleichung mit denselben Geschwindigkeitsfeldern erfüllt werden. Eine Korrektur der Druck- (p') und Geschwindigkeitsfelder (u'_i) zur gleichzeitigen Erfüllung der Transportgleichungen wird vorgenommen, mit dem die Druck- und Geschwindigkeitsfelder (p und u_i) neu berechnet werden:

$$\begin{aligned} p &= p^* + p', \\ u_i &= u_i^* + u'_i. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Wurde die gewünschte Genauigkeit zwischen Impuls- und Massenerhaltungsgleichung dadurch nicht erreicht, wird ein neues Druckfeld p^* vorgegeben und die Prozedur solange wiederholt, bis die gewünschte Konvergenz erzielt ist.

4 Versuchsaufbauten

4.1 Katalysatorprüfstand

Im Rahmen der Arbeit wurde ein Prüfstand zur Charakterisierung von Hydrolysekatalysatoren aufgebaut. Der Katalysatorprüfstand ist in Bild 4.1 dargestellt. Es folgt eine Erläuterung der Hauptkomponenten. In den Unterkapiteln wird detaillierter auf die jeweiligen Experimente zur Bestimmung

- ▷ der Verdampfungsleistung des H-Kat A (Abschnitt 4.1.1),
- ▷ des Konzentrationsprofils auf der Anströmseite des Katalysators (Abschnitt 4.1.2),
- ▷ des Mischungsgrads strukturierter Metallsubstrate (Abschnitt 4.1.2) und
- ▷ des Harnstoffumsatzes als integrale Messgröße (Abschnitt 4.1.3)

eingegangen.

Das Strömungsmedium Luft wird dem Druckluftnetz, in dem es mit einem Kältetrockner der Fa. KAESER KOMPRESSOREN GmbH, Typ TF 171, vorkonditioniert wird, entnommen. Der erreichte Taupunkt beträgt beim nominalen Betriebsdruck des Druckluftnetz von 13 bar 275,15 K. Somit liegt die in der Druckluft enthaltene Wasserkonzentration bei unter 550 ppm. Zwei parallel durchströmte elektrische Luftherhitzer ① erwärmen die eintretende Luft auf bis zu 773 K. Der Durchsatz wird stufenlos bis max. $300 \text{ m}^3/\text{h}^{1)}$ über einen thermischen Massenstromregler der Fa. BRONKHORST HIGH-TECH B.V., Typ F-206, eingestellt. Die Dimensionierung des Prüfstands (Durchsatz, Temperatur und Rohrdurchmesser) wurde für die Simulation des Hydrolyse-Bypasses der V/HRO Konfiguration von der Fa. MAN Nutzfahrzeuge AG ausgelegt. Das MAN-System ist in [Jacob et al. \[2006\]](#) beschrieben. Durch den Hydrolysebypass strömt ein Teilstrom von ungefähr 25% des gesamten Abgasmassenstroms. Die untersuchten Betriebspunkte repräsentieren charakteristische Punkte aus dem Motorkennfeld eines MAN NFZ-Dieselmotors (D2066 LF, 320 kW) und sind in Tabelle 4.2 (Seite 49) aufgeführt. Nach der Zusammenführung der beiden Luftströme aus den Erhitzern ist eine Beruhigungsstrecke ② angeordnet. Weiter stromab befindet sich das Injektorrohr ③. Am Injektorrohr sind diverse axiale Montagepositionen des Injektors möglich, wobei die Injektorachse auf der Katalysatorprüfstandachse mit Ausbreitung in Strömungsrichtung liegt. Das Injektorrohr lässt sich durch ein Mischelement (Deltamischer, DM) ersetzen. Der DM erzeugt zwei gegenläufige, grobskalige

1) Alle Angaben von Volumenströmen beziehen sich, wenn nicht explizit angegeben, auf Normbedingungen, d. h. 273,15 K und $1,293 \text{ kg}/\text{m}^3$.

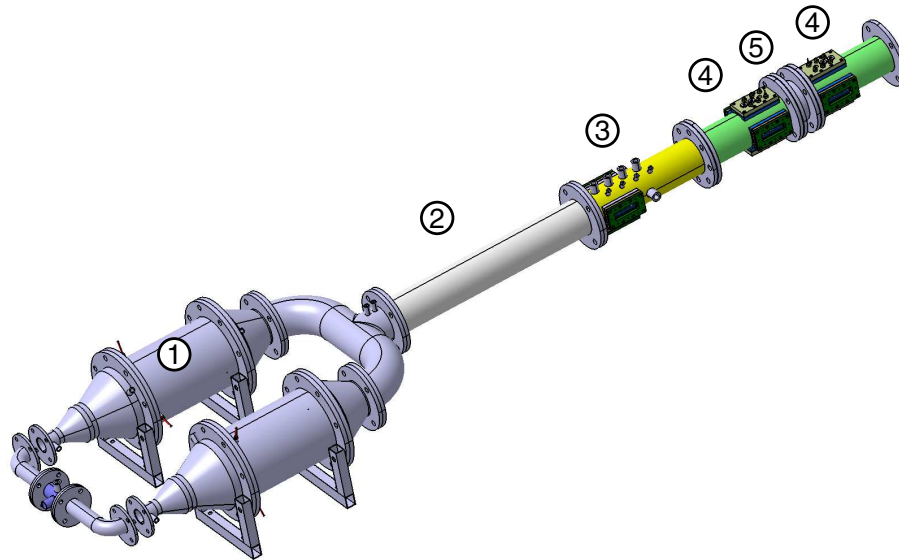


Bild 4.1: CAD-Modell des Katalysatorprüfstands.

Wirbel, die die Homogenisierung des injizierten Mediums fördern. Er wird detailliert in Anhang C beschrieben. Die HWL AdBlue wird mit einer modifizierten Dosiereinheit der Fa. Robert Bosch GmbH, Typ DENOXTRONIC DENOX1 C injiziert. Als Funktion des AdBlue-Massenstroms ergibt sich ein mittlerer Tropfendurchmesser (*mass mean diameter, MMD* oder $d_{0,5}$) von 20 μm bis 35 μm . Der *MMD* besagt, dass 50% der Masse in Partikel kleiner dem angegebenen Durchmesser enthalten sind. Das Mahlverfahren mit Harnstoffpellets als Ausgangsmaterial erreicht eine Güte von $MMD = 150 \mu\text{m}$. Eine Charakterisierung beider Verfahren und weiterer Alternativen sind im Anhang B zu finden. Die Katalysatoraufnahme ⑤ dient zur Fixierung der in Abschnitt 4.2 behandelten strukturierten Metallsubstrate. Vor und hinter der Katalysatoraufnahme befinden sich baugleiche Messzellen ④ mit vier gleichmäßig am Umfang verteilten Anschlüssen. An jedem dieser Anschlüsse werden entweder Beobachtungsfenster oder Messflansche appliziert. Letztere können wiederum Thermoelemente Typ K, Druckaufnehmer und die radiale Traversierungssonde für das FT-IR-Spektrometer aufnehmen. Insgesamt sind elf Thermoelemente Typ K jeweils mit der Messspitze auf der Rohrachse positioniert, um alle relevanten Temperaturen aufzuzeichnen. Der AdBlue- bzw. Harnstoffmassenstrom wird gravimetrisch (Fa.

Tabelle 4.1: Übersicht der eingesetzten Messdatenerfassung.

Bezeichnung	Spezifizierung	Mess-/Ausgabegröße
FP-200	Fieldpoint Netzwerkmodul	–
FP-AI-100	8-Kanal 12-bit Analogeingang-Modul	Spannung U, Strom I
FP-AO-210	8-Kanal 12-bit Analogausgang-Modul	U
FP-TC-120	8-Kanal 16-bit Thermoelemente-Modul	Typ: B, E, J, K, N, R, S, T
NI 6036E	8-Kanal 16-bit bis 200 kHz	2 Kanäle U_{Aus} 6 Kanäle U_{Ein}
NI PCI-CAN	CAN Bus interface	Ansteuerung Denoxtronic

Sartorius AG, Typ CW1P1-6DC-1) bestimmt, der Druckverlust der jeweiligen Substrate mit einem Differenzdrucksensor der Fa. Sensortechnics GmbH, Typ HCXM100D6V. Die Gaszusammensetzung der bei der Thermo- bzw. Hydrolyse entstehenden Gase NH_3 , CO_2 und H_2CO wird mit einem FT-IR-Spektrometer der Fa. Thermo ELECTRON CORPORATION, Typ NEXUS 470, gemessen.

Bis auf das hochfrequente LIF-Signal und die Denoxtronic werden alle Messdaten und die Ansteuerung der Anlagenkomponenten mit einer Messdatenerfassung der Fa. National Instruments Corporation, Typ FieldPoint, aufgezeichnet und angesteuert. Eine Übersicht der verwendeten Messdatenerfassung ist Tabelle 4.1 zu entnehmen. Die Anlagensteuerung und Messdatenerfassung wurde in LabVIEW 6.1 programmiert.

4.1.1 Verdampfungsleistung

Ein LIF-Verfahren mit Uranin als Farbstoff wird zur Bestimmung der Verdampfungsleistung von strukturierten Metallsubstraten (mit und ohne *coating*) eingesetzt. Der in Bild 4.1 dargestellte Anlagenaufbau wird dahingehend modifiziert, dass die hinter der Katalysatoraufnahme ⑤ befindliche Messzelle ④ durch einen Zylinder aus Borosilikatglas ersetzt wird. Der über entsprechende Linsen in einer Dimension auf ca. 30 mm aufgeweitete Laserstrahl eines Argonionen-Lasers (Fa. Spectra-Physics GmbH, Typ 2020) wird vertikal und parallel zur Strömungsrichtung mittig durch den Glaszylinder geleitet (vgl. Bild 4.2). Mit Uranin versehenes Wasser wird 325 mm vor dem Messobjekt fein dispergiert dem Luftstrom dotiert. Tritt ein mit Uranin versehener Wassertropfen in den Lichtschnitt, wird dieser zur Fluoreszenz angeregt. Die emittierte Fluoreszenzstrahlung (512 nm) wird mit einem *Photo-Multiplier Tube* (PMT) der Fa. Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH, Typ 5784-03, 185 nm bis 650 nm, gemessen und in ein der Fluoreszenzstrahlung proportionales Spannungssignal von 0 V bis 3,5 V umgewandelt. Der PMT ist senkrecht zur

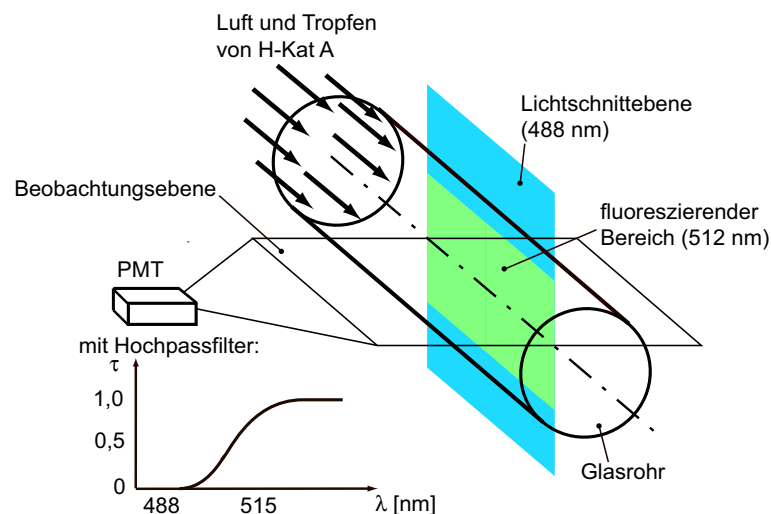


Bild 4.2: LIF-Messaufbau zur Bestimmung der Katalysator-Verdampfungsleistung.

Lichtschnittebene angeordnet. Zur Unterdrückung von Streulicht des Lasers (488 nm) wurde ein Hochpassfilter verwendet (Fa. SCHOTT AG, Typ OG515, Transmissionskurve siehe Anhang D.2, Bild D.6).

Alle Versuche wurden mit einer wässrigen Uraninlösung bei einer Konzentration von 14,4 mg/L durchgeführt. Die Betriebspunkte sind aus Tabelle 4.2 ersichtlich. Die darin angegebenen Temperaturen beziehen sich auf eine Messstelle vor dem Injektor. Die Uranin-Wasser-Beladung der Luft wurde für alle Messpunkte auf 20,7 g/m³ eingestellt. Von AdBlue als Trägerfluid für Uranin wurde abgesehen. Die bei der Thermolyse entstehende HNCO in Verbindung mit unverbrauchtem Harnstoff würde zu massiven Ablagerungen (siehe Kapitel 2.1) in stromab gelegenen Anlagenkomponenten führen. Bei der Bestimmung der Tropfenverdampfung in (un-) beschichteten Metallsubstraten als Funktion der Zelligkeit und des Volumens ist die Substitution des Reduktionsmittels AdBlue durch Wasser (mit Uranin) trotz unterschiedlicher Stoffwerte praktikabel. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf AdBlue wird in Abschnitt 6.1.3 diskutiert.

4.1.2 Radiale Dispersion

Traversierungsmessungen werden durchgeführt, um (1) die radiale Dispersion des Reduktionsmittels stromauf des Katalysators sowie (2) den Stofftransport zwischen benachbarten Kanälen strukturierter Metallsubstrate bestimmen zu können. Der Homogenisierung des Reduktionsmittels mit der Luftströmung vor dem Katalysator kommt deswegen besondere Bedeutung zu, da bei einer ungleichförmigen Beaufschlagung des Katalysators nicht dessen gesamtes Volumen am Umsatz beteiligt ist.

Tabelle 4.2: Versuchsmatrix. Betriebspunkte der verschiedenen Messverfahren. Bulk-, LIF- und Traversierungsmessungen. Die Betriebspunkte der CFD-Berechnungen sind auch tabelliert. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf eine Messstelle vor dem Injektor. Bei Einsatz von AdBlue stellt sich aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie von Wasser eine höhere Temperaturabsenkung bis zum Eintritt in den Katalysator ein als bei Pellets.

	523 K	563 K	598 K	723 K
100 m ³ /h	B, T	–	B, C	–
150 m ³ /h	B, C, L, T	L	B, L	–
200 m ³ /h	B, L	L	B, C, L, T	–
300 m ³ /h	–	L	B, L	B, C, L, T

Das Konzentrationsprofil am Ende der Aufbereitungsstrecke wird durch den Einsatz einer Katalysatorkombination mit planparallelen Kanälen ohne internen Stoffaustausch benachbarter Kanäle (2×ST/ST, Beschreibung in Abschnitt 4.2), die als Patternator dient, ermittelt. Der Zustand am Einlass wird dadurch „eingefroren“ und zum Auslass transportiert.²⁾ Gasphasenreaktionen im Katalysatorkanal (Gleichung (1.4) und Gleichung (1.5)) sowie die Hydrolyse als Oberflächenreaktion (Gleichung (1.5)) finden zwar statt, die Massenerhaltung in jedem Kanal ist aber gegeben. Die Summe der Thermo- und Hydrolyseprodukte am Auslass entspricht aus den zuvor genannten Gründen der Summe am Einlass. An der Austrittsfläche des Substrats bestimmt eine auf der vertikalen Symmetrieachse der Anlage traversierbare Sonde die lokale Konzentration der Thermo- und Hydrolyseprodukte NH₃ und HNCO. Die Absaugsonde wird an der Messzelle ④ (vgl. Bild 4.1) angebracht. Deren Öffnung ist parallel zum Austrittsquerschnitt des Substrats 2 mm stromab angeordnet. Ein Schrittmotor in Kombination mit einer Linearführung ermöglicht die rechnergesteuerte Traversierung von einem vorgegebenen Startpunkt mit frei wählbarer Schrittweite. Die mit dem FT-IR-Spektrometer gemessenen Spektren wurden an jeder Messposition über 70 s gemittelt. Die Gasprobe wird kontinuierlich bei einem Volumenstrom zwischen 2 L/min und 2,5 L/min abgesaugt und im FT-IR-Spektrometer analysiert. Die Betriebspunkte sind aus Tabelle 4.2 ersichtlich.

Strukturierte Metallsubstrate dienen dazu, evtl. vorhandene Inhomogenitäten während der Durchströmung zu kompensieren. Ein Tracergas (CO₂) markiert die Hauptströmung und zeigt den Stoffaustausch zwischen benachbarten Kanälen auf. Das Tracergas wird 1 mm vor dem Substrat auf der Rohrachse in einem Kanal zugegeben. Das radiale Konzentrationsprofil am Austritt lässt Rückschlüsse auf das Homogenisierungsvermögen des untersuchten Substrats zu. Die Gaszusammensetzung wird in gleicher Weise wie im vorigen Absatz beschrieben bestimmt.

2) H-Kat A: $l = 74,5$ mm, $d = 96$ mm und 50 cpsi. H-Kat B: $l = 150$ mm, $d = 100$ mm und 200 cpsi

4.1.3 Harnstoffumsatz

Bulkmessungen werden durchgeführt, um den Harnstoffumsatz als integrale Messgröße des Injektorkonzepts oder der Substratgeometrie zu beurteilen. Dazu wurden zwei Wirkungsgrade definiert:

$$\eta_{HZ} = 0,5 \cdot \frac{X(\text{NH}_3) + X(\text{HNCO})}{X((\text{NH}_2)_2\text{CO})}, \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \eta_{HYD} &= \left(\frac{X(\text{NH}_3)}{X(\text{NH}_3) + X(\text{HNCO})} - 0,5 \right) \cdot 2 \\ &= \frac{X(\text{CO}_2)}{X(\text{CO}_2) + X(\text{HNCO})}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Der Harnstoffzersetzungsgrad (HZG) nach Gleichung (4.1) gibt Aufschluss darüber, wie viel des eingebrachten Harnstoffs in die Gasphase, d. h. seine gasförmigen Zersetzungsprodukte NH_3 und HNCO , gebracht worden ist. Er kann Werte von null bis eins annehmen. Daraus lässt sich ableiten, ob Ablagerungen entstanden sind, oder ob Harnstoff den Katalysator passiert hat. Bei einem Wert von eins ist der gesamte Harnstoff in seine gasförmigen Zersetzungsprodukte überführt worden. Anhand des Hydrolysewirkungsgrads (HWG) nach Gleichung (4.2) lässt sich die Vollständigkeit der Hydrolysereaktion beurteilen. Der Hydrolysewirkungsgrad kann definitionsgemäß Werte zwischen null und eins annehmen. Bei einem Wert von eins ist die bei der Thermolyse entstandene HNCO vollständig hydrolysiert worden. Beide Wirkungsgrade sollten in Bezug zueinander betrachtet werden. Bei strahlenförmiger Beaufschlagung kann der HWG durchaus maximal werden, wohingegen der HZG in diesem Fall einen Wert deutlich kleiner eins annehmen würde. Durch die lokale Überbeaufschlagung des Katalysators wird dem Harnstoff vom Abgas nicht mehr ausreichend Wärme für die Thermolyse zugeführt. Die geringen Mengen entstandener HNCO reagieren an der katalytisch beschichteten Substratoberfläche. Teile des Harnstoffs verlassen den Katalysator in flüssiger Form oder bilden Ablagerungsprodukte.

Als Maß für die Katalysatorbelastung dient die Raumgeschwindigkeit (RG_0):

$$RG_0 = \frac{\dot{V}}{V_R}. \quad (4.3)$$

Darin ist der Volumenstrom \dot{V} bezogen auf Normbedingungen einzusetzen. Die Geometrie des Katalysators wird durch das Materialvolumen V_M , das Freivolumen V_F und das Reaktorvolumen V_R beschrieben ($V_R = V_M + V_F$).

Die Anlagenkonfiguration zur Durchführung dieser Versuche ist mit der Darstellung in Bild 4.1 identisch. Unmittelbar hinter dem Katalysatoraustritt wird anstelle der Messzelle ④ (vgl. Bild 4.1) ein Mischelement der Fa. Sulzer Chemtech AG, Typ SMV, eingesetzt. Mögliche, aus dem Katalysator austretende Inhomogenitäten, welche die Messergebnisse

verfälschen würden, werden im Mischelement ausgeglichen. 20 mm stromab des Mischelements befindet sich die auf der Rohrachse angebrachte Absaugsonde. Diese wird radial über eine Klemmringverschraubung in die Anlage eingeführt und ist 90° in Strömungsrichtung gebogen, sodass die Sondenachse auf der Rohrachse liegt. Das Rohrende wurde mit einem Deckel verschlossen. An dessen Umfang befinden sich vier gleichmäßig verteilte Bohrungen (\varnothing 1,5 mm) zur repräsentativen Probenentnahme. Die Gasprobe wird kontinuierlich bei einem Volumenstrom zwischen 2 L/min und 2,5 L/min abgesaugt und im FT-IR-Spektrometer analysiert. Die Betriebspunkte sind aus Tabelle 4.2 ersichtlich. Auch hier beziehen sich die Temperaturangaben auf eine Messstelle vor dem Injektor für AdBlue bzw. gemahlenes Harnstoffpulver.

4.2 Kanäle mit Turbulenzpromotoren

Seit Einführung des Katalysators im Automobilbau hat sich auf dem Gebiet der Substrate die Zelldichte durch innovative Fertigungsverfahren und Werkstoffe sukzessive erhöht. Das nachfolgende Zitat zeigt die Entwicklung auf.

„Die Technologie der Träger ist entscheidend verbessert worden. 1974 wiesen keramische Träger im Querschnitt eine Dichte von 200 cpsi (200 Zellen pro Quadratzoll, entsprechend 31 Zellen/cm²) bei einer Wandstärke von 12 mil (0,012 Zoll, entsprechend 0,305 mm) auf. Ende der 70er Jahre nahm die Zelldichte auf 300 bis 400 cpsi zu, und die Wandstärke wurde um 50% auf 6 mil reduziert. Heute sind Träger mit 400, 600 sowie 900 und sogar 1200 cpsi erhältlich, und die Wandstärken erreichen 2 mil – gerade mal 0,05 mm. Seit den späten 70er Jahren sind Träger mit ultradünnen Folien aus korrosionsfesten Stählen entwickelt worden, die anfangs eine Stärke von nur 0,05 mm aufwiesen und eine höhere Zelldichte ermöglichen. Jetzt kann auch ein komplexer mechanischer Aufbau realisiert werden; Träger mit Dichten von 800 und 1000 cpsi stehen mit Wandstärken von nur noch 0,025 mm zur Verfügung.“[AECC, 2006].

In diesem Rückblick auf die letzten 30 Jahre Substratentwicklung wird ein komplexer mechanischer Aufbau bei Metallsubstraten angesprochen. Strukturierte Metallsubstrate haben zwei Vorteile. Sie können den

- ▷ Stoffaustausch benachbarter Kanäle und die
- ▷ Erhöhung des Stofftransports von der Kanalmitte an die Substratoberfläche

sicherstellen, was konventionelle keramische Substrate nicht erfüllen können. Gerade beim Einsatz von zusätzlichen Betriebsstoffen wie AdBlue, die in einem Katalysator reagieren, ist eine homogene Verteilung des Zusatzstoffs über den Katalysatorquerschnitt in gewissen Arbeitsbereichen des Motors nicht gewährleistet (→ „Regenschirm-Effekt“). Bei Betriebspunkten mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Abgases wird das AdBlue-Spray zusammengedrückt. Niedrige Strömungsgeschwindigkeiten beeinflussen die Sprayausbreitung weniger, eine höhere radiale Eindringtiefe des Sprays ist gegeben, u. U. kommt es

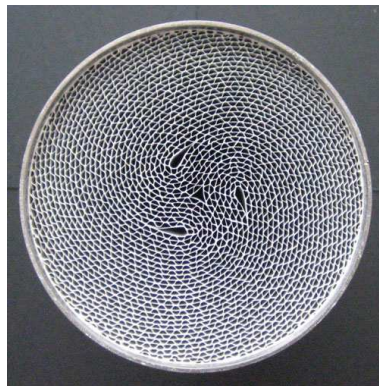


Bild 4.3: Gewickeltes Metallsubstrat in Hüllrohr (mit *coating*).

dadurch zum Wandkontakt mit der Rohrwand stromauf des Katalysators. Die Folge ist in beiden Fällen eine suboptimale Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Substratoberfläche. Neue Ansätze gehen dahin, einen Stoffaustausch benachbarter Kanäle zu ermöglichen und somit während der Durchströmung eine bessere Verteilung zu erreichen.

Die Katalysatorentwicklung geht tendenziell zu höheren Zelldichten, da damit eine Oberflächenvergrößerung verbunden ist, die sich positiv in Form einer Umsatzsteigerung der Reaktionen äußern kann. Das Problem bei hohen Zelldichten ist, dass sich bereits nach einer kurzen Einlaufstrecke von wenigen hydraulischen Durchmessern d_{hyd} , die eine Funktion der Re -Zahl ist (vgl. 2.2), ein voll ausgebildetes laminares Strömungs-, respektive Konzentrationsprofil in der Kanalströmung eingestellt hat. Kanalströmungen in den hier untersuchten Substraten mit 200 cpsi zeichnen sich durch niedrige Re -Zahlen < 800 aus [Steinbach et al., 2006]. Der Stofftransport findet fast ausschließlich diffusiv statt. Der konvektive Anteil ist vernachlässigbar gering. Schnelle chemische Reaktionen wie die Hydrolyse der HNCO nach Gleichung (1.5) sind dadurch maßgeblich limitiert (vgl. Abschnitt 2.2.3). Deswegen geht die Entwicklung dahin, Turbulenzpromotoren in die Kanäle zu implementieren. Diese haben die Aufgabe, das laminaire Strömungsprofil in regelmäßigen Abständen zu stören und so zu einer Erhöhung des konvektiven Stofftransports beizutragen.

Ein wichtiger Aspekt bei der Substratentwicklung ist der Druckverlust. Dieser sollte so gering wie möglich ausfallen, da der Druckverlust direkte Auswirkung auf den spezifischen Brennstoffverbrauch b_e hat. Gerade bei NFZ ist das ein sehr wichtiges Kriterium. Vier strukturierte Turbulenzpromotoren, alle von der Fa. Emitec Gesellschaft für Emissionstechnologie mbH, mit und ohne internen Stoffaustausch werden im Folgenden vorgestellt. Allen Substraten ist gemein, dass sie aus so genannten Well- und Glattlagen gefertigt werden. Diese sind alternierend angeordnet und werden mit einer speziellen Wickeltechnik, die hier nicht näher erläutert wird, in einem Mantelrohr angeordnet (vgl. Bild 4.3) und miteinander verschweißt [Schaper et al., 2002]. Die Welllage hat einen sinusförmigen Querschnitt. Deren Form ist über zwei charakteristische Längen, (1) Pitch p (\rightarrow Wellenlänge) und (2) Wellhöhe w_h (\rightarrow doppelte Amplitude), festgelegt. Das Verhältnis p/w_h wurde

Tabelle 4.3: Geometrische Angaben zu den vier strukturierten und dem Standardsubstrat (ST/ST). Geometrische Oberfläche, Porosität und hydraulischer Durchmesser. Alle in dieser Arbeit verwendeten Substrate vom Typ B (\rightarrow Hydrolyse) haben einen Matrixdurchmesser von 100 mm und eine Länge von 150 mm bei einer Zelligkeit von 200 cpsi.

	GSA [m ² /L]	ε [%]	d_{hyd} [mm]	δ_{Folie} [μ m]
ST/ST	2,6	92,5	1,43	50
TS/ST	2,6	92,5	1,43	50
PE/PE	1,7	92,5	1,43	50
LS/PE	2,2	92,5	1,43	50
MX/PE	2,2	90,5	1,41	65

von [Presti et al. \[2002\]](#) hinsichtlich Stofftransport und Druckverlust optimiert. Das Ausgangsmaterial zur Herstellung ist ein mit Yttrium und Hafnium legierter aluminiumhaltiger ferritischer Chromstahl mit guter Hochtemperaturbeständigkeit. Die Materialstärke der Folien aller Substrate, bis auf MX/PE (65 μ m), beträgt 50 μ m. In [Tabelle 4.3](#) sind die geometrischen Parameter der verschiedenen Substrate zusammengefasst.

4.2.1 ST/ST

Die Nomenklatur der Substrate orientiert sich an der Art der Well- und Glattlage. Das erste Buchstabenpaar definiert die Welllage, das zweite die Glattlage. Demnach besteht ein ST/ST-Substrat sowohl in der Well- als auch in der Glattlage aus der Standardform ohne Modifikationen. Die schematische Darstellung eines ST/ST-Kanals ist in [Bild 4.4](#) zu sehen. Darin sollen die roten Pfeile das Geschwindigkeitsprofil mit turbulentem Einlauf und die Laminarisierung der Kanalströmung nach kurzer Lauflänge darstellen. Die gelb/grüne

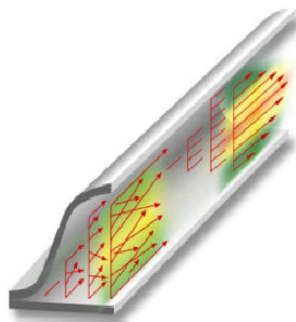


Bild 4.4: Schematische Darstellung eines ST/ST-Kanals [Fa. Emitec Gesellschaft für Emissionstechnologie mbH].

Fläche repräsentiert die Konzentration der Edukte, wobei gelb für eine hohe Konzentration steht.

4.2.2 TS/ST

Die Transversalstruktur-Welllage (TS) weist in regelmäßigen Abständen sinusförmige Ausbuchtungen auf, welche das laminare Strömungsprofil stören sollen. Die Ausbuchtungen sind orthogonal zur Hauptströmungsrichtung angeordnet (vgl. Bild 4.5(a)) und haben abwechselnd positive und negative Orientierung. Jede zweite Ausbuchtung ragt aus dem betreffenden Kanal heraus. In Bild 4.5(a) ist nur die erste, in den Kanal hereinragende dargestellt. Ähnlich wie beim Einlauf in den Kanal soll dadurch ein neuer „Einlauf“ geschaffen werden. Der positive Effekt der äquidistanten TS-Ausbuchtungen, ein Ablösen der Strömung an jeder TS-Struktur, wurde von Brück et al. [1995] bei Modellversuchen gefunden.

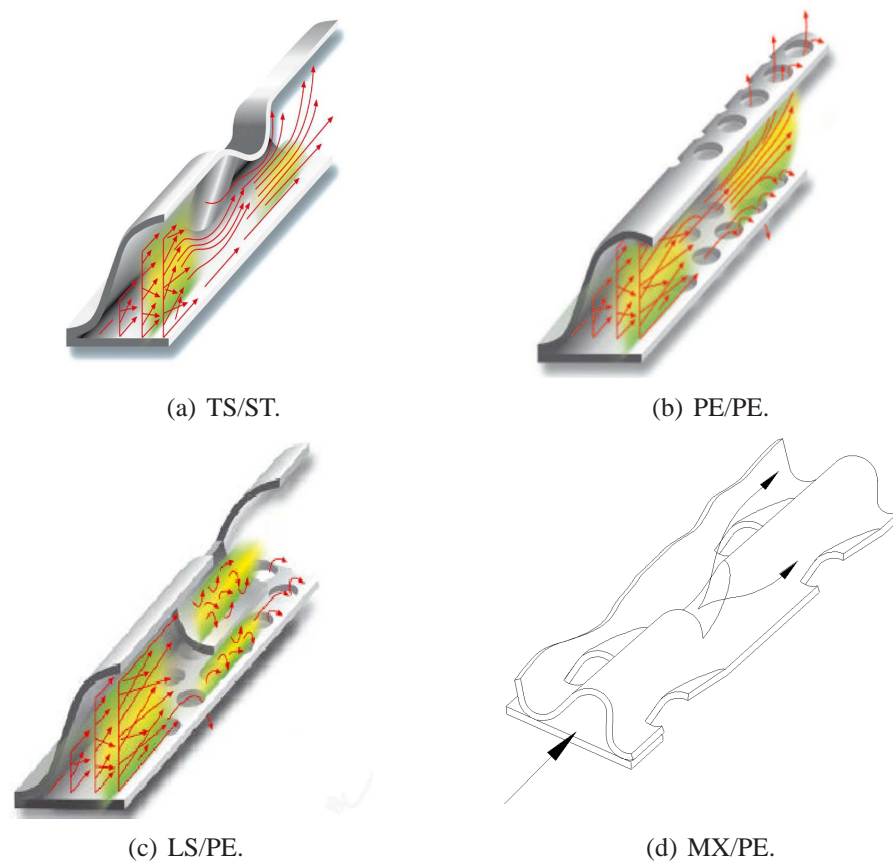


Bild 4.5: Übersicht der eingesetzten strukturierten Metallsubstrate [Fa. Emitec Gesellschaft für Emissionstechnologie mbH].

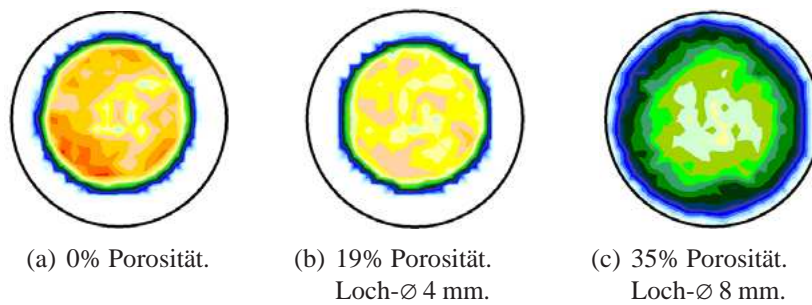


Bild 4.6: Interner Stoffaustausch in einem PE/PE-Substrat nach [Bollig et al. \[2004\]](#). Rot bedeutet eine hohe Strömungsgeschwindigkeit, blau eine niedrige.

4.2.3 PE/PE

Well- und Glattlage sind beide, wie in [Bild 4.5\(b\)](#) zu sehen, gelocht. Dieses Lochmuster wird als perforiertes Element (PE) bezeichnet. Es handelt sich dabei um ein regelmäßiges Lochmuster, dessen Longitudinalachse parallel zur Kanalachse verläuft. Jede zweite Lochreihe in Transversalrichtung ist in Longitudinalrichtung verschoben, mittig zwischen zwei aufeinander folgenden Löchern so angeordnet, dass alle Löcher gleich weit voneinander entfernt sind. Die Dimensionen der PE-Löcher in [Bild 4.5\(b\)](#) sind nicht maßstäblich. Der Durchmesser eines PE-Lochs ist bei einem 200 cpsi Substrat größer als die Kanalbreite. Dadurch, dass Well- und Glattlage das gleiche Lochmuster haben, ist ein Stoffaustausch mit benachbarten Kanälen an den gelochten Stellen möglich. [Bollig et al. \[2004\]](#) untersuchten den Stoffaustausch in PE/PE-Substraten mit einem Matrixdurchmesser von 95 mm. Sie versperrten einen Teil der Eintrittsstirnfläche mit einem 15 mm breiten Ring, sodass nur eine Fläche mit einem Durchmesser von 65 mm am Eintritt durchströmt wird. Die gemessene Geschwindigkeitsverteilung am Austritt ist in [Bild 4.6](#) dargestellt und lässt Rückschlüsse auf den internen Stoffaustausch benachbarter Kanäle zu. Während in [Bild 4.6\(a\)](#) der durchströmte Querschnitt am Austritt dem freien Querschnitt am Einlass entspricht, sieht man in [Bild 4.6\(c\)](#) eine durchströmte Fläche die sich dem Matrixdurchmesser deutlich angenähert hat. Mit größer werdendem Lochdurchmesser der PE-Löcher zeigt sich eine bessere Homogenisierung der am Eingang eingeschnürten Strömung. Neben der radialen Dispersion ergibt sich zusätzlich ein niedrigerer Druckverlust und somit auch ein geringerer spezifischer Brennstoffverbrauch b_e , im Vergleich mit einem Standardsubstrat gleicher Zelligkeit. Der Grund des geringeren Druckverlusts bei höherer Porosität wird in [Abschnitt 7.3](#) dargelegt.

4.2.4 LS/PE

Die Glattlage ist gleicher Art wie bei dem PE/PE-Substrat. Die Welllage weist mehrere Longitudinalstruktur-Gegenwellungen (LS) in gleichmäßigen Abständen auf, deren

Anzahl von Substratlänge und Zelligkeit abhängt. Ausgehend vom Wellenberg oder -tal wird die Standard-Welllage an zwei Stellen, und zwar senkrecht zu einer gedachten Verbindungslinie benachbarter Extrema über die gesamte Kanalbreite, aber nicht über die volle Wellhöhe geschlitzt. Der Abstand der beiden Schlitze skaliert mit der Zelligkeit. Innerhalb der Schnittlinien liegendes Material wird in den Kanal gedrückt, sodass sich eine LS-Struktur entgegengesetzter Wellrichtung im Kanal ergibt (Bild 4.5(c)). Dadurch entsteht von der Stirnseite her betrachtet der Eindruck einer höheren Zelligkeit. Über die Einschnitttiefe lässt sich das Pitch-Wellhöhen-Verhältnis der LS-Struktur festlegen. Die LS-Strukturen jedes zweiten Kanals sind in Longitudinalrichtung mittig zwischen den LS-Strukturen der benachbarten Kanäle angeordnet. In Kombination mit der PE-Glattlage ergibt sich ein nicht deckungsgleiches Muster. An den Positionen, wo ein PE-Loch der Glattlage eine LS-Struktur freigibt, ist ein Stoffaustausch mit den benachbarten Zellen links, rechts und oben bzw. unten möglich. Das Gleiche gilt für eine teilweise Verdeckung. Ist eine LS-Struktur jedoch vollständig von der Glattlage bedeckt, ist ein Stoffaustausch nur mit dem benachbarten linken und rechten Kanal möglich. Die in den Kanal hineinragende LS-Struktur führt zu einer Störung des laminaren Strömungsprofils. Der Stofftransport an die mit Katalysator beschichtete Substratwand wird dadurch erhöht. Der damit verbundene positive Effekt auf die Verringerung der Kohlenwasserstoffe bei der Verwendung als DOC im Vergleich zu keramischen Substraten wurde von [Dawson und Kramer \[2006\]](#) untersucht und bestätigt.

4.2.5 MX/PE

Auch hier ist die Glattlage wieder gleicher Art wie bei dem PE/PE-Substrat. Die Mischstruktur (MX) ähnelt dieser der LS, jedoch wird bei ihr die Standard-Welllage nur an einer Stelle eingeschnitten. Stromab der Schnittlinie wird der Kanal auf einer Länge, die mit der Zelligkeit skaliert, eingedrückt, sodass in Strömungsrichtung betrachtet die Form einer konvergierenden MX-Struktur entgegengesetzter Wellrichtung entsteht (Bild 4.5(d)). Durch die Schnitttiefe lässt sich die Größe der MX-Struktur festlegen. Die MX-Strukturen jedes zweiten Kanals sind in Longitudinalrichtung mittig zwischen den MX-Strukturen der benachbarten Kanäle angeordnet. In Kombination mit der PE-Glattlage ergibt sich ein nicht deckungsgleiches Muster. An den Positionen, wo ein PE-Loch der Glattlage eine MX-Struktur freigibt, ist ein Stoffaustausch mit den benachbarten Zellen links, rechts und oben bzw. unten möglich. Das Gleiche gilt für eine teilweise Verdeckung. Ist eine MX-Struktur jedoch vollständig von der Glattlage bedeckt, ist ein Stoffaustausch nur mit dem benachbarten linken und rechten Kanal möglich. Der in eine MX-Struktur eintretende Strömungsanteil eines jeden Kanals wird vollständig umgelenkt. Veröffentlichungen zum internen Stoffaustausch oder zur Stofftransporterhöhung als Einfluss der MX-Struktur sind dem Autor nicht bekannt.

4.2.6 Anordnung im Substrat

Wie bereits erwähnt, werden die Well- und Glattlagen alternierend angeordnet, gewickelt und abschließend untereinander und mit dem Mantelrohr verschweißt. Um sich die Anordnung untereinander besser vorstellen zu können, folgt eine Auflistung der möglichen Positionen.

Glattlage:

- ▷ Die Transversalanordnungen der PE-Löcher ist äquidistant und
- ▷ die Longitudinalanordnung der PE-Löcher aufgrund des gleichmäßigen Lochmusters der Glattlage ebenso.
- ▷ Die Transversalanordnung über und unter der Welllage ist aufgrund des Wickelprozesses **vollkommen beliebig**.
- ▷ Die Longitudinalanordnung über und unter der Welllage ist gleich.

Welllage (WL):

- ▷ Die Transversalanordnungen der Strukturen oder Löcher (bei PE-WL) ist Äquidistant und
- ▷ die Longitudinalanordnung der Strukturen oder Löcher (bei PE-WL) ebenso.
- ▷ Die Transversalanordnung über und unter der Glattlage ist aufgrund des Wickelprozesses **vollkommen beliebig**.
- ▷ Die Longitudinalanordnung über und unter der Glattlage ist gleich.

4.3 Tropfenaufprall

Zusätzlich wurde ein Versuchsstand aufgebaut, mit dem die Leidenfrosttemperatur bei Tropfenaufprall auf beheizte Oberflächen bestimmt werden kann. Als Lichtquelle für das eingesetzte Schattenverfahren wurde der in Abschnitt 4.1.1 beschriebene Laser ① verwendet. Der Aufbau ist in Bild 4.7 zu sehen.

Die kontinuierlich emittierte Laserstrahlung wird über einen akusto-optischen Modulator ②, AOM (Fa. NEOS TECHNOLOGIES INC., Typ 35085-3), in eine gepulste Strahlung mit einer Pulsdauer von 13 μs moduliert. Dabei wird der Pulsbeginn von der Hochgeschwindigkeitskamera (Fa. EASTMAN KODAK COMPANY, Typ Ektapro 4540) gesteuert. Die Verschaltung von Kamera und AOM mit einem Pulsgenerator der Fa. Stanford Research Systems, Typ DG535, ist derart ausgeführt, dass während jeder Aufnahme der Kamera ein Puls erzeugt wird. Die Unterbrechung des Laserstrahls in kurze Pulse ist notwendig, um die hochdynamischen Vorgänge beim Tropfenaufprall „einzufrieren“. Der modulierte Laserstrahl wird anschließend aufgeweitet ③ und die Hochgeschwindigkeitskamera ④ nimmt die Schattenbilder vom Aufprallvorgang auf. Zum Generieren der

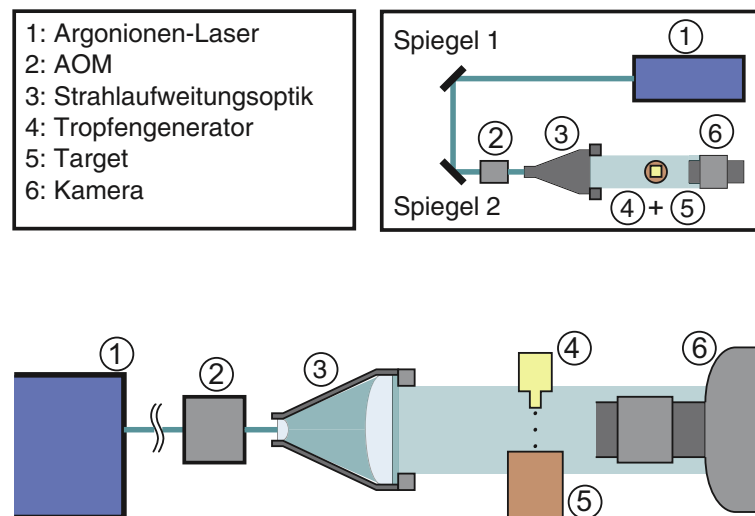


Bild 4.7: Messaufbau zur Bestimmung der Leidenfrosttemperatur beim Tropfenaufprall auf beheizte Metalloberflächen.

Tropfen wurde ein Einzeltropfengenerator ④ der Fa. microdrop Technologies GmbH, Typ MD-K-130, eingesetzt. Dieser erzeugt eine monodisperse Tropfenkette mit einem Tropfendurchmesser von $80\ \mu\text{m}$ bei einer Düsenaustrittsgeschwindigkeit von $3,8\ \text{m/s}$. Der Tropfengenerator wird wahlweise mit Wasser oder AdBlue betrieben.

In Bild 4.8 ist die Konstruktion des Aufprallversuchsstands ohne Laseraufbau zu sehen. Bei der Konstruktion wurde besonderes Interesse auf einen großen Freiheitsgrad bei der Positionierung von Target ⑤ und Tropfengenerator gelegt. Wruck [1998] zeigt in seiner Arbeit z. B., dass ein $100\ \mu\text{m}$ -Tropfen, der mit einer Anfangsgeschwindigkeit von $2,2\ \text{m/s}$ $40\ \text{mm}$ oberhalb eines Targets mit einer Temperatur von $600\ \text{K}$ senkrecht auf dieses emittiert wird, die Targetoberfläche nicht erreicht. Die konvektive Aufwärtsströmung bremst den Tropfen ab und bewirkt sogar ein Zurückströmen, bis der Tropfen vollständig verdampft ist. Aus diesem Grund ist der Messaufbau auf Kegelrollenlagern 360° um die Lichtachse schwenkbar. Target und Tropfengenerator sind zusätzlich unabhängig voneinander auf Mikropositioniereinheiten um die Longitudinalachse drehbar. Weitere Positioniereinheiten für die Translation und eine Nickbewegung um die laterale Achse sind am Tropfengenerator vorhanden. Die Grobpositionierung erfolgt über den aus Aluminiumprofilen bestehenden Trägerrahmen. Die Positioniereinheiten sind erforderlich, um die nötige Justagegenauigkeit zu erreichen und den Tropfenaufprallvorgang in dem sehr kleinen Sichtfeld der Kamera (Kantenlänge des Bildausschnitts ca. $0,35\ \text{mm}$) darstellen zu können.

Als Targets werden Metallkörper aus Edelstahl (1.4305), die über einen beheizbaren Kupferblock temperiert werden, eingesetzt. Ein Vollschnitt durch Heizkörper und Target ist in Bild 4.9 dargestellt. Die Targettemperatur wird über ein Thermoelement Typ K im Target mit einem Temperaturregler der Fa. ESK-Electronic GmbH, Typ RD3545, geregelt. Das

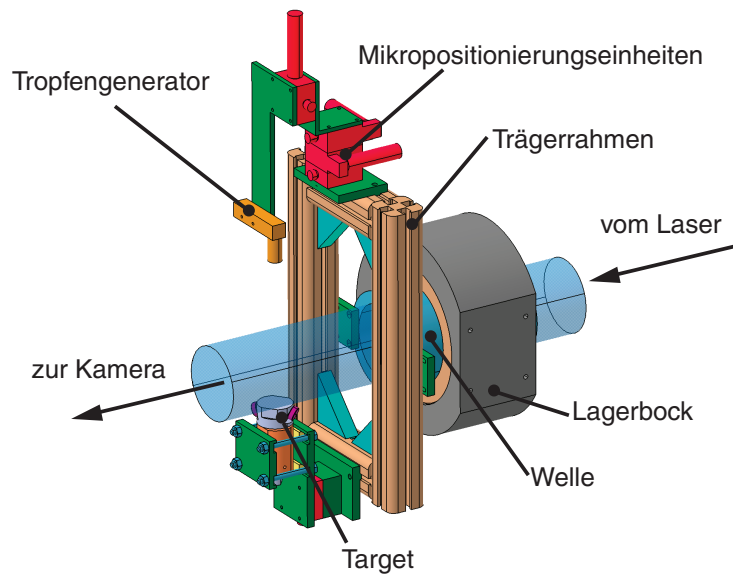


Bild 4.8: 3-D-Messaufbau zur Bestimmung der Leidenfrosttemperatur beim Tropfenaufprall auf beheizte Metalloberflächen.

andere Thermoelement dient zur Überwachung der Temperatur. Die Bohrungen der beiden Thermoelemente sind 2 mm orthogonal zur Rotationsachse des Targets versetzt zueinander angeordnet, sodass die Messspitzen 0,6 mm unterhalb der Targetoberfläche positioniert sind, um die Oberflächentemperatur zu erfassen.

Um den Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf das Verdampfungsverhalten zu untersuchen, wurden verschiedene Fertigungsverfahren, die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheiten erzielen, für die Bearbeitung der Targetoberfläche ausgewählt. Die Oberflächengüten sind in Form des R_z -Werts in Tabelle 4.4 zusammen mit dem zugehörigen

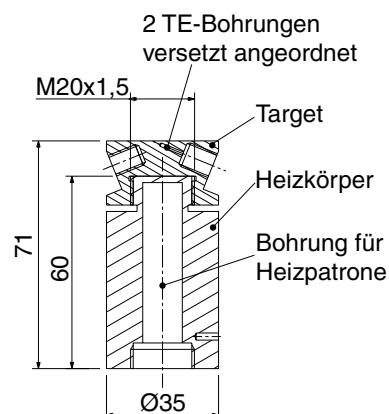
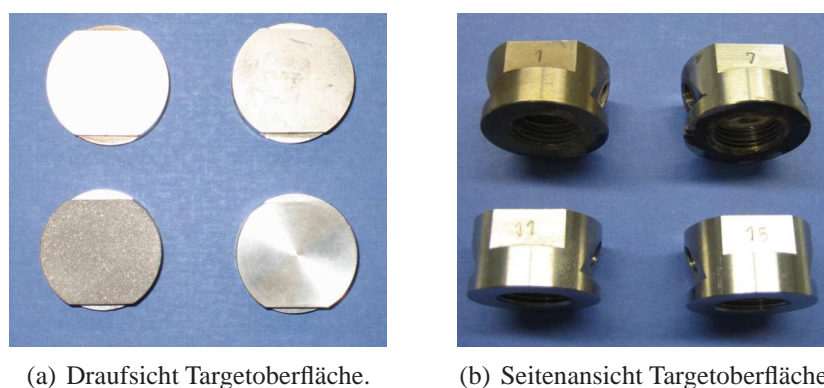


Bild 4.9: Vollschnitt durch Target und Heizkörper.

Tabelle 4.4: Oberflächenbeschaffenheit der unbeschichteten Targets.

Targetnummer [-]	Oberflächenrauigkeit R_z [μm]	Fertigungsverfahren [-]
1	2,1	funkenerodiert
3	18,6	geschliffen, grober Stein
5	34,6	funkenerodiert
7	0,6	poliert
9	8,8	geschliffen, feiner Stein
11	58,3	sandstrahlen, Schlacke
13	21,8	sandstrahlen, Grobkorund
15	10,4	plan gedreht

Fertigungsverfahren aufgeführt. Eine Auswahl von vier Targets ist in Bild 4.10 abgebildet. Die Oberflächenbeschaffenheit wurde mit einem Oberflächenmessgerät der Fa. Hommelwerke GmbH, Typ HOMMEL TESTER T8000, bestimmt. Es wurden paarweise Targets mit der gleichen Oberflächenbeschaffenheit hergestellt, jeweils eins davon mit der Beschichtung des H-Kat A. Die Zuordnung erfolgt anhand der Targetnummer, d. h. ein Zahlenpaar hat im Rahmen der Fertigungsgenauigkeit die gleiche Oberflächenrauigkeit, wobei das Target mit gerader Nummerierung nach der Oberflächengestaltung beschichtet wird. Die Beschichtungsmasse der Oberfläche liegt im Bereich von 250 mg bis 280 mg. Es wird davon ausgegangen, dass alle beschichteten Targets vergleichbare Oberflächenrauigkeiten haben, da die Beschichtung die Rauigkeit der Oberflächenstruktur auffüllt. Die Bestimmung der Oberflächenrauigkeit der beschichteten Targets war mangels mechanischer Festigkeit nicht möglich. Als Objektiv kam ein *long distance microscope* (LDM) der Fa. Infinity Photo-Optical GmbH, Typ K2, zum Einsatz. Bei einer Aufnahmezeit von 13,5 kHz ergibt sich ein quadratisches Sichtfeld mit einer Kantenlänge von ca. 0,35 mm, was einer

**Bild 4.10:** Targets mit verschieden gefertigten Oberflächen für die Versuche zum Tropfen-aufprall.

Auflösung von $2,7 \mu\text{m}/\text{pixel}$ entspricht. Für Vorversuche mit deutlich größeren Tropfen ($d_t = 2,7 \text{ mm}$) wurde ein Objektiv der Fa. Nikon GmbH, Typ Micro-Nikkor 200 mm f/4, verwendet. Dabei ergibt sich ein quadratisches Sichtfeld mit einer Kantenlänge von ca. 14 mm, was einer Auflösung von $54,7 \mu\text{m}/\text{pixel}$ entspricht.

Die großen Tropfen werden mit einer Dosierpipette erzeugt. An deren Spitze schnürt sich unter Schwerkrafteinfluss ein Tropfen 85 mm oberhalb des Targets mit vernachlässigbarem Anfangsimpuls ab. Unmittelbar vor dem Aufprall hat der Tropfen eine Geschwindigkeit von $1,2 \text{ m/s}$ ($We = 53$). Die Dosierpipette wird anstelle des Einzeltropfengenerators montiert.

4.4 Wasserkanalmodell für PIV

Mit den in Abschnitt 4.1.2 und 4.1.3 beschriebenen Verfahren lassen sich die radiale Mischung im Substrat und der Harnstoffumsatz als integrale Größe bestimmen. Die Strömungsvorgänge im Substrat bleiben jedoch verborgen, da ein Einblick in die Kanäle nur in der Nähe der Ein- und Austrittsflächen möglich ist. Um Aufschluss über die Strömungsvorgänge in den Substratkanälen zu bekommen, wurde ein Modell aus Plexiglas für optische Messungen aufgebaut. Das Modell dient zur Validierung der in Abschnitt 5 vorgestellten CFD-Berechnungen. Als Vergleichsstruktur wurde zur Modellbildung die LS/PE-Struktur herangezogen, die in der Glattlage durch die PE-Löcher einen Stofftransport zwischen benachbarten Kanälen ermöglicht und aufgrund der Strömungsablösung an den LS-Strukturen in der Welllage radiale Geschwindigkeitskomponenten erzeugt, die den Stofftransport an die Kanalwand erhöhen.

4.4.1 Das Modell

Um Aufschluss über die Strömungsvorgänge in einzelnen Kanälen strukturierter Substrate zu bekommen, fiel die Auswahl auf ein kombiniertes PIV/LIF-Verfahren. Damit die Laserstrahlung zum Markieren der Tracerpartikel das Modell ungehindert durchleuchten kann, ist es erforderlich, dass es aus einem für die Laserstrahlung transparenten Werkstoff gefertigt wird. Deswegen, und aufgrund der guten Bearbeitbarkeit des Werkstoffs, wurde Plexiglas XT (im Folgenden nur Plexiglas genannt) ausgewählt. Damit am Plexiglas reflektierte Laserstrahlung vom Aufnahmesystem nicht detektiert wird, kamen fluoreszierende Partikel in Verbindung mit einem Hochpassfilter zum Einsatz. Fertigungstechnische Gründe führten zu einer Abänderung der sinusförmigen Kanalform in eine dreieckige. Dabei wurde das charakteristische Verhältnis von Pitch zu Wellhöhe (vgl. Abschnitt 4.2) der Originalgeometrie nicht verändert. Daraus resultierend ergibt sich eine Abweichung der Querschnittsfläche eines einzelnen Kanals von $-1,1\%$. Die Änderung des hydraulischen Durchmessers beträgt $+2,3\%$. Das Modell hat – wie in Bild 4.11 dargestellt – insgesamt vier Kanäle mit je einem ganzen und zwei halben Kanälen, die in zwei Reihen

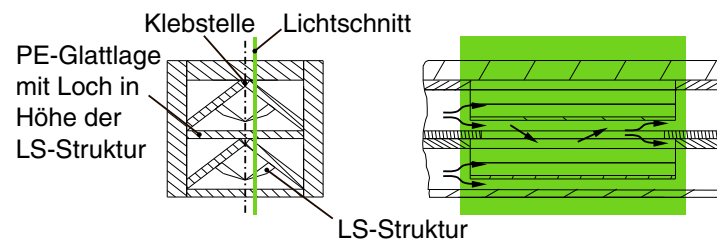


Bild 4.11: Links: Vollschnitt PIV-Modell vor LS-Struktur mit dreieckigem Kanalquerschnitt und Lichtschnitt. Rechts: Längsschnitt an der Stelle des Lichtschnitts.

übereinander angeordnet sind. Es wurde ein Vergrößerungsmaßstab von 7,5 gewählt. Der Pitch (Kanalbreite) hat einen Wert von 30 mm. Mit einem Pitch-Wellhöhenverhältnis von 2,6 ergibt sich eine Wellhöhe von 11,4 mm. In den ganzen Kanälen ist eine LS-Struktur nach einer Einlauflänge von 503,8 mm implementiert. Die Einlauflänge wurde so dimensioniert, dass ein voll ausgebildetes laminares Strömungsprofil auf die LS-Struktur trifft. Zwischen den beiden Kanälen befindet sich an der Stelle der LS-Struktur ein Loch in der PE-Glattlage. Die Gesamtlänge des Modells beträgt 700 mm. Damit es an der Klebstelle der Dreiecksspitzen nicht zu einer Absorption der Laserstrahlung kommt, wurde der Lichtschnitt 3 mm außermittig positioniert. Die Lichtschnittbreite ist größer als die Länge der LS-Struktur. Dadurch lässt sich die Strömungsablösungszone vor und hinter der Struktur mitbestimmen. Die Konstruktionszeichnungen sind Anhang D.1, Bild D.1 bis Bild D.4, zu entnehmen.

4.4.2 Das Fluid

Die PIV-Versuche wurden mit Re -Ähnlichkeit ($Re = v \cdot d_{hyd} / \nu$) durchgeführt. Drei Anforderungen werden an das Fluid gestellt. Der Re -Zahlenbereich ist über die Abgastemperatur und den -Massenstrom beim NFZ festgelegt, der hydraulische Durchmesser über den gewählten Vergrößerungsmaßstab. Somit verbleibt als einziger Freiheitsgrad die (1) kinematische Viskosität, um einen messtechnisch sinnvollen und anlagentechnisch darstellbaren Durchsatz zu erzielen, d. h. $u_x \approx 0,1 \text{ m/s}$ bis 10 m/s . Als nächste Anforderung ist die (2) Transparenz für das Laserlicht zu nennen. Zuletzt muss der (3) Brechungsindex nahe dem von Plexiglas ($n_{\text{Plexiglas}} = 1,491$; zum Vergleich: $n_{\text{Wasser}} = 1,33$) liegen, um Lichtbeugung, die das Messergebnis verfälscht, zu vermeiden bzw. zu minimieren. Das technische Weißöl der Fa. Shell Deutschland Schmierstoff GmbH, Typ Risella 908 (Tabelle 4.5), wird den Anforderungen gerecht und als Fluid für die Modellversuche mit PIV verwendet. Über den gesamten NFZ-Betriebsbereich ergibt sich somit ein Durchsatz über die vier Kanäle von 5 L/min bis 15 L/min.

Tabelle 4.5: Eigenschaften des verwendeten technischen Weißöls Risella 908 (Datenblatt Risella 908 der Fa. Shell Deutschland Schmierstoff GmbH).

Eigenschaft	Wert
ρ bei 288 K	824 kg/m ³
n bei 293 K	1,453
ν bei 293 K	6 $\mu\text{m}^2/\text{s}$
ν bei 313 K	3,8 $\mu\text{m}^2/\text{s}$

4.4.3 Die Messtechnik

Es wurde ein PIV-System der Fa. Dantec Dynamics GmbH verwendet. Das PIV-System besteht aus einem Nd:YAG-Laser, einer PIV-Kamera und einem Lichtarm. Der Nd:YAG-Laser der Fa. New Wave Research, Typ Gemini 200, ist ein Neodym Festkörperlaser, mit einem YAG (Yttrium-Aluminium Granat) Wirtskristall. Der Laser emittiert grünes Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Pulsenergie von 200 mJ bei einer Pulsdauer von 3 ns bis 5 ns. Bei den Experimenten wurden Pulsabstände je nach Fluidgeschwindigkeit und Geometrie im Bereich von 250 μs bis 500 μs nach folgender Faustregel eingestellt: Der Abstand sollte ausreichend klein sein, damit die Trajektorie der bewegten Partikel annäherungsweise linear verläuft und die Geschwindigkeit längs dieser Linie konstant ist; er sollte jedoch gleichzeitig groß genug sein, damit die Partikel einen gewissen Versatz in den beiden Bildern haben, um den Geschwindigkeitsvektor durch die Kreuzkorrelation korrekt bestimmen zu können ($v_{max} \cdot \Delta t < 0,25 \cdot a$, mit a : Kantenlänge der *interrogation area* [Wagner, 2001]). Die Kamera der Fa. Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH, Typ HiSense, hat eine Bildwiederholrate von 9 Hz bei Einzelbildern und entsprechend 4,5 Hz bei Doppelbildern mit einer Auflösung von 1280 pixel \times 1024 pixel. Der Lichtarm, in welchem das Laserlicht mit einem Spiegelsystem umgeleitet wird, hat sechs Gelenke, die eine hohe Flexibilität beim Aufbau erlauben. Die Laserpulse werden durch den Lichtarm zur Messstrecke geleitet und durch eine Zylinderlinse am Austritt des Lichtarms zu einem Lichtschnitt aufgeweitet. Die Dicke δ des Lichtschnitts beträgt ca. 1 mm. Für die Markierung der Strömung wurden fluoreszierende Partikel aus Polystyrol mit gebundenem Rhodamin B verwendet. Diese Partikel haben einen mittleren Durchmesser von 10,5 μm und eine Dichte von 1,06 g/cm³ (Angaben des Lieferanten Fa. ILA GmbH). Die Dichte der Partikel liegt nur ungefähr 20% über der des verwendeten Modellfluids, das Folgevermögen der Partikel ist dadurch gewährleistet. Der Volumenanteil der Partikel liegt bei 10^{-5} . Anhang D.2, Bild D.5, zeigt das Absorptions-Emissionspektrum von Rhodamin B. Durch einen optischen Filter der Fa. Melles Griot GmbH, Typ OG550, wurden Reflexionen des Lasers am Modell und am Messaufbau zurückgehalten. Bild D.6 zeigt die Transmissionskurve dieses Filters. Reflektiertes Laserlicht wird fast vollständig vom Filter absorbiert, nur das Fluoreszenzlicht der Partikel wird transmittiert. Es wurden für jeden Betriebspunkt 150 Bildpaare aufgenommen. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitsvektoren wurde

die Größe der *interrogation area* zu $16 \text{ pixel} \times 16 \text{ pixel}$ ³⁾ gewählt. Die dadurch erhaltenen Geschwindigkeitsvektoren der 150 Bildpaare wurden anschließend zur Erhöhung der Messgenauigkeit gemittelt. Der Durchfluss zum Berechnen der *Re*-Zahl wurde mit einem Flügelraddurchflussmesser (Fa. VAF-Fluid-Technik GmbH, Typ 8035, NW 15) gemessen.

3) Die Dicke δ des Laserlichtschnitts sollte nach [Lindken \[2002\]](#) in etwa der Kantenlänge a der *interrogation area* entsprechen. Gleichzeitig sollte auch das Kriterium erfüllt sein, dass der Partikelversatz Δs in der Messebene nicht mehr als $0,25 \cdot a$ beträgt.

5 Numerisches Modell für die Katalysatorstruktur

Ein CFD-Modell für verschiedene Substrate wurde entwickelt. Es dient dazu, den Druckverlust, die radiale Dispersion während der Durchströmung des Substrats und die chemische Oberflächenreaktion im H-Kat B zu modellieren. Als CFD-Software wurde Fluent 6.1.22 eingesetzt. Die sinusförmige Kanalgeometrie wurde durch eine dreieckige Form angenähert. Dabei wurde das charakteristische Verhältnis von Pitch zu Wellhöhe (vgl. Abschnitt 4.2) der Originalgeometrie nicht verändert. Daraus resultierend ergibt sich eine Abweichung der Querschnittsfläche eines einzelnen Kanals von $-1,1\%$. Beim hydraulischen Durchmesser sind es $+2,3\%$. Dreiecke wurden verwendet, weil sich die dreieckige Geometrie

im Gegensatz zur sinusförmigen mit einfachen geometrischen Volumina (Würfel, Quader, Tetraeder) diskretisieren lässt sowie wegen der numerischen Nachbildung des in Abschnitt 4.4 beschriebenen Ähnlichkeitsversuchs. Das Modell hat wie in Bild 5.1 dargestellt insgesamt neun Kanäle mit je zwei ganzen und zwei halben Kanälen, die in drei Reihen übereinander angeordnet sind. Darin zeigen die vertikalen Linien A und D die halben Kanäle, B und C die ganzen. Zwischen den Welllagen befindet sich eine Glattlage. Die vier Modelle der untersuchten Substratgeometrien mit je neun Kanälen haben zwischen $1,88 \cdot 10^6$ und $1,98 \cdot 10^6$ größtenteils strukturierte Volumenelemente. Deren Seitenlängenverhältnis gibt Auskunft über die Qualität, d. h. die Deformation, der Volumenelemente. Als Daumenregel gilt, dass Werte < 5 ein gutes Gitter darstellen [Fluent, 2005a]. Das Modell des MX/PE-Substrats weist aufgrund des konischen Verlaufs der MX-Strukturen die höchste Anzahl deformierter Volumenelemente auf. 80,4% der Elemente haben ein Seitenverhältnis < 5 . Am Katalysatoreinlass wird über der gesamten y-z-Fläche eine homogene Mischung aus 1000 ppm HNCO und 40000 ppm Wasser aufgegeben. Der Wasserüberschuss gewährleistet, dass immer ausreichend Wasser für die Hydrolyse von HNCO vorhanden ist, was im Dieselabgas der Fall ist. Das Trägerfluid ist Luft ($> 95\%$). Zusätzlich zu den Edukten der Hydrolyse wurde am Einlass, an der grauen Fläche zwischen den beiden vertikalen Linien B und C in Reihe 2, ein passiver Skalar aufgegeben (vgl. Bild 5.1). Dieser hat definitionsgemäß keine Masse und Diffusivität, folgt somit ideal den Bahnlinien und dient zur Analyse der radialen Durchmischung während der Durchströmung. Seine Verteilung am Auslass gibt Aufschluss über das Homogenisierungsvermögen des

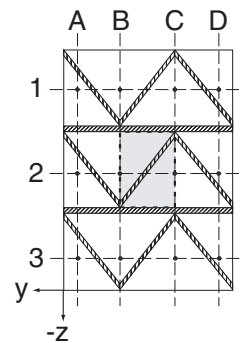


Bild 5.1: Kanaldefinition CFD-Modell.

jeweiligen Substrats. Die laminaren Navier-Stokes-Gleichungen (vgl. 2.2.1) aller Spezies – Reaktanden der Hydrolysereaktion nach Gleichung (1.5) und der passive Skalar – werden für die inkompressible und isotherme Gasphasenströmung gelöst. Dabei wurde auf einen *segregated-solver* zurückgegriffen, d. h. die zu lösenden Transportgleichungen werden sequentiell gelöst. Zur Druckkorrektur wurde das *Simple*-Verfahren gewählt. Zwei Randbedingungen wurden vorgegeben: Am Katalysatoreinlass wird ein (1) blockförmiges Geschwindigkeitsprofil aufgegeben, am Katalysatorauslass der (2) Druck aufgeprägt (0,1 MPa). Alle erforderlichen Stoffwerte zur Strömungsberechnung, bis auf diejenigen von HNCO, welche [Koebel und Strutz \[2003\]](#) entnommen wurden, stammen aus [Kurt \[1994\]](#). Der binäre Diffusionskoeffizient für HNCO in Luft wurde nach der Korrelation von Fuller-Schettler-Giddings berechnet [[Perry, 1997](#)]:

$$D_{AB} = \frac{0,001 \cdot T^{1,75} \cdot M_{AB}^{0,5}}{p \cdot ((\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3})^2}. \quad (5.1)$$

Hauptziel der Untersuchung ist die Analyse des Stofftransports von HNCO innerhalb der Kanäle an die katalytisch beschichtete Wand und des Umsatzes zu NH₃ und CO₂. Deswegen wurde für jeden Betriebspunkt (→ Tabelle 4.2) ein konstanter Diffusionskoeffizient für alle Spezies verwendet („*constant dilute approximation*“ [[Fluent, 2005b](#), Seite 8-56]). Diese Betrachtungsweise ist nach [Fluent \[2005b\]](#) zulässig, wenn die Massenbrüche der einzelnen Spezies Y_i , mit Ausnahme des Trägerfluids, klein sind. Gasphasenreaktionen werden nicht berücksichtigt. Die Hydrolysereaktion findet als Oberflächenreaktion an der katalytischen Beschichtung auf der Substratoberfläche statt. Dabei wird die Hydrolyse als Reaktion erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante $k = 1 \cdot 10^6$ 1/s modelliert. Dieser sehr hohe Wert bedeutet eine unmittelbare Umsetzung an der Oberfläche. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Transport an die Oberfläche. [Kleemann et al. \[2000\]](#) bestimmen die Aktivierungsenergie in ihren Experimenten im Temperaturbereich von 413 K bis 748 K zu 12,7 kJ/mol. Daraus resultiert eine Limitierung der Hydrolysereaktion (Gleichung (1.5)) durch Stofftransport an die katalytische Wand (vgl. Abschnitt 2.2.4). Zur Erfassung des Stofftransports in strukturierten Metallsubstraten wird der axiale Verlauf des Stofftransportkoeffizienten β mit Gleichung (2.17) entlang der vertikalen Linie C an der Oberfläche der Glattlage in Kanal C2 berechnet. Durch seine zentrale Lage im 9-Kanal Modell bietet sich dieser Kanal an, da die Beeinflussung des Stofftransports durch Strömungsübergänge von angrenzenden Kanälen ermöglicht wird. Die PE-Löcher der Glattlagen ($d = 8$ mm) wurden durch flächengleiche Quadrate ersetzt (Kantenlänge 7,09 mm). Um ein besseres Verständnis der komplexen Geometrie von Well- und Glattlage zu bekommen, sind beide in Bild 5.2 abgebildet. Darin sind die Draufsichten der PE-Glattlage, der MX-, der LS- und der PE-Welllage zu sehen (von oben nach unten). Die senkrechten Linien stellen Projektionen dieser Löcher der PE-Glattlage dar, welche sich über die gesamte Modellbreite, also drei Kanäle ($2 \times 1 + 2 \times 1/2$), erstrecken. Zur Verdeutlichung der Orientierung der Welllagen ist bei der PE-Welllage zusätzlich die Seitenansicht von rechts dargestellt (Detail A). Da die PE-Löcher versetzt angeordnet sind,

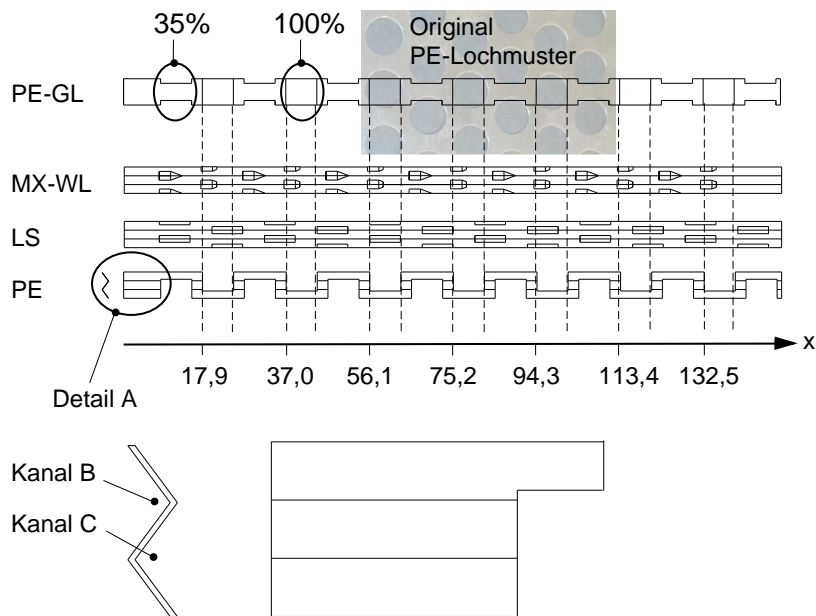


Bild 5.2: Draufsicht der Substratbauteile mit einer Länge von je 150 mm. Von oben nach unten: PE-Glattlage, MX-Welllage, LS-Welllage und PE-Welllage.

legt jede zweite Reihe nur einen Teil der Modellbreite frei (35%). Tabelle 5.1 listet die axialen Positionen x der Turbulenzpromotoren für die MX-, die LS- und die PE-Welllage sowie die PE-Glattlage für $l_x < 65$ mm auf. Die Information über die Position der gelochten Glattlage in Bezug zu den Strukturen oder Löchern in der Welllage ist für die Interpretation der numerischen Berechnung in Abschnitt 7.5.3 notwendig. Bei allen Modellen mit Turbulenzpromotoren wird dieselbe PE-Glattlage verbaut: Es wurde eine ideale Anordnung der

Tabelle 5.1: Turbulenzpromotoren in WL und GL. Angegeben sind die axialen Positionen der Turbulenzpromotoren für die MX-, die LS- und die PE-Welllage jeweils vom Einlass aus betrachtet mit den entsprechenden Anfangs- und Endkoordinaten für die ersten 65 mm. Die Positionen im Auswertekanal C sind **fett** hervorgehoben. Erstreckt sich ein PE-Loch in der Glattlage über die gesamte Modellbreite, ist dies ebenso **fett** hervorgehoben.

Typ	Turbulenzpromotor und axiale Koordinate l_x (Anfang – Ende) [mm]					
	1	2	3	4	5	6
MX-WL	8–13,2	17,5–22,7	27–32,2	36,5–41,7	46–51,2	55,5–60,7
LS-WL	8–15	20–27	32–39	44–51	56–63	–
PE-WL	8,5–15,5	17,9–25,1	27,5–34,6	37–44,1	46,6–53,7	56,1–63,2
PE-GL	8,5–15,5	17,9–25,1	27,5–34,6	37–44,1	46,6–53,7	56,1–63,2

Well- und Glattlagen realisiert. Entgegen der Ausführungen zur realen Substratgeometrie in Abschnitt 4.2.6 wurde bei den Kombinationen aus Well- und Glattlagen zum 9-Kanal Modell darauf geachtet, dass bei der Welllage die Transversalanordnung über und unter der Glattlage vollkommen identisch ist. Das Gleiche gilt auch für die Glattlage in Bezug zur Welllage. Dadurch ist sichergestellt, dass die PE-Löcher der Glattlage und die Strukturen der Welllage nicht nur in Longitudinalrichtung, sondern auch in Transversalrichtung übereinanderliegen.

6 Wärmeübertragung und Verdampfung

6.1 Tropfenverdampfung in strukturierten Metallsubstraten

In diesem Abschnitt wird der Einfluss des Substratvolumens, der -zelligkeit und der Beschichtung auf die Verdampfung mit dem in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen LIF-Verfahren untersucht. Während der Verdampfung von HWL nimmt die Harnstoffkonzentration stetig zu (vgl. Abschnitt 2.3.1). Für die Anwendung der LIF ist es von besonderer Bedeutung, dass der anregende Laserstrahl das anzuregende Medium, hier einen mit Fluoreszenzmittel versehenen Tropfen, ungehindert durchdringen kann. Das ist bei einem HWL-Tropfen mit hoher Harnstoffkonzentration nicht gewährleistet (Absorption und Reflexion). Deshalb wurde als Trägermedium für das Fluoreszenzmittel Wasser verwendet.

6.1.1 Charakterisierung und Auswertung der Messungen

Charakterisierung des Fluoreszenzmittels

In Kapitel 3.2 wurde anhand Gleichung (3.3) gezeigt, dass das LIF-Signal bei konstanter Temperatur und Einstrahlung proportional zur Farbstoff-Konzentration ist. Dieser Zusammenhang gilt nur, solange die Konzentration unterhalb der *selfquenching*-Konzentration liegt. Zur Bestimmung von C_{sq} wurde ein vereinfachtes Modellexperiment durchgeführt. Ein Wassertropfen mit verschiedenen Uraninkonzentrationen wurde an der Spitze einer Pipette, Typ Eppendorf Variabel 3111, fixiert. Laserlicht kreisförmigen Querschnitts regte den Tropfen zur Fluoreszenz an. Die emittierte Fluoreszenzstrahlung wurde mit einem PMT (siehe 4.1.1) gemessen. Die Laserleistung vor der Strahlaufweitungsoptik betrug bei diesen Versuchen 1 W.

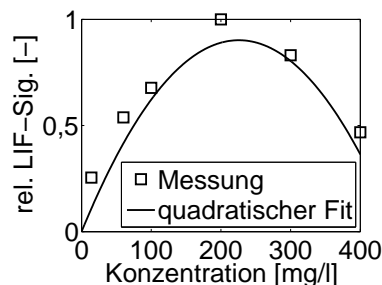


Bild 6.1: Bestimmung der *selfquenching*-Konzentration.

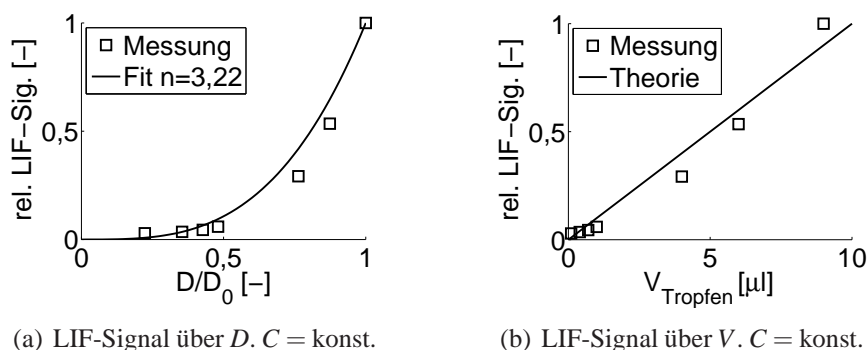


Bild 6.2: Zusammenhang zwischen dem Tropfenvolumen und dem IF-Signal.

Die Ergebnisse sind in Bild 6.1 dargestellt. Bis zu einer Konzentration von ca. 140 mg/L steigt das LIF-Signal linear mit der Konzentration, d. h. in diesem Bereich ist Gleichung (3.3) gültig. In Bild 6.2(a) ist das LIF-Signal abhängig vom Tropfendurchmesser dargestellt. Der Tropfendurchmesser wurde dabei im Bereich von 0,6 mm bis 2,6 mm, was einem Tropfenvolumen von 0,1 μL bis 9 μL entspricht, variiert. Bei diesen Versuchen lag die Uraninkonzentration bei 14,4 mg/L. Die Messpunkte lassen sich durch die eingezeichnete Regressionskurve (vgl. Gleichung (3.5)) hinreichend genau beschreiben. Der Exponent n wurde mittels der Methode der Fehlerquadratminimierung zu $3 \pm 0,22$ ermittelt. Berücksichtigt man dabei, dass das an der Pipettenspitze fixierte Tropfenvolumen zum Teil aufgrund der Kapillarkwirkung in der Pipettenspitze verbleibt und somit nicht zur Fluoreszenzemission beiträgt, stellt der ermittelte Exponent einen ausgezeichneten Wert dar. Bild 6.2(b) beweist, dass ein linearer Zusammenhang von LIF-Signal und Tropfenvolumen vorliegt.

Für die Anwendung der Uranin-LIF-Messtechnik lassen sich die Ergebnisse der Vorversuche wie folgt zusammenfassen: Während der Volumenreduktion und der damit verbundenen Zunahme der Uraninkonzentration in einem Tropfen bleibt das LIF-Signal bei der Verdampfung solange konstant, bis die *selfquenching*-Konzentration erreicht ist. Dieser Zusammenhang gilt streng genommen allerdings nur, wenn die Temperatur sich während des Verdampfungs Vorgangs nicht ändert.

Rohdaten

Die Verdampfungsleistung der Hydrolysekatalysatoren wurde mit dem in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Versuchsaufbau bestimmt. Die (Anfangs-) Uraninkonzentration betrug bei allen Versuchen 14,4 mg/L. Die Messreihen werden bei einer Abtastrate von 5 kHz über 20 s aufgezeichnet. Unter Berücksichtigung der gemessenen *selfquenching*-Konzentration von 140 mg/L und Gleichung (3.3) wird ersichtlich, dass das LIF-Signal bis zu einem Massenverlust der Lösung von 90% konstant bleibt. Danach reduziert sich das LIF-Signal

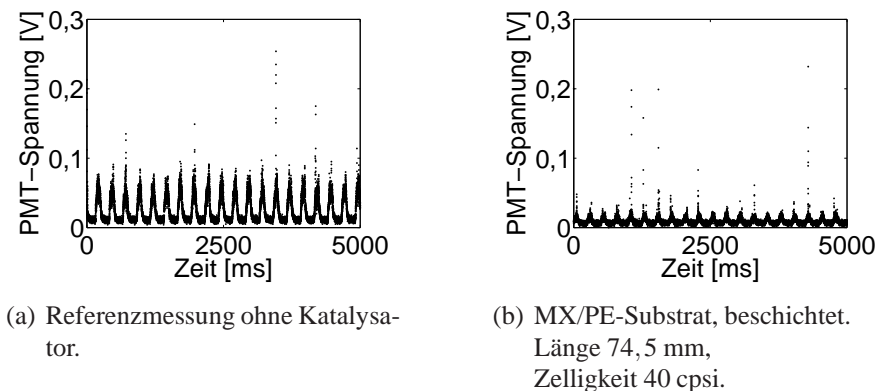


Bild 6.3: LIF-Messreihen mit einer Aufnahmezeit von 5 kHz bei $200 \text{ m}^3/\text{h}$, 598 K und $20,7 \text{ g}/\text{m}^3$ Uranin-Wasser-Beladung der Luft.

bis zum Verschwinden mit unbekanntem Verlauf. Zu jeder Messreihe wurde vor Beginn der eigentlichen Messung das Rauschen des PMT und der Einfluss des nicht vom Hochpassfilter absorbierten Streulichts des Argonionen-Lasers aufgezeichnet. Der Mittelwert dieses Hintergrundrauschens wird von jeder Messreihe subtrahiert. Um vergleichbare Messergebnisse zu erhalten, wurde für alle Versuche eine Laserleistung von 1,2 W eingestellt. In Bild 6.3(a) ist der zeitliche Verlauf des korrigierten LIF-Signals ohne Katalysator 440 mm stromab des Injektors dargestellt. Das LIF-Signal ohne Katalysator wird für die weiter unten beschriebene Auswerteprozedur als Referenzsignal herangezogen. Zum Vergleich ist dazu in Bild 6.3(b) der Verlauf bei Verwendung eines H-Kat A zur Erhöhung des Verdampfungsgrads dargestellt. Der Katalysator wurde zwischen Injektor und Lichtschnitt (in einer seiner Länge entsprechenden Aufnahme) positioniert. Bei allen Versuchen wurde die Strecke zwischen Injektor und Eintrittsstirnfläche des Substrats konstant auf 325 mm gehalten, sodass sich bei verschiedenen Substratlängen unterschiedliche Entfernungen von Injektor zur Mitte des Lichtschnitts ergaben: Je nach Substratlänge zwischen 415 mm und 515 mm. Ein Vergleich der Messungen untereinander ist durch die konstante Strecke zwischen Injektor und Eintrittsstirnfläche (\rightarrow gleiche Spraybeaufschlagung) gewährleistet. Aus den zeitlichen Verläufen (Bild 6.3) ist die Dosierfrequenz der Denoxtronic von 4 Hz ersichtlich. Aufgrund geringerer Tropfenverdampfung ist die Signalamplitude in Bild 6.3(a) deutlich höher als bei Verwendung eines Katalysators zur Unterstützung der Verdampfung. Die PMT-Verstärkung wird bei den Versuchen so gewählt, dass bei dem Betriebspunkt mit der geringsten Verdampfung, also niedrige Lufttemperatur bei hohem Durchsatz, die maximale PMT-Spannung von 3,5 V nicht überschritten wird.

Auswertung der Rohdaten

Um die unterschiedlichen Substrate miteinander vergleichen zu können, musste eine charakteristische Kennzahl gefunden werden. Dazu wurden die Rohdaten nach Abzug des

Hintergrundrauschens in horizontale Spannungsintervalle der Breite 1 mV aufgeteilt und in jedem Intervall die vorhandenen Messpunkte gezählt. Dann wurde das Moment erster Ordnung gebildet, d. h. die Anzahl der Messpunkte im Intervall wurde gewichtet (multipliziert) mit der Spannung in der Mitte zwischen Intervallober- und untergrenze. Im Anschluss erfolgte die Aufsummierung über alle Intervalle. Kleine Tropfen, die ein geringes LIF-Signal liefern, werden dadurch weniger stark gewichtet als große. Für jedes untersuchte Substrat und jeden Betriebspunkt ergibt sich ein Moment erster Ordnung. Je höher der Wert ausfällt, desto mehr Wasser ist noch in der flüssigen Phase vorhanden.

Die Tropfentemperatur hat einen exponentiellen Einfluss auf das LIF-Signal (vgl. Gleichung (3.3)). In Abschnitt 2.3.1 zeigt die Herleitung der Tropfenverdampfung, dass die Aufwärmphase sich in einen kurzen instationären Aufwärmvorgang und einen stationären Verdampfungsabschnitt mit konstanter Tropfentemperatur (Gleichgewichtstemperatur) unterteilen lässt. Die Gleichgewichtstemperatur wird auch als Kühlgrenztemperatur bezeichnet und entspricht nur bei sehr hohen Gastemperaturen der Sättigungstemperatur bei dem vorherrschenden Druck (Lefebvre [1989]). Im hier interessanten Temperaturbereich des Abgases von 523 K bis 723 K liegt die stationäre Tropfentemperatur betriebspunktabhängig zwischen 345 K und 355 K ($\pm 1,5\%$). Passiert das Tropfenkollektiv die Lichtschnittebene, ist der Aufwärmvorgang bereits abgeschlossen. Da die Gleichgewichtstemperatur über den gesamten Betriebsbereich nur um $\pm 1,5\%$ variiert und der Einfluss der Tropfentemperatur dadurch vernachlässigbar gering ist, sind die Betriebspunkte untereinander vergleichbar.

Wie bereits weiter oben berichtet, dienen die Betriebspunkte der Messungen ohne Substrat als Referenz. Die relative Restmenge nicht verdampfter Tropfen bei Einsatz eines Substrats zur Erhöhung der Verdampfung ergibt sich, indem der Quotient aus der Messung ohne Substrat ($I_{LIF,ohne}$) und der Messung mit Substrat ($I_{LIF,mit}$) gebildet wird. Durch Subtrahieren dieses Werts von eins erhält man mit Gleichung (6.1) die relative Verdampfung ($P_{Verdampfung}$) an diesem Betriebspunkt.

$$P_{Verdampfung} = 1 - \frac{I_{LIF,mit}}{I_{LIF,ohne}} \quad (6.1)$$

6.1.2 Verdampfungsleistung der Katalysatoren

In Bild 6.4 ist das Ergebnis des oben beschriebenen Auswertalgorithmus in Form der Momente erster Ordnung für die Referenzmessung, d. h. ohne Verdampfungskatalysator, zu sehen. Durch die Aufsummierung ergeben sich Spannungen im Bereich von Kilovolt. Bei höheren Gastemperaturen steht ein größeres Temperaturgefälle von der Gasströmung an den Tropfen zur Verfügung. Dem Tropfen wird somit über seine Oberfläche mehr Wärme zugeführt; bei gleichem Tropfendurchmesser bzw. gleicher -größenverteilung verringert sich dadurch die Verdampfungszeit. Zwar erhöht sich bei konstantem Massenstrom die Strömungsgeschwindigkeit aufgrund der geringeren Dichte mit höherer Temperatur,

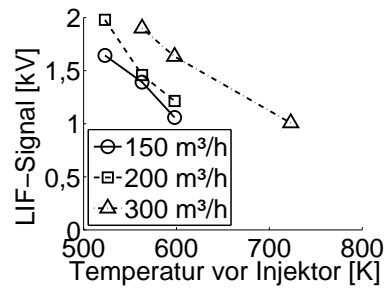


Bild 6.4: Referenzsignal für die LIF-Auswertungen. Messposition 440 mm stromab des Injektors.

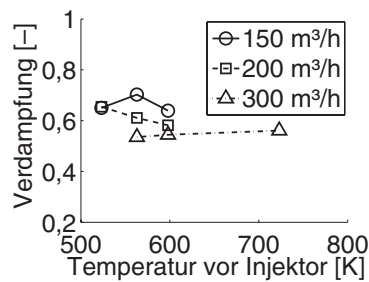
jedoch überkompensiert das höhere Temperaturgefälle diesen Effekt, sodass bei hohen Temperaturen ein niedrigeres LIF-Signal ermittelt wird. Eine höhere Strömungsgeschwindigkeit bedeutet kürzere Verweilzeit in der Verdampfungsstrecke vom Injektor bis zum Eintritt in den Lichtschnitt. Hohe Luftdurchsätze führen wegen der geringeren Verweilzeit erwartungsgemäß zu einer Zunahme des LIF-Signals.

In Bild 6.5(a) bis Bild 6.5(e) sind die Verdampfungsleistungen von fünf verschiedenen Substraten (mit und ohne *coating*) in Bezug zum Referenzsignal aus Bild 6.4 dargestellt. Untersucht wurden ausschließlich Substrate vom Typ MX/PE. Das hat zwei Gründe: (1) Etwaige vorhandene Inhomogenitäten der Katalysatorbeaufschlagung werden während der Durchströmung ausgeglichen. Die MX-Strukturen in den Substratkanälen bewirken eine (2) Strömungsumlenkung, die Tropfen aus der Kanalmitte an die Kanalwand bewegen. In Kapitel 7 wird detaillierter auf beide Aspekte eingegangen. Dort ist ersichtlich, dass mit einem MX/PE-Substrat die beste radiale Dispersion erzielt wird.

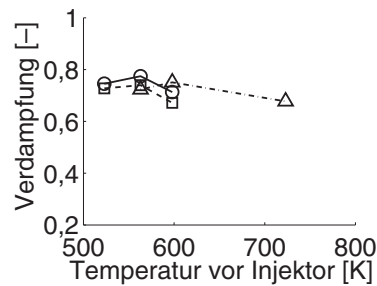
Substrate mit einer Zelligkeit von 25 cpsi bis 75 cpsi und Längen von 50,8 mm bis 150 mm wurden untersucht. Alle Substrate haben einen Matrixdurchmesser von 96 mm. Geometrische Angaben der untersuchten Substrate sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Das Substrat mit der geringsten Länge (50,8 mm) und Zelligkeit (25 cpsi) bewirkt bereits eine deutliche Steigerung der Tropfenverdampfung gegenüber dem Referenzfall ohne Substrat. Es

Tabelle 6.1: Geometrische Angaben zu den vermessenen Substraten vom Typ H-Kat A als Funktion der Zelligkeit. Geometrische Oberfläche (GSA), Porosität (ϵ) und hydraulischer Durchmesser (d_{hyd}). Alle Substrate sind vom Typ MX/PE und haben einen Matrixdurchmesser von 96 mm.

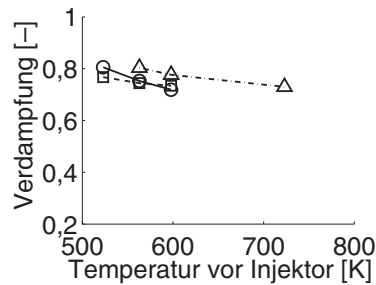
	GSA [m ² /L]	ϵ [%]	d_{hyd} [mm]
25 cpsi	0,90	96,96	4,29
40 cpsi	1,03	96,01	4,01
75 cpsi	1,39	93,75	2,32



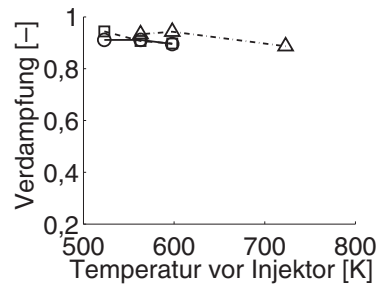
(a) 50,8 mm und 25 cpsi, beschichtet.



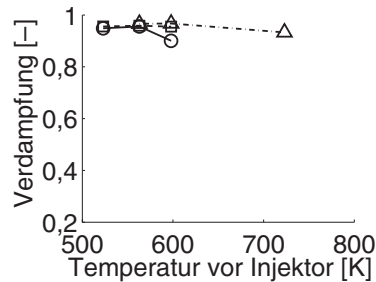
(b) 74,5 mm und 25 cpsi, beschichtet.



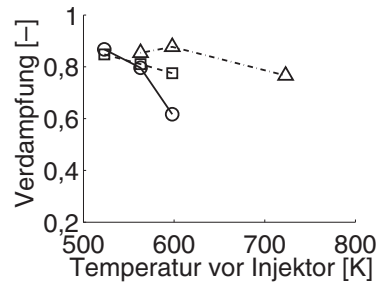
(c) 74,5 mm und 40 cpsi, beschichtet.



(d) 74,5 mm und 75 cpsi, beschichtet.



(e) 150 mm und 25 cpsi, beschichtet.



(f) 74,5 mm und 75 cpsi, unbeschichtet. Laserleistung auf 1 W (83%) reduziert.

Bild 6.5: Verdampfungsleistung verschiedener beschichteter und unbeschichteter Metallsubstrate vom Typ MX/PE. Angegeben sind jeweils die Substratlänge und -zelligkeit.

werden ungefähr 60% der Flüssigkeitsmenge in die Gasphase überführt. Eine Verlängerung des Substrats um 50% (74,5 mm) bei gleicher Zelligkeit bringt eine Erhöhung der Verdampfungsleistung auf ca. 75%. Die minimale Restmenge, d. h. eine Verdampfungsleistung von 95%, erzielt ein 150 mm langes Substrat mit gleicher Zelligkeit (Bild 6.5(e)). Vergleichbare Verdampfungsleistungen erzielt auch ein Substrat mit nur 50% der Länge (74,5 mm), bei einer allerdings deutlich höheren Zelligkeit von 75 cpsi. Die mit Erhöhung

der Zelligkeit einhergehende Vergrößerung der Substratoberfläche, und die damit verbundene Verdampfungssteigerung, wird aus dem Vergleich von Bild 6.5(b), Bild 6.5(c) und Bild 6.5(d) deutlich.

In Bild 6.5(f), ist die gemessene Verdampfungsleistung eines mit in Bild 6.5(d) baugleichen, jedoch unbeschichteten Substrats dargestellt. Da bei dieser Konfiguration die PMT-Spannung die Sicherheitsschwelle von 3,5 V überschritt, führte dies zum Abschalten der PMT-Elektronik.¹⁾ Aus diesem Grund wurde die Laserleistung auf 1 W reduziert. Bei sonst gleichen Bedingungen würde dies nach Gleichung (3.3) eine Verminderung des LIF-Signals um 1/1,2, also niedrigere Momente erster Ordnung (d. h. höhere Verdampfungsleistung), bedeuten. Tatsächlich aber liegt die Verdampfungsleistung mit max. 85% unter dem des beschichteten Substrats, was die Folgerung zulässt, dass die Beschichtung der Substrate einen die Verdampfung signifikant fördernden Einfluss hat.

Im Folgenden muss geklärt werden, welcher Mechanismus zur Verdampfungssteigerung der beschichteten Substrate führt.

- ▷ Zum einen wird vermutet, dass die hoch poröse Beschichtung aus TiO_2 , die Leidenfrosttemperatur der Oberfläche erhöht (Abschnitt 6.2).
- ▷ Zum anderen kann das HWL-Spray die Oberflächentemperatur der Substratfolie soweit absenken, dass eine Tropfenverdampfung aufgrund des Wärmeeintrags vom Substrat an den Tropfen nicht mehr stattfindet. Als Folge bildet sich auf der, im Vergleich zur Substratfolie deutlich besser benetzenden Beschichtung ein Flüssigkeitsfilm (Abschnitt 6.3) mit einer höheren Verweilzeit als in der Gasströmung aus.

6.1.3 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf AdBlue

Zur Erinnerung: Die LIF-Versuchsreihen wurden mit Wasser, nicht mit AdBlue durchgeführt. Das Verdampfungsverhalten eines in heißer Gasströmung befindlichen AdBlue-Tropfens unterscheidet sich von dem eines reinen Stoffs (siehe Abschnitt 2.3.1). Die Abweichung ist in Bild 2.5 für einen 70 μm Tropfen dargestellt und beruht auf unterschiedlichen Dampfdrücken der beiden Komponenten Wasser und Harnstoff in AdBlue. Bei einer Entfernung Injektor – Lichtschnitt von 440 mm ergeben sich im untersuchten Betriebsbereich Verweilzeiten von 15 ms bis 55 ms. Aus Bild 2.5 lässt sich für die maximale Verweilzeit ein massenbezogener Unterschied der Tropfenverdampfung von $< 5\%$ ablesen. Unter der Annahme, dass diese Differenz vernachlässigbar gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass bei der Referenzmessung ohne H-Kat A (nur Tropfenflug in der Gasströmung ohne Aufprall auf Katalysatorwand) das LIF-Signal unabhängig davon ist, ob der im Lichtschnitt fluoreszierende Tropfen aus HWL oder reinem Wasser zusammengesetzt ist.

1) Der sehr lichtempfindliche PMT wird vor zu hoher Fluoreszenzstrahlung geschützt, indem bei Spannungen $> 3,5$ V die Elektronik automatisch abschaltet.

Die Reaktionsenthalpie von Harnstoff²⁾ wird von [Koebel und Strutz \[2003\]](#) mit 3089 kJ/kg angegeben. Mit dieser Reaktionsenthalpie und der Verdampfungsenthalpie von Wasser lässt sich eine kombinierte Verdampfungs- und Reaktionsenthalpie für die HWL AdBlue zu 2560 kJ/kg berechnen, die 12% über der von reinem Wasser liegt. Deswegen ist davon auszugehen, dass die LIF-Messungen etwas zu hohe Verdampfungsleistungen ergeben.

6.2 Tropfenaufprall

In Kapitel [6.1](#) wurde der Geometrieinfluss (Länge und Zelligkeit) des MX/PE-Substrats auf das Verdampfungsverhalten des Tropfenkollektivs im Originalmaßstab untersucht. Dieses Kapitel befasst sich nur mit dem Einfluss der Oberflächenrauigkeit des Substratmaterials und seiner Beschichtung (*coating*) und deren Einfluss auf den Wärmeübergang und die Verdampfung.

Es wurden Aufprallversuche zur Bestimmung des Verdampfungsregims durchgeführt. Dazu kam der in [Abschnitt 4.3](#) beschriebene Versuchsaufbau zum Einsatz. Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit sowie der Beschichtung auf die Leidenfrosttemperatur wurde ermittelt. In [Abschnitt 6.2.1](#) werden im Rahmen von Vorversuchen entstandene Hochgeschwindigkeitsaufnahmen die beiden Regime Blasen- und Filmsieden veranschaulichen. Der darauf folgende [Abschnitt 6.2.2](#) befasst sich mit der Bestimmung der Leidenfrosttemperatur bei Tropfendurchmessern von 80 μm .

6.2.1 Film und Blasen-/Übergangssieden

Bei diesem Versuch werden Tropfen mit einer Pipette erzeugt. Die Tropfen haben beim Aufprall eine *We*-Zahl von 53. Bei dieser Weber-Zahl findet keine Desintegration in viele kleine Tropfen beim Aufprall auf eine Oberfläche oberhalb der Leidenfrosttemperatur statt, eventuell entstehen einzelne Sekundärtropfen (vgl. [Kapitel 2.3.3](#)).

Die Temperatur des unbeschichteten Targets wird so lange schrittweise erhöht, bis sich ein geschlossener Dampffilm ausbildet, auf dem der Tropfen schwebt oder von dem er nach einem ersten Wandkontakt zurückprallt. Diese Temperatur ist als die Leidenfrosttemperatur bei der entsprechenden Oberflächenrauigkeit definiert und weist eine relativ große Streuung in Abhängigkeit vom Aufprallort von ca. ± 5 K auf, was auf die Oberflächenmorphologie des Targets zurückzuführen ist. Eine Sequenz des Verdampfungsvorgangs für Target 7 ($R_z = 0,6 \mu\text{m}$, vgl. [Tabelle 4.4](#)) im Filmsiedebereich bei einer Targettemperatur von 480 K ist in [Bild 6.6](#) dargestellt. Die ermittelte Leidenfrosttemperatur ist in Übereinstimmung

2) Nach Angaben von [Koebel und Strutz](#) handelt es sich dabei um einen hypothetischen Wert, berechnet aus den Enthalpiedifferenzen der Reaktanden der Thermolysereaktion nach [Gleichung \(1.4\)](#), bezogen auf 298 K und 0,1 MPa (siehe [Anhang E](#), [Tabelle E.2](#)).

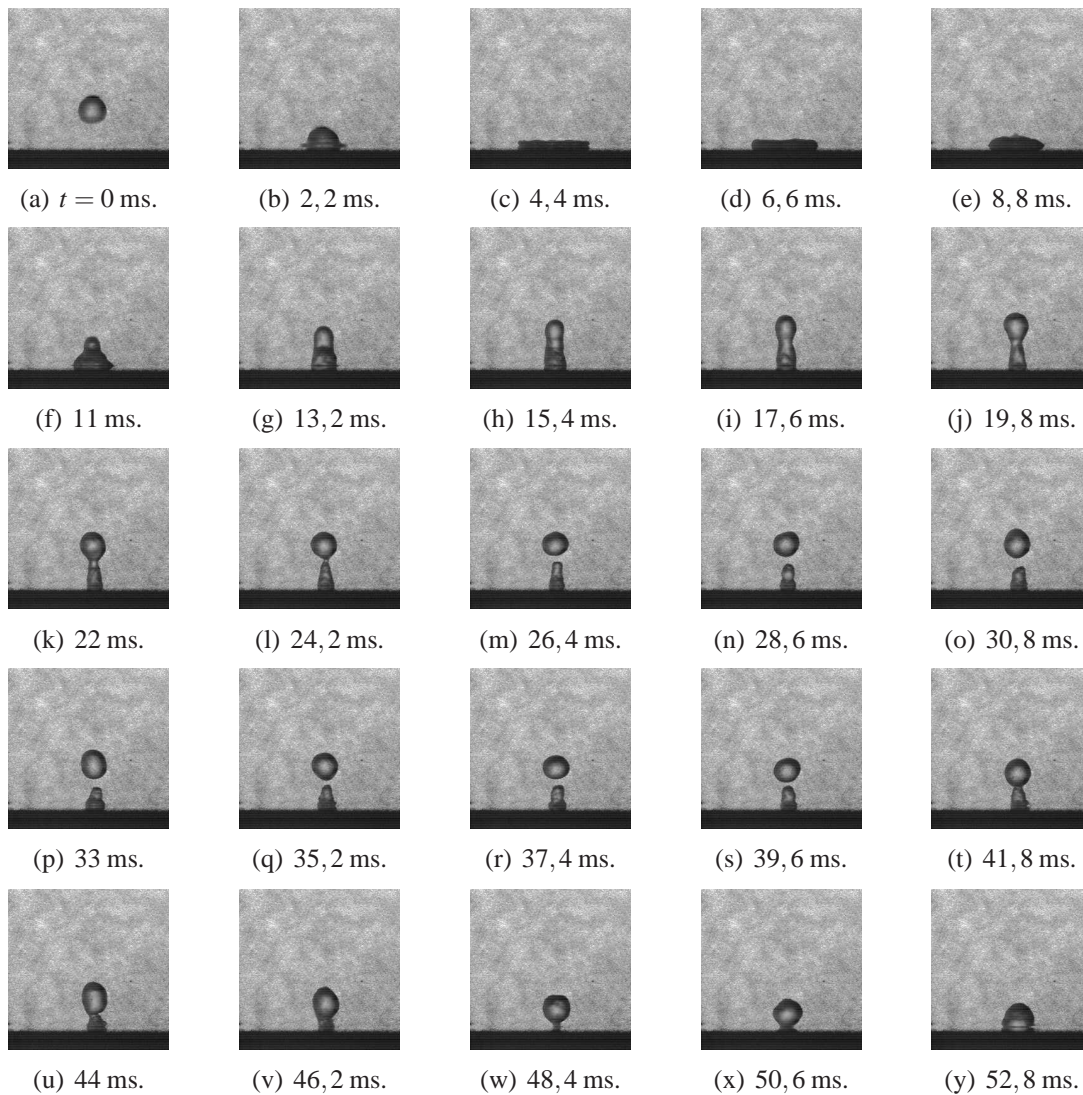


Bild 6.6: Filmsieden auf dem unbeschichteten Target 7 bei einer Oberflächentemperatur von 480 K. Aufnahme­rate 2250 Hz. Kantenlänge des Bildausschnitt ca. 14 mm.

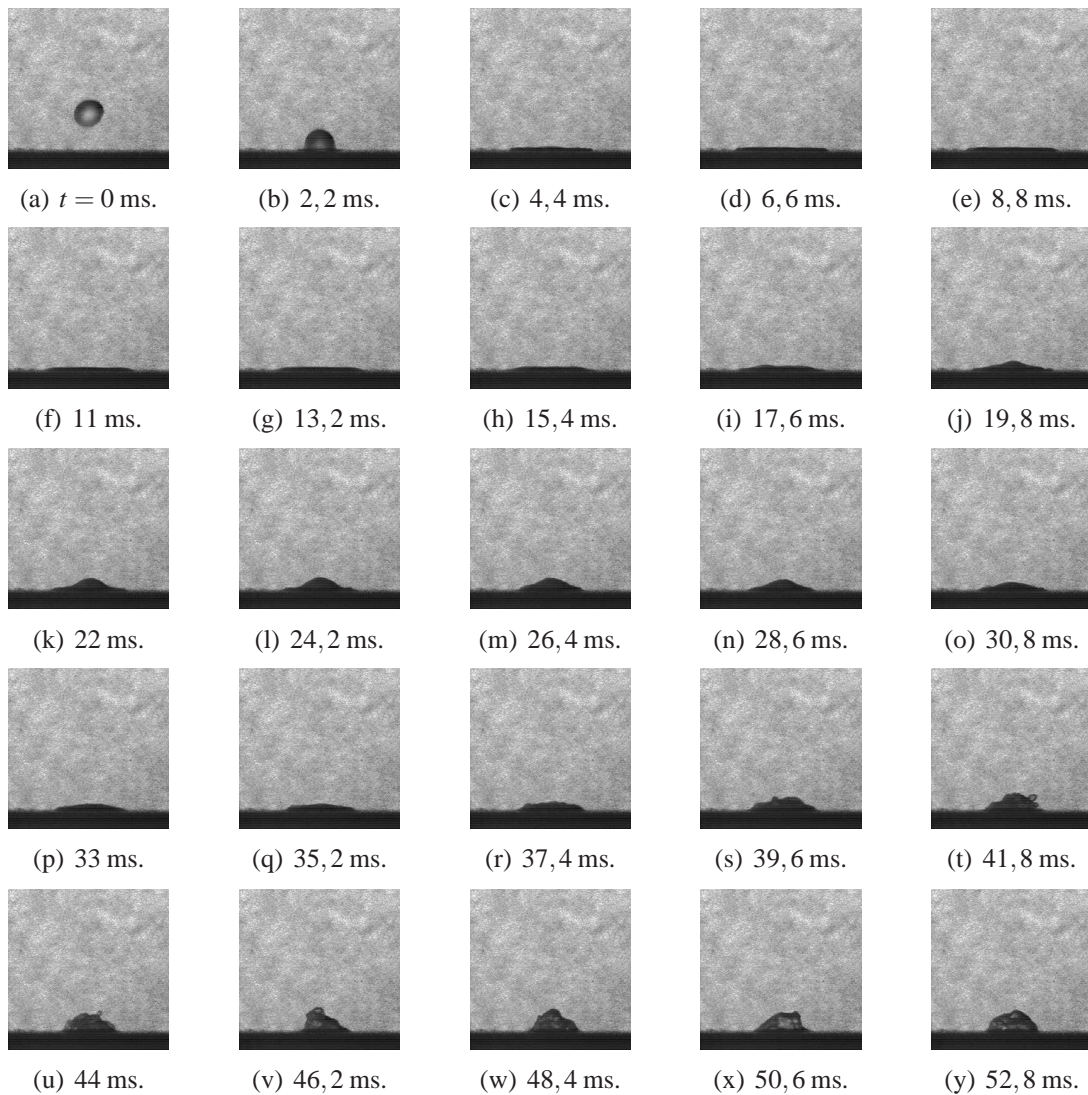


Bild 6.7: Blasensieden auf dem beschichteten Target 8 bei einer Oberflächentemperatur von 480 K. Aufnahmezeit 2250 Hz. Kantenlänge des Bildausschnitt ca. 14 mm.

mit der Korrelation von [Baumeister und Simon \[1973\]](#) (Abweichung $-3,2\%$). Die Korrelation von [Baumeister und Simon](#) ist nur für saubere und ebene (nicht näher spezifiziert) Oberflächen gültig. Deswegen kann sie nicht zur Berechnung der Leidenfrosttemperatur rauer oder beschichteter Targets herangezogen werden.

Im direkten Vergleich dazu ist in [Bild 6.7](#) eine Sequenz des Verdampfungsvorgangs beim Blasensieden für ein Target mit Beschichtung bei derselben Temperatur zu sehen. Target 8 wurde mit dem gleichen Fertigungsverfahren wie Target 7 hergestellt und hat deswegen eine vergleichbare Oberflächenrauigkeit, wurde aber nach der Oberflächengestaltung mit Beschichtung versehen. Wie bereits erwähnt, wird davon ausgegangen, dass alle Targets mit Beschichtung ähnliche Oberflächenrauigkeiten haben.

Bis zum Zeitpunkt $6,6$ ms nach Beginn der Sequenz zeigt sich ein ähnliches Verhalten in beiden Fällen. Der Tropfen deformiert und breitet sich auf der Heizfläche aus. Auffällig ist die größere Ausdehnung im Fall des beschichteten Targets 8. Ab $8,8$ ms hat der Tropfen auf dem unbeschichteten Target 7 bereits wieder begonnen sich zusammenzuziehen. Der Deformierungsvorgang von Tropfen im Kontakt mit einer Temperatur oberhalb der Leidenfrosttemperatur lässt sich nach [Karl \[1997\]](#) mathematisch mit dem Durchmesser-Verhältnis

$$r_{td} = \frac{d(t)}{d_0} \quad (6.2)$$

beschreiben. In Gleichung (6.2) ist $d(t)$ der zeitliche Verlauf des Tropfendurchmessers während der Deformation. Die Form dieser Kurve ist für jedes beliebige Fluid ähnlich. Die maximale Deformation sowie die Deformationsdauer sind abhängig von der Aufprallgeschwindigkeit, dem Tropfendurchmesser und dem Fluid. Der charakteristische zeitliche Verlauf ist in [Bild 6.8](#) dargestellt. Man sieht einen sehr steilen Anstieg der Verformung und einen etwas flacheren Abfall, nach Überschreitung des Maximalwerts. Die Tropfenverformung kommt dadurch zustande, dass sich beim Aufprall kinetische Energie in Oberflächenenergie umwandelt. Dabei begrenzt die Oberflächenspannung die maximale Tropfendeformation $r_{td,max}$. Die Oberflächenspannung bewirkt dann wieder ein Zusammenziehen des Tropfens in Richtung des Zentrums der Flüssigkeit. Weil eine Ausbreitung in Richtung der Wand unmöglich ist, wird die Oberflächenenergie wieder in kinetische Energie umgewandelt und der Tropfen entfernt sich vom Target entgegen der Schwerkraft ($13,2$ ms). Da der Vorgang nicht verlustfrei abläuft, löst sich der Tropfen mit einer geringeren Geschwindigkeit als beim Auftreffen ab. [Karl](#) ermittelt aus seinen Messungen Impulsverluste beim Aufprall auf eine senkrechte Wand von bis zu 60% , d. h. ein beträchtlicher Teil der Aufprallenergie dissipiert in der tropfeninternen Strömung beim Deformationsvorgang. Aus der Sequenz in [Bild 6.6](#) ist nicht ersichtlich, dass durch den Impulsverlust

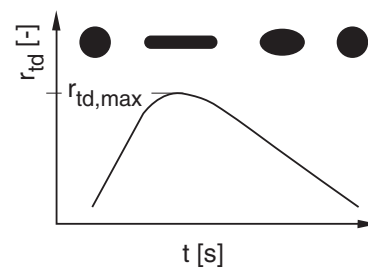


Bild 6.8: Tropfendeformierung.

($13,2$ ms). Da der Vorgang nicht verlustfrei abläuft, löst sich der Tropfen mit einer geringeren Geschwindigkeit als beim Auftreffen ab. [Karl](#) ermittelt aus seinen Messungen Impulsverluste beim Aufprall auf eine senkrechte Wand von bis zu 60% , d. h. ein beträchtlicher Teil der Aufprallenergie dissipiert in der tropfeninternen Strömung beim Deformationsvorgang. Aus der Sequenz in [Bild 6.6](#) ist nicht ersichtlich, dass durch den Impulsverlust

der Tropfen nur einmal reflektiert wird und nach dem Wiederaufprall oszillierend auf seinem Dampfpolster über der Targetoberfläche schwebt, wie dies die Experimente generell zeigen.

Der bei 6,6 ms deformierte Tropfen auf dem beschichteten Target 8 zeigt eine bessere Benetzung und wird dadurch flacher. Er benetzt die Oberfläche und es kommt zu einem intensiven Wärmeübergang im Bereich des Blasensiedens. Blasenbildung ist ab einem Zeitpunkt von 19,8 ms nach Beginn der Sequenz deutlich zu erkennen. Der bessere Wärmeübertragungsmechanismus beim beschichteten Target 8 unter sonst identischen Versuchsbedingungen beruht auf der hohen Porosität der TiO_2 -Beschichtung. Bei porösen Oberflächen wird ein Teil des entstehenden Dampfes zwischen Tropfen und Wand in die poröse Oberflächenschicht transportiert. Durch diesen Abtransport des Dampfes entsteht ein stabiles Dampfpolster zwischen Tropfen und Wand erst bei weit höheren Temperaturen. Im Bereich des Filmsiedens, also nach Überschreitung der Leidenfrosttemperatur, zeigen dichte und poröse Oberflächen keinen Unterschied in ihrem Verdampfungsverhalten [Dröschel, 1997]. Da die Dampfschicht beim beschichteten Target 8 nur partiell ausgebildet ist (\rightarrow Blasen-/Übergangssieden), werden wesentlich höhere Wärmeübergangskoeffizienten erzielt, oder anders formuliert, die Verdampfungszeit wird reduziert. Hinzu kommt, dass der Tropfen beim Aufprall auf das unbeschichtete Target 7 reflektiert wird und ca. 30 ms, also länger als die Interaktionszeit mit dem Target, in der Luft schwebt. In dieser Zeit wird keine Wärme vom Target direkt an den Tropfen übertragen.

6.2.2 Leidenfrosttemperatur verschiedener Oberflächen

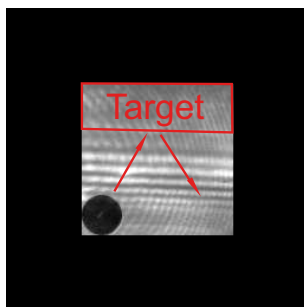


Bild 6.9: Aufprall eines Einzeltropfens.

Der vorherige Abschnitt stellte die beiden Verdampfungsregime Film- (Target 7) und Blasen-/Übergangssieden (Target 8) anschaulich dar. Allerdings lagen die untersuchten Tropfendurchmesser um mindestens eine Größenordnung über dem des in Abschnitt 6.1.1 eingesetzten Sprays. In diesem Abschnitt wird die Leidenfrosttemperatur mit realitätsnahem Tropfendurchmesser ($80 \mu\text{m}$) für verschiedene Oberflächen untersucht. Die Ausrichtung von Einzeltropfengenerator und Target wurde so gewählt, dass die Tropfen entgegen der Schwerkraft auf das Target gelenkt werden, um einer Ablenkung durch die konvektive aufwärts gerichtete Warmluftströmung entgegenzuwirken. Die Annäherung des Tropfens unmittelbar vor dem Aufprall ist in Bild 6.9 zu sehen. Zur

besseren Visualisierung ist der Tropfen mit einer roten gestrichelten Linie hervorgehoben. Die Flugbahn vor und nach dem Aufprall ist durch je einen Pfeil dargestellt. Der Tropfen wurde von anfänglichen $3,8 \text{ m/s}$ am Tropfengeneratortritt auf $1,4 \text{ m/s}$ kurz vor dem Aufprall verzögert. Daraus ergibt sich die We -Zahl zu zwei. Der Bildausschnitt hat eine Kantenlänge von ca. $0,35 \text{ mm}$. Bei der gewählten Aufnahmerate von $13,5 \text{ kHz}$ reduziert

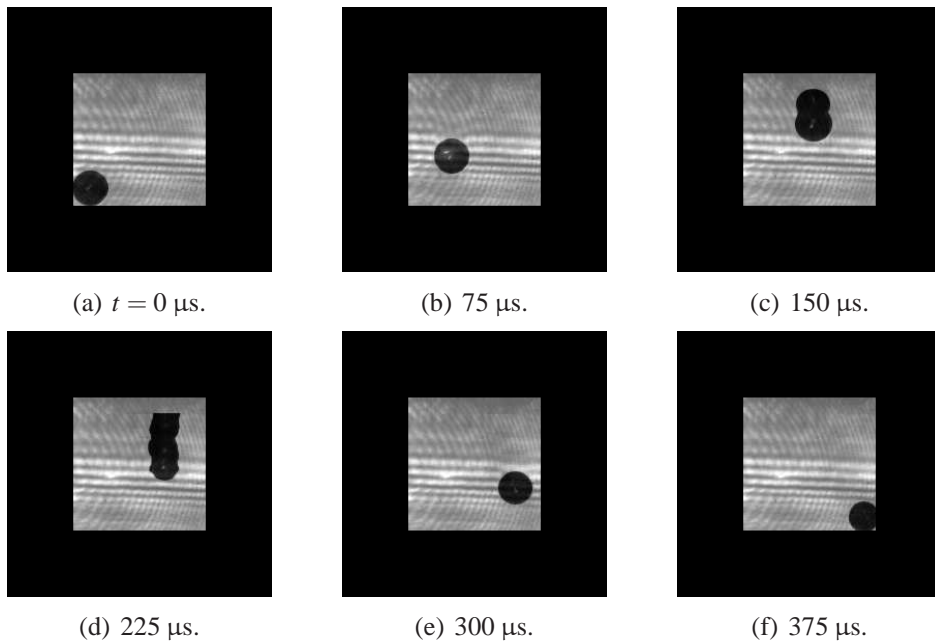


Bild 6.10: Filmsieden von Wasser auf dem unbeschichteten Target 1 bei einer Oberflächentemperatur von 554 K. Aufnahmezeit 13,5 kHz. Kantenlänge des Bildausschnitts ca. 0,35 mm. Befindet sich der Tropfen in Targetnähe, ist sein Spiegelbild auf der (glatten) Oberfläche zu erkennen.

sich die Auflösung der Kamera auf $128 \text{ pixel} \times 128 \text{ pixel}$. Der restliche Bildbereich ist inaktiv und in Bild 6.9 als schwarze Fläche dargestellt. Das Vorgehen ist analog zur Bestimmung der Leidenfrosttemperatur bei Verwendung der Dosierpipette. In Bild 6.10 ist der Aufprallvorgang von Wasser auf Target 1 als Sequenz von sechs Bildern bei 554 K zu sehen. Der Tropfen befindet sich in Bild 6.10(c) unmittelbar vor dem Aufprall, in Bild 6.10(d) direkt nach der Interaktion mit der heißen Wand. Nach Wruck [1998] berechnet sich die Interaktionszeit mit Gleichung (6.3) zu $55 \mu\text{s}$, was in Übereinstimmung mit den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen steht.

$$t = t_{Ray} = \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{\rho_{fl} \cdot d_t^3}{\sigma_{fl}}} \quad (6.3)$$

Mit dem Versuchsaufbau war es nicht möglich, die Leidenfrosttemperatur der beschichteten Targets zu bestimmen, da bis 783 K kein Filmsieden festgestellt wurde. Dies bedeutet also, dass bis 783 K die Wärmeübertragung an einen aufprallenden Tropfen auf ein beschichtetes Target im Bereich des Blasen-/Übergangssiedens mit deutlich höheren Wärmeübergangskoeffizienten als im Filmsieden stattfindet. Ein Überschreiten dieser Temperatur (783 K) war aus zwei Gründen nicht erwünscht: Beim Erwärmen (1) ändert sich die kristallografische Strukturform des TiO_2 von Anatas irreversibel in Rutil [Wilberg, 1995].

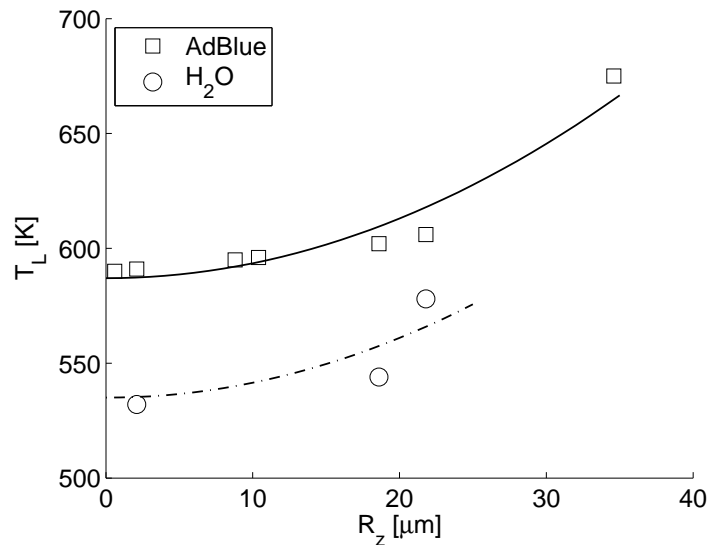


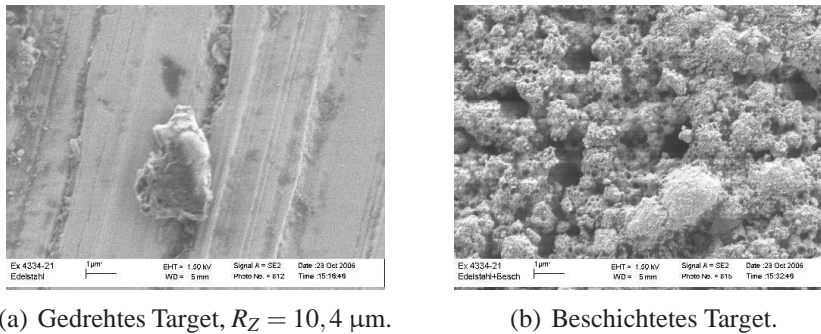
Bild 6.11: Leidenfrosttemperatur von AdBlue und Wasser.

Stelzer et al. [2004] ermitteln den Beginn der Umwandlung des in ihrer Studie als Trägermaterial für V_2O_5 verwendeten TiO_2 im Temperaturbereich von 773 K bis 873 K. Die Autoren berichten über eine Anatas-Rutil-Umwandlung bei niedrigeren Temperaturen für mit V_2O_5 versetztes TiO_2 im Vergleich zu reinem TiO_2 . Die Hydrolyseaktivität von Rutil ist deutlich reduziert, weswegen in der technischen Applikation hohe Temperaturen über 873 K demnach zu vermeiden sind. Weiterhin (2) sind die Positioniereinheiten von Target und Einzeltropfengenerator nicht für höhere Temperaturen ausgelegt.

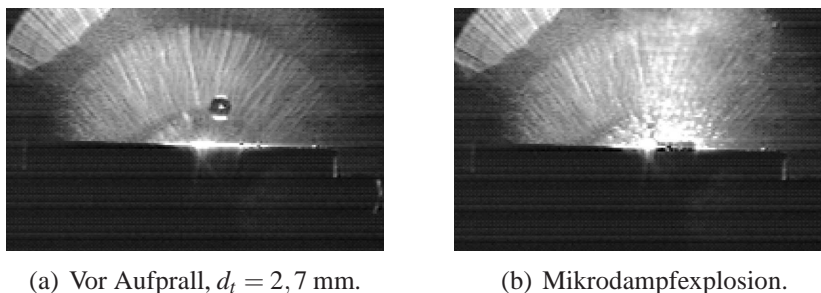
Die Leidenfrosttemperatur für AdBlue und Wasser unbeschichteter Targets ist in Bild 6.11 über der gemessenen Oberflächenrauigkeit aufgetragen. Durch den Harnstoffanteil in AdBlue ergibt sich eine Siedepunkterhöhung, die sich in einer höheren Leidenfrosttemperatur widerspiegelt. Des Weiteren trägt die leicht reduzierte Oberflächenspannung von AdBlue ($\sigma_{\text{AdBlue}} = 62,3 \text{ mN/m}$ [Gmelin, 1971]) gemäß der Korrelation von Baumeister und Simon [1973] ebenfalls zur Erhöhung bei. Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Leidenfrosttemperatur lässt sich aus den Messwerten für den untersuchten Bereich der Oberflächenrauigkeiten über einen empirischen Ansatz für AdBlue mit Gleichung (6.4) beschreiben.

$$T_L = 0,065 \text{ K}/\mu\text{m}^2 \cdot R_z^2 + 587 \text{ K} \quad (6.4)$$

Die ermittelte Kurve für Wasser in Bild 6.11 ist eine Parallelverschiebung zu niedrigeren Temperaturen entsprechend den zuvor aufgeführten physikalischen Zusammenhängen, welche zu einer niedrigeren Leidenfrosttemperatur führen. Mit zunehmender Oberflächenrauigkeit steigt die Leidenfrosttemperatur deutlich an. Einzelne Rauigkeitsspitzen der Targetoberfläche durchdringen das Dampfpolster und sorgen für einen Direktkontakt mit der Flüssigkeit, wodurch der auftreffende Tropfen im Bereich des Übergangssiedens

(a) Gedrehtes Target, $R_Z = 10,4 \mu\text{m}$.

(b) Beschichtetes Target.

Bild 6.12: REM-Aufnahmen bei 20000-facher Vergrößerung.(a) Vor Aufprall, $d_t = 2,7 \text{ mm}$.

(b) Mikrodampfexplosion.

Bild 6.13: Übergangssieden auf dem beschichteten Target 6. Kantenlänge des Bildausschnitts ca. 45 mm.

verdampft bzw. zerstäubt wird. Wird die Targettemperatur weiter erhöht, schließt sich der Dampffilm oberhalb der Targetoberfläche komplett und der auftreffende Tropfen prallt von diesem ab. Mit zunehmender Oberflächenrauigkeit verschiebt sich die Temperatur hin zu höheren Werten. Bei Target 11 mit einer Oberflächenrauigkeit von $R_Z = 58,3 \mu\text{m}$ wurde kein Abprallen des AdBlue-Tropfen bis 783 K festgestellt. Das sich ausbildende Dampfpolster strömt durch die raue Oberfläche ab, wodurch der Tropfen bis zu dieser Temperatur immer direktem Wandkontakt ausgesetzt ist.

In Bild 6.12(a) ist eine REM-Aufnahme eines Targets mit einer spanend bearbeiteten Metalloberfläche (Plandrehen) abgebildet. Zum Vergleich zeigt Bild 6.12(b) ein beschichtetes Target bei gleicher Vergrößerung. Die Porosität der TiO_2 -Beschichtung mit einer typischen Schichtdicke von $\approx 10 \mu\text{m}$ ist deutlich zu erkennen. Wie bereits weiter oben aufgeführt, ist der Verdampfungsvorgang der beschichteten Targets bis 783 K im Bereich des Blasen- oder Übergangssiedens anzusiedeln. Die durch schlagartige Abkühlung beim Verdampfen der auftreffenden Flüssigkeit entstehenden (1) Spannungen, die (2) Volumenzunahme bei Phasenwechsel der Flüssigkeit in den Poren und die (3) verdampfungsinduzierte Kraft (Bild 6.13(b)) haben eine erosive Wirkung. Die drei genannten Gründe führen an extrem mit Tropfen beaufschlagten Stellen zum Abtrag der Beschichtung (Bild 6.14). Hier wird die Metallfolie ($R_Z = 1,2 \mu\text{m}$) freigesetzt und die Leidenfrosttemperatur ($\approx 587 \text{ K}$) liegt

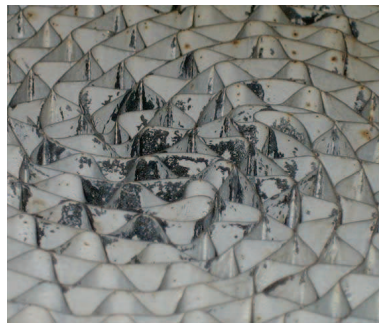


Bild 6.14: Abgeplatzte Beschichtung im Zentrum eines 40 cpsi Substrats aufgrund mechanisch erosiver Belastungen.

deutlich unterhalb der Stellen mit unversehrter Beschichtung (> 783 K), was zu reduzierter Tropfenverdampfung führt, da die Verdampfung im Bereich des Filmsiedens stattfindet.

Da nicht davon auszugehen ist, dass selbst eine Beschichtung mit verbessertem³⁾ Haftvermittler dem Tropfenaufprall standhält, kann der Verdampfungsvorgang über ein Anrauen der Metallfolien, aus denen das Substrat gefertigt wird, optimiert werden. So ergibt sich durch Anrauen der Oberfläche auf $R_Z = 34,6 \mu\text{m}$ (Target 5) eine Erhöhung der Leidenfrosttemperatur für die Materialpaarung Edelstahl 1.4305/AdBlue von mehr als 80 K (vgl. Bild 6.11). An besonders belasteten Stellen, an denen die Beschichtung abplatzen kann, ist so auch ohne Beschichtung eine deutlich höhere Verdampfung im Vergleich zum bisher verwendeten Ausgangsmaterial mit einer sehr glatten Oberfläche erreichbar.

6.3 Verdampfungsregime im Katalysator

Im Abschnitt 6.2 wurde gezeigt, dass die poröse TiO_2 -Beschichtung die Verdampfung durch ein Anheben der Leidenfrosttemperatur beschleunigt. Dieser Effekt kann aber nur dann ausgenutzt werden, wenn die Oberflächentemperatur der von der Strömung konvektiv beheizten Folie deutlich oberhalb der Siedetemperatur der auftreffenden HWL liegt. Aufgrund der Spraykühlung kann es aber zur Ausbildung einer Filmströmung auf der Substratoberfläche kommen. In diesem Fall wäre der Verdampfungsmechanismus fast ausschließlich konvektiver Natur, denn die Wärmeübertragung würde von der heißen Strömung an den Wandfilm stattfinden. Eine Verdampfungssteigerung wäre dann nur auf die Erhöhung der Verweilzeit der Flüssigkeit im Katalysator aufgrund höherer Wandschubspannungen zwischen Flüssigkeitsfilm und Substratwand zurückzuführen.

3) Im Rahmen von Vorversuchen des Projektpartners SÜD-CHEMIE AG, zuvor Consortium für elektrochemische Industrie GmbH (Wacker-Chemie), Teilprojekt B, wurden Luftstrahl- und Ultraschall-Kavitationstests zur Optimierung der Haltbarkeit durchgeführt.

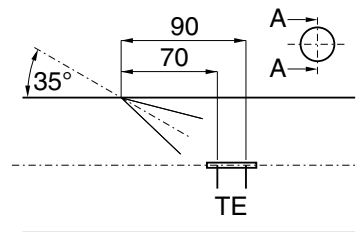


Bild 6.15: Schräge Injektion.

6.3.1 Schräge Injektion

Birkhold et al. [2006] analysierten die Injektion von HWL für SCR-DeNO_x-Systeme. Der Unterschied zum in der vorliegenden Arbeit verwendeten Injektorsystem war wie folgt: Der Drallzerstäuber ist am oberen Ende des Strömungskanal mit einem Anstellwinkel von ca. 35°,⁴⁾ gemessen von der Horizontalen, in Richtung der Rohrachse geneigt angeordnet (Bild 6.15). Der Sauterdurchmesser (*SMD*)⁵⁾ ist bei Birkhold et al. mit einem Wert von 85 μm bei 9 kg/h deutlich größer. Er beträgt in der vorliegenden Arbeit beim maximal gemessenen Durchsatz von 6,2 kg/h 16 μm [Grünwald et al., 2007]. Der Düsenvordruck liegt bei diesem Durchsatz bereits bei 0,47 MPa Überdruck. Der hohe Flüssigkeitsdurchsatz reduziert den Düsenquerschnitt (→ vena contracta). Bei konstantem Luftmassenstrom ergibt sich somit ein höherer Vordruck, der sich mit der verwendeten Konfiguration – die Membranpumpe ist auf einen maximalen Überdruck von 0,5 MPa ausgelegt – aufgrund des zu erwartenden hohen Drucks bei einem Massenstrom von 9 kg/h nicht abbilden lässt. Bei hohen Flüssigkeitsdurchsätzen steht im Vergleich zu Geringen verhältnismäßig wenig Zerstäuberluft zur Verfügung, da der Luftmassenstrom konstant ist. Deswegen ist davon auszugehen, dass bei einem AdBlue-Massenstrom von 9 kg/h der *SMD* oberhalb der gemessenen 16 μm bei 6,2 kg/h liegt, aber dennoch deutlich unter 85 μm, da luftunterstützte Zerstäuber (in der vorliegenden Arbeit verwendet) typischerweise ein deutlich kleineres Tropfengrößenspektrum als Drallzerstäuber erzielen.

Die Seitenwände sind bei Birkhold et al. aus Gründen der optischen Zugänglichkeit aus Glas gefertigt. Eine Metallplatte mit einer Materialstärke von 2 mm ist waagrecht in der Mitte des Kanals angeordnet. Zwei Thermoelemente werden durch Senkbohrungen von unten in die Platte eingeführt und messen die Oberflächentemperatur in axialen Abständen von 70 mm und 90 mm von der Injektorposition. Die Temperaturentwicklung der Platte wird über der Zeit aufgezeichnet. Durch die mittige Anordnung der Platte wird diese stark mit Spray beaufschlagt. Bei konstantem Gasdurchsatz und stufenweise steigendem

4) Der Anstellwinkel wird in dieser Publikation von Birkhold et al. nicht explizit angegeben und wurde deswegen einer früheren Veröffentlichung entnommen [Birkhold et al., 2005].

5) Wird auch als D_{32} bezeichnet.
$$SMD = \frac{\sum N_i \cdot D_i^3}{\sum N_i \cdot D_i^2}$$

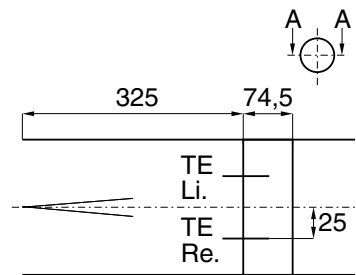


Bild 6.16: Konzentrische Injektion.

Flüssigkeitsdurchsatz fällt die Plattentemperatur zunächst erwartungsgemäß mit zunehmendem Flüssigkeitsdurchsatz ab, bis ab einem gewissen Flüssigkeitsdurchsatz die Oberflächentemperatur schlagartig unter die Siedetemperatur der HWL abfällt (auf ≈ 340 K). Die Umschlagtemperatur liegt im Bereich von 538 K bis 553 K. Es bildet sich ein Flüssigkeitsfilm aus. Die Wandtemperatur wird durch Filmverdampfung sogar weiter abgesenkt.

6.3.2 Konzentrische Injektion

Ein dem Aufbau von [Birkhold et al.](#) ähnliches Grundlagenexperiment wurde am Katalysatorprüfstand (Abschnitt 4.1) aufgebaut (Bild 6.16), um zu überprüfen, ob mit dem in dieser Arbeit verwendeten Injektor für HWL die Plattentemperatur unter die Siedetemperatur der HWL fallen kann. Die Folie, die zur Herstellung der Substrate verwendet wird, wurde mit zwei Thermoelementen Typ K versehen. Die Thermoelemente mit einem Durchmesser von 0,5 mm erfassten den zeitlichen Verlauf der Oberflächentemperatur auf der 74,5 mm langen und 120 mm breiten Folie. Die Thermoelemente befanden sich in Longitudinalrichtung auf gleicher Höhe in der Mitte der Folie und in Transversalrichtung 25 mm außermittig symmetrisch zur Längsachse der Folie. Im nächsten Schritt wurde die Folie mit H-Kat A Katalysator auf einer Breite von 100 mm und der gesamten Länge beschichtet. Die Folie wurde nicht auf der gesamten Breite beschichtet, da sie noch in ein Rohr ($d_i = 110,4$ mm) eingeschweißt wurde. Das Rohr wurde stromab des Injektors in der Anlage so positioniert, dass die Folie waagrecht angeordnet war. Zwischen Injektor und Folie war aus Gründen der optischen Zugänglichkeit ein Glaszylinder montiert. Die Entfernung von der Düse zur Folie betrug wie bei den LIF-Versuchen aus Abschnitt 6.1 325 mm. Hinter der Folie befand sich eine Messzelle mit vier am Umfang verteilten Fenstern, die einen Einblick auf die rückwärtige Seite der Folie zuließen (vgl. ④ in Bild 4.1). Bei konstanter Gastemperatur von 598 K und Durchsatz von $200 \text{ m}^3/\text{h}$ wurde der AdBlue-Massenstrom stufenweise von 1000 g/h in 500 g/h-Schritten bis 4000 g/h erhöht. Jeder Betriebspunkt wurde für 5 min gehalten. Der maximale Durchsatz entsprach einem NO_x -Reduktionspotenzial von 4830 ppm, einem unrealistisch hohem Wert.

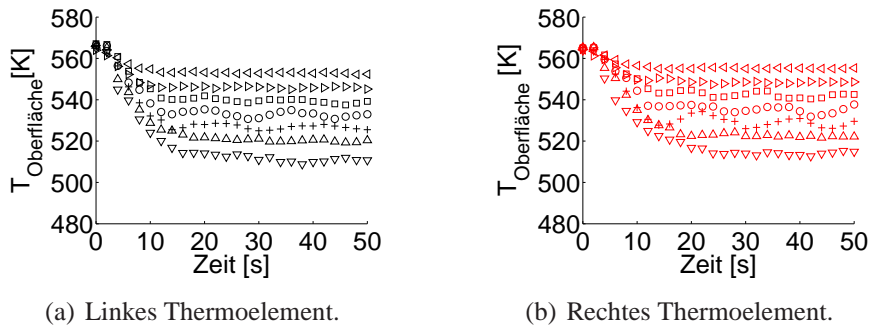


Bild 6.17: Temperaturabsenkung durch Spraykontakt. Gastemperatur vor Injektor 598 K, Gasmassenstrom $200 \text{ m}^3/\text{h}$. AdBlue-Massenstrom: \triangleleft 1000 g/h, \triangleright 1500 g/h, \square 2000 g/h, \circ 2500 g/h, $+$ 3000 g/h, Δ 3500 g/h, ∇ 4000 g/h.

Es zeigt sich bei maximalem Durchsatz eine Abkühlung von $\approx 50 \text{ K}$. Von der jeweils fünfminütigen Beaufschlagung sind in Bild 6.17 nur die ersten 50 s dargestellt. Nach der transienten Abkühlphase in den ersten 20 s ist ein stationärer Zustand erreicht. Die Temperatur ist immer noch ausreichend hoch, um eine Verdampfung im Bereich des Übergangs- oder Blasensieden mit deutlich höheren Wärmeübergangskoeffizienten als im konvektiven Bereich zu ermöglichen, liegt aber unter dem von Birkhold et al. angegebenen Umschlagpunkt.

Die gravierenden Unterschiede beider Studien werden auf die Einbringung des Reduktionsmittels zurückgeführt. Bei Birkhold et al. ist eine ausgeprägte Spraykühlung der auftreffenden Tropfen durch den Anstellwinkel von 35° gegeben. Dadurch haben die Tropfen auch Geschwindigkeitskomponenten orthogonal zur Plattenoberfläche ($u_z \neq 0 \text{ m/s}$), die nach Gleichung (6.5) [Karl, 1997] zu einer größeren Deformierung des aufprallenden Tropfens führen als beim Auftreffen mit nur vernachlässigbar geringen wandnormalen Geschwindigkeitskomponenten (siehe auch Gleichung (6.2)).

$$r_{td,max} = \sqrt{\frac{\rho_{fl} \cdot d_t \cdot u_z^2}{6 \cdot \sigma_{fl}} + 2} \quad (6.5)$$

Der Tropfen breitet sich als Funktion der senkrechten Aufprallgeschwindigkeit u_z und des Tropfendurchmessers d_t auf einen dimensionslosen Radius $\geq \sqrt{2}$ aus. Über diese Fläche $\pi \cdot (r_{td,max} \cdot r_t)^2$ wird Wärme von der Platte an den Tropfen abgegeben. Aus den Randbereichen des Tropfens gelangt ebenfalls Wärme von der Plattenumgebung an den Tropfen. Diese Bereiche kühlen sich dadurch ab. Die Beladung erreicht bei dem von Birkhold et al. angegebenen Temperaturbereich von 538 K bis 553 K eine kritische Beladungsdichte, in der nicht mehr ausreichend Wärme von der Gasströmung an die Platte zum Verdampfen der Tropfen übertragen wird. Als Folge dessen sinkt die Plattentemperatur rapide ab, bis erneut ein stationärer Zustand erreicht wird.

Beim durchgeführten Experiment dieser Arbeit ist das AdBlue bei Auftreffen auf die Folie, mit einem Abstand Düse – Folie von 325 mm, auf einer Fläche mit einem Durchmesser von 55 mm rotationsymmetrisch um die Anlagenachse verteilt (vgl. auch Abschnitt 7.1.1). Das entspricht einer deutlich homogeneren Beaufschlagung. Da das Spray annähernd parallel aus der Düse austritt,⁶⁾ treten nur minimale wandorthogonale Geschwindigkeiten auf und der maximale dimensionslose Ausbreitungsradius $r_{td,max}$ nach Gleichung (6.5) liegt bei $\approx \sqrt{2}$. Die Wärme wird demnach der beschichteten Metallfolie aus einer kleineren Fläche entzogen. Die Tropfenbeaufschlagungsdichte (Tropfen/Fläche) ist so niedrig, dass der konvektive Wärmestrom vom Gas an die Folie ausreichend hoch ist, um die Temperatur näher an der Gastemperatur als an der Siedetemperatur der HWL zu halten. Bis zum maximalen AdBlue-Durchsatz findet die Verdampfung deswegen im Blasen- oder Übergangssieden statt.

6.3.3 Modellierung der Temperaturverteilung in der Substratfolie mit einem eindimensionalen Wärmetransportmodell

Beim Aufprall des Tropfens auf die heiße Folienoberfläche entzieht dieser der Folie die zur weiteren Aufwärmung und zum Phasenwechsel benötigte Energie. Gleichzeitig wird der Folie Wärme an nicht benetzte Flächen durch Konvektion vom Gas an die Folie zugeführt. Typischerweise liegen diese konvektiv zugeführten Wärmestromdichten aber um mindestens eine Größenordnung unterhalb der Wärmestromdichten beim Blasensieden mit direktem Kontakt von Folie und Tropfen ($\rightarrow \dot{q}_{konv.} \approx 10...20 \text{ kW/m}^2$, $\dot{q}_{Kontakt} \approx 1...10 \text{ MW/m}^2$). Daraus resultierend ergibt sich unmittelbar unterhalb des Tropfens, aber auch in angrenzenden Bereichen (Wärmeleitung in der Folie), eine Abkühlung der Folie. Um den Bereich, aus dem Wärme zur Verdampfung des Tropfens entzogen wird, abschätzen zu können, wurde ein eindimensionales Wärmetransportmodell entwickelt. Das Schema ist in Bild 6.18 dargestellt. Ein Tropfen mit einem Durchmesser d_t und der Temperatur $T_{t,0}$ befindet sich unmittelbar vor dem Kontakt mit der Folie. Bei Aufprall vergrößert sich der Durchmesser seiner Auflagefläche zu einem Wert $d_{t,max} = r_{td,max} \cdot d_t$. Die orthogonale Wandgeschwindigkeitskomponente u_z wird zu null angenommen. Dadurch beträgt der maximale Ausbreitungsdurchmesser $d_{t,max} = \sqrt{2} \cdot d_t$. Eine diesem Durchmesser entsprechende Fläche mit infinitesimalen Flächenelementen $2 \cdot \pi \cdot r \cdot \Delta r$ wird als Wärmeübertragungsfläche von der Wand an den Tropfen ($\rightarrow \dot{Q}_\alpha$) angenommen. Diese Fläche ist zeitlich konstant, d. h. eine Kontraktion des Tropfens ist nicht berücksichtigt. An allen anderen Stellen, d. h. dort, wo sich der Tropfen nicht befindet, ist die Folienoberfläche adiabat. Der sprunghafte Übergang von Wärmeübertragung durch Direktkontakt und adiabater Folienoberfläche wird durch einen $arctan$ ($\rightarrow f(r)$) approximiert, der nur eine Funktion der radialen Koordinate ist. Die Wärmeleitung in der Folie erfolgt durch die Fläche $2 \cdot \pi \cdot r \cdot \delta$

6) Der halbe Öffnungswinkel des turbulenten Freistrahls beträgt nach Turns [2000] $4,8^\circ$.

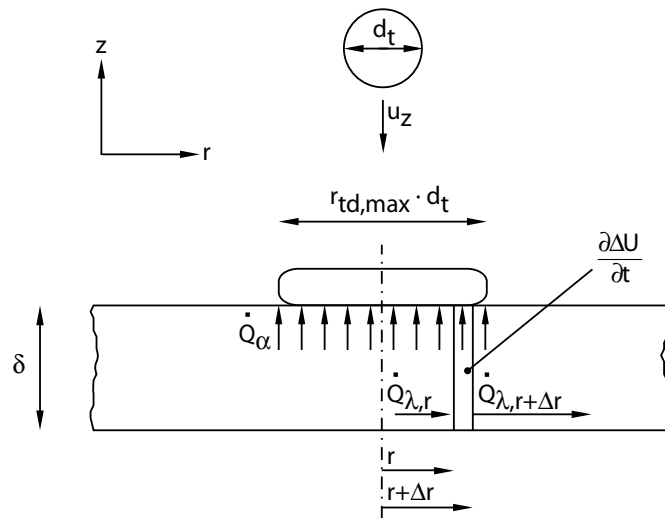


Bild 6.18: Modell zur Bestimmung des Wärmeentzugs aus der Metallfolie bei der Tropfenverdampfung.

und den Temperaturgradienten $\partial T / \partial r$. Die mathematische Formulierung dieser Zusammenhänge ist in Gleichung (6.6) in Form einer Differentialgleichung gezeigt.

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{a}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + f(r) \cdot (T_{t,0} - T) \quad (6.6)$$

Da der konvektiv vom Gas an die Folie übertragene Wärmestrom deutlich niedriger ist als der an den Tropfen abgeführte, wurde dieser in Gleichung (6.6) nicht berücksichtigt. Die Differentialgleichung wurde für drei Tropfendurchmesser, 20 μm , 40 μm und 60 μm , sowie eine Oberflächentemperatur von 573 K im Stadium maximaler Ausdehnung ($d_{t,max}$) gelöst.

Der transiente Verlauf der Folientemperatur T ist in Bild 6.19 dargestellt. Stoffwerte und Berechnungsgrundlagen dazu sind in Anhang E zu finden. Die drei untersuchten Fälle sind übereinander in drei Reihen dargestellt. Jeweils rechts ist der Verlauf der Folientemperatur T über der Zeit t und der radialen Lauflänge r dargestellt, links der zeitliche Temperaturverlauf an ausgewählten radialen Positionen, im Zentrum des Tropfens $r = 0$, am Rand des Tropfens $r = r_{t,max}$, an doppelter Entfernung vom Zentrum zum Tropfenrand $r = 2 \cdot r_{t,max}$ und am Ende des Rechengebiets $r = \max(r)$. Aus den berechneten Temperaturverläufen in der Folie ist ersichtlich, dass der Temperaturabfall, unabhängig vom Tropfendurchmesser, in doppelter Entfernung des Ausbreitungsradius nur noch die Hälfte des Werts vom Tropfenzentrum annimmt. Eine großflächige Temperaturabsenkung in der Folie stellt sich nicht ein. Bei dem 20 μm Tropfen hat sich am Ende der Berechnungszeit bei 20 ms bereits annähernd eine Gleichgewichtstemperatur eingestellt, wogegen bei dem

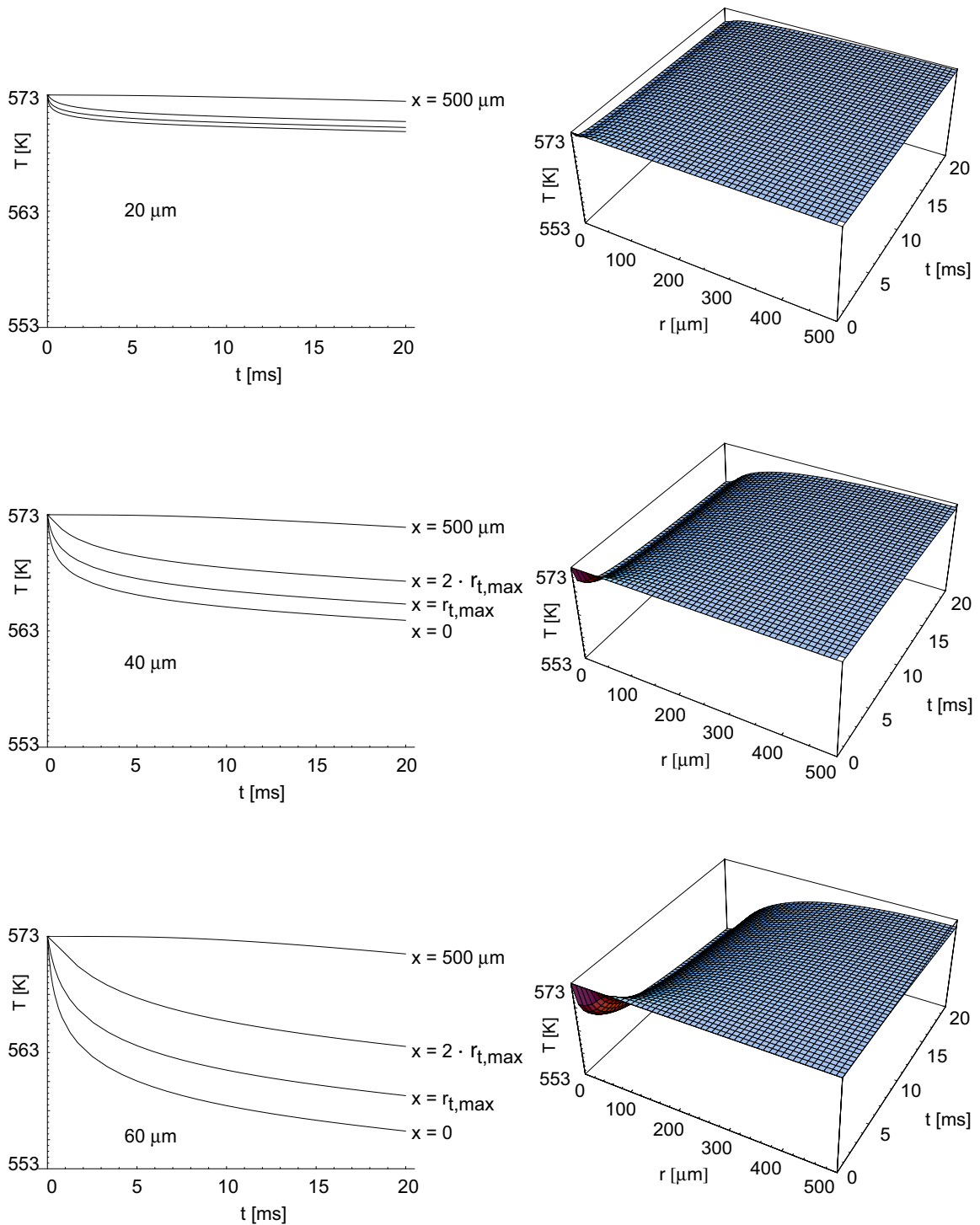


Bild 6.19: Ergebnisse der Modellrechnung für drei Tropfendurchmesser. Von oben nach unten: 20 μm, 40 μm und 60 μm.

60 μm Tropfen weiter Wärme von angrenzenden Bereichen durch Wärmeleitung in der Folie an den Tropfen strömt.

Die spezifische Reaktionsenthalpie von Harnstoff liegt ca. 35% über der Verdampfungsenthalpie von Wasser. Gemäß der Ausführungen in Abschnitt 2.3.1 verdampft zunächst das im Tropfen der HWL enthaltene Wasser, d. h. während der Flugzeit von Injektor bis Katalysatoreintritt nimmt die Harnstoffkonzentration zu. Als *worst case* Annahme wird zum Berechnen der Verdampfungszeit aus dem zugeführten Wärmestrom \dot{Q} und der Verdampfungsenthalpie Δh bei den drei Durchmessern 20 μm , 40 μm und 60 μm die Verdampfungsenthalpie von reinem Harnstoff verwendet. Unter Berücksichtigung aller getroffenen Vereinfachungen ergeben sich Verdampfungszeiten von 7,8 ms, 15,6 ms und 24,4 ms. Bei konstanter Wärmestromdichte \dot{q} nimmt die Verdampfungszeit linear mit dem Durchmesser zu:

$$t_1 = t_2 \cdot \frac{d_1}{d_2}. \quad (6.7)$$

Bei einem hohen Durchsatz (4000 g/h AdBlue ergeben bei vollständiger Thermo- und Hydrolyse 4830 ppm NH_3) hat das Dosierventil eine Öffnungszeit (\rightarrow Pulsbreite) von 83,6 ms. Die Dosierfrequenz beträgt betriebspunktunabhängig 4 Hz. Das Tropfenmodell zeigt somit, dass nach Verdampfung des Tropfens ausreichend Zeit bis zum nächsten Dosierpuls bleibt, um der Folie an der vom Tropfen beeinflussten Stelle wieder Wärme zuzuführen. Die starke Abstraktion des Modells liefert keine exakte Temperaturverteilung, dient aber zum besseren Verständnis der auftretenden Phänomene. Der berechnete Temperaturgradient im Tropfenzentrum zu Beginn der Interaktion (35000 K/s) stimmt mit Messungen von [Wruck \[1998\]](#) überein. Der berechnete zeitliche Verlauf ist plausibel.

Als Fazit kann aus den experimentellen und theoretischen Studien abgeleitet werden, dass eine achsparallele Anordnung des Injektors zur Vermeidung eines Flüssigkeitsfilms erforderlich ist. Des Weiteren trägt eine hohe Sprayqualität in Form kleiner Tropfen sicher auch zur Vermeidung von Wandfilmbildung bei.

7 Verdampfung und Harnstoffumsatz

7.1 Bedeutung der Homogenisierung vor dem Katalysator

Die gleichmäßige Beaufschlagung des Katalysators mit AdBlue bzw. flüssigem Harnstoff (bei vollständiger Verdampfung des Wassers oder Verwendung von Harnstoff in Pelletform) ist von entscheidender Bedeutung für die Effizienz der Umsetzung. Je inhomogener, desto größer muss der Katalysator ausfallen, da seine innere geometrische Oberfläche nicht optimal ausgenutzt wird. Es wurden vier Injektorkonfigurationen untersucht:

- ▷ AdBlue ohne DM
- ▷ AdBlue mit DM
- ▷ AdBlue ohne DM mit verlängerter Homogenisierungsstrecke (AdBlue 1070 mm)
- ▷ Pellets mit DM

Bei der Wahl der Entfernung zwischen Düse und Katalysator wurde so vorgegangen, dass eine Benetzung der Rohrwand mit HWL minimal ist und gleichzeitig die Katalysatorquerschnittsfläche optimal beaufschlagt wird. Die Länge betrug, wenn nicht explizit erwähnt, 325 mm, das entspricht ungefähr $3 \cdot d_{hyd}$.

7.1.1 Radiale Dispersion verschiedener Injektorkonzepte

Zur Beurteilung der radialen Dispersion des eingebrachten Reduktionsmittels vor dem Katalysator wurden Traversierungsmessungen mit dem in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt. Die Reduktionsmittelbeladung (Harnstoffmassenstrom) ist bei allen Betriebspunkten konstant und ergibt ein NO_x -Reduktionspotenzial von 1000 ppm. Dieses verhältnismäßig niedrige NO_x -Reduktionspotenzial wurde gewählt, um die hohen Konzentrationsspitzen bei allen Konfigurationen noch akkurat mit dem FT-IR-Spektrometer erfassen zu können, da die Kalibrierspektren für NH_3 nur bis 4000 ppm hinterlegt sind. Wie später zu sehen sein wird (Bild 7.1), liegt bei einer der untersuchten Konfigurationen ein Konzentrationsprofil mit lokalem Maximum¹⁾ deutlich oberhalb der integralen Konzentration vor.

1) Auf der Rohrachse liegt ein Konzentrationsmaximum mit der ca. zwei- bis dreifachen Menge, die bei perfekter Durchmischung des Reduktionsmittels zu erwarten wäre, vor.

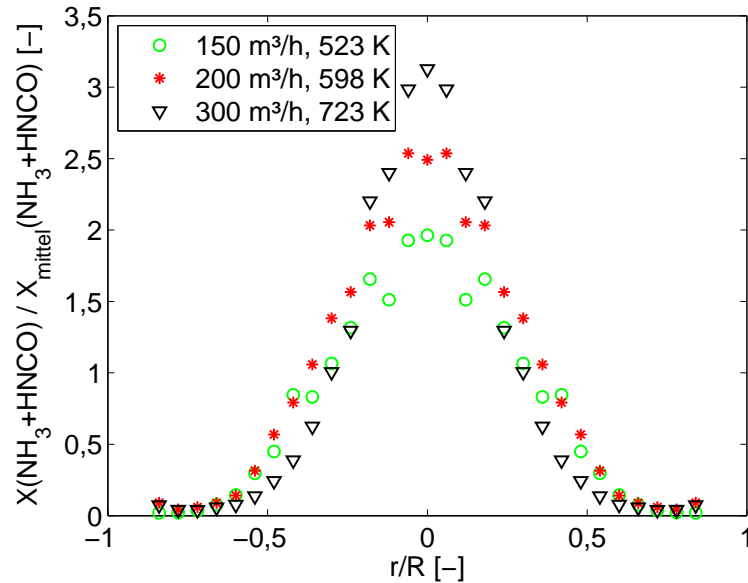


Bild 7.1: Radiale Konzentrationsprofile ohne Deltamischer auf der vertikalen Symmetrieachse unmittelbar vor Katalysator. Entfernung Injektor – Katalysator 325 mm.

AdBlue ohne DM

Bild 7.1 zeigt die radiale Verteilung der Harnstoffzersetzungsprodukte NH_3 und HNCO für AdBlue ohne DM. Die Konzentration ist darin mit der mittleren Konzentration (bei idealer Homogenisierung) entdimensioniert dargestellt. Aufgrund der Rotationsymmetrie des Sprays wurde von der Mitte ausgehend nur in eine Richtung traversiert (nur bei AdBlue ohne DM). Aus dem Diagramm sieht man, dass ungefähr 50% der Katalysatoreintrittsstirnfläche mit Spray beaufschlagt werden. Die gemessene Dispersion ist näherungsweise in Übereinstimmung mit dem Öffnungswinkel des turbulenten Freistrahls, der aus der Zerstäuberdüse austritt, wobei die Hauptströmung einen Einfluss auf die radiale Eindringtiefe hat. Der halbe Öffnungswinkel des turbulenten Freistrahls beträgt nach Turns [2000] $4,8^\circ$. Somit ergibt sich bei einer Distanz von 325 mm von der Düse eine Öffnungsfläche mit einem Radius $r/R \approx 0,5$. Mit zunehmendem Impuls der Hauptströmung wird das Spray zusammengedrückt. Dies äußert sich in einer engeren Verteilung mit einem größeren Maximalwert im Zentrum. Das Integral der Kurve

$$\eta_{HZ} = \frac{1}{R \cdot \bar{X}(\text{NH}_3 + \text{HNCO})} \int_{-r}^{+r} X(\text{NH}_3 + \text{HNCO}) dr = \frac{1}{R \cdot 2 \cdot \bar{X}((\text{NH}_2)_2\text{CO})} \int_{-r}^{+r} X(\text{NH}_3 + \text{HNCO}) dr \quad (7.1)$$

dient als Kontrollwert und stellt den HZG nach Gleichung (4.1) dar. Durch die Schrittweite der traversierbaren Absaugsonde wird die Anzahl N der Messstellen vorgegeben, die den

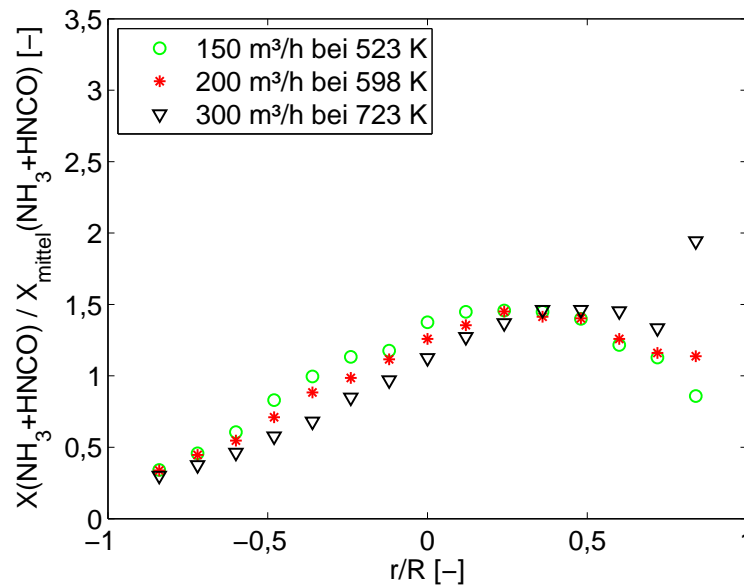


Bild 7.2: Radiale Konzentrationsprofile mit Deltamischer auf der vertikalen Symmetrieachse unmittelbar vor Katalysator. Entfernung Injektor – Katalysator 325 mm.

radialen Konzentrationsverlauf repräsentieren. Mit dem Harnstoffmassenstrom und der gemessenen Konzentration der Harnstoffzersetzungsprodukte an jeder Messstelle lässt sich somit der HZG bestimmen:

$$\eta_{HZ} = \frac{1}{N \cdot 2 \cdot \bar{X}_r((\text{NH}_2)_2\text{CO})} \sum_r^N X_r(\text{NH}_3 + \text{HNCO}). \quad (7.2)$$

Für den niedrigsten Betriebspunkt liegt der HZG nur bei 81%, was zum einen auf die niedrige Temperatur, zum anderen aber auch auf die mäßige Homogenisierung zurückzuführen ist. Schon ab 598 K wird der gesamte Harnstoff in die Gasphase überführt.

AdBlue mit DM

Bild 7.2 stellt die radiale Konzentrationsverteilung vor dem Katalysatoreintritt bei Einsatz des Deltamischers dar. Der DM bewirkt mit seinem gegenläufigen Wirbelpaar eine deutlich bessere Gleichverteilung. Das Konzentrationsmaximum ist nach rechts verschoben. Dies entspricht einer Verlagerung in Richtung Rohrunterseite und beruht auf der Superposition der Mischeffekte der Sekundärwirbel und des Trägheitseinflusses. Am untersten Messpunkt $r/R = 0,8$ ist mit zunehmendem Durchsatz eine Abweichung vom Kurvenverlauf in Richtung hoher Konzentrationen zu erkennen. Dies ist damit zu begründen, dass die Umfangsgeschwindigkeit der Mischwirbel proportional zur Strömungsgeschwindigkeit steigt. In der Rohrmitte treten nach unten gerichtete Geschwindigkeitsmaxima auf, die am Rohrboden durch Umlenkung eine trägheitsbedingte Abscheidung großer Partikel hervorrufen

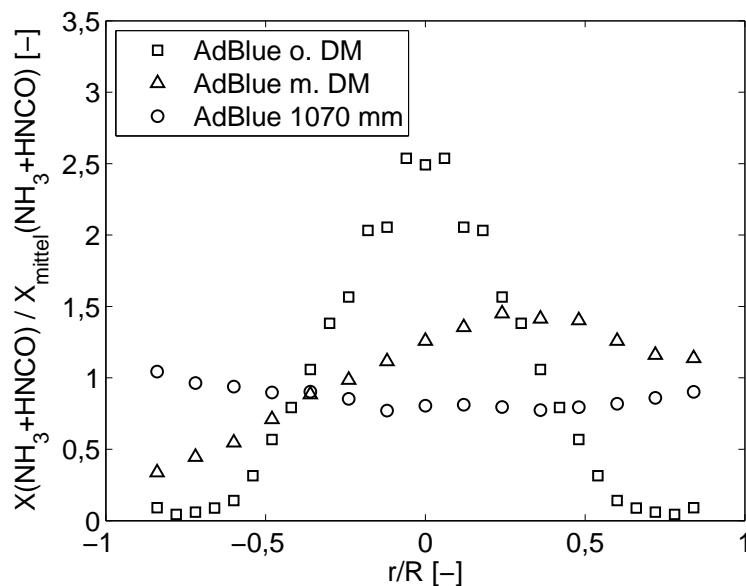


Bild 7.3: Radiale Konzentrationsprofile verschiedener Injektorkonzepte auf der vertikalen Symmetrieachse unmittelbar vor Katalysator bei $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und 598 K .

(vgl. Bild C.5 im Anhang). Neben der besseren Homogenisierung im Vergleich zu AdBlue ohne DM ist der Konzentrationsverlauf bei Einsatz des DM nur in geringem Maß vom Durchsatz abhängig. Der HZG zeigt mit Werten zwischen 103% und 106% vollständige Überführung des Harnstoffs in seine gasförmigen Zersetzungsprodukte. Werte über 100% sind theoretisch nicht möglich. Sie resultieren aus Messfehlern der vielen Größen (\dot{V}_{Luft} , $\dot{m}((\text{NH}_2)_2\text{CO})$, $X(\text{NH}_3)$ und $X(\text{H}_2\text{CO})$) bei der Bestimmung des HZG. Dank guter Homogenisierung wird, im Gegensatz zur Konfiguration ohne Mischer, auch beim niedrigsten Betriebspunkt ein vollständiger Umsatz von Harnstoff erzielt. Es steht mehr Katalysatoroberfläche zur Verdampfung zur Verfügung. Außerdem erfahren die HWL-Tropfen durch das DM-Wirbelpaar eine höhere Verweilzeit in der Gasströmung vor Eintritt in den Katalysator, was zu höheren Vorverdampfungsraten führt.

AdBlue 1070 mm

Eine Verlängerung der Homogenisierungsstrecke auf 1070 mm, das entspricht ungefähr $10 \cdot d_{\text{hyd}}$, bringt eine annähernd perfekte Gleichverteilung über den Katalysatoreintrittsquerschnitt. In Bild 7.3 sind die drei Varianten bei $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und 598 K gegenübergestellt. Auffällig ist, dass ein Großteil der Messwerte unterhalb von eins auf der Ordinate für die Variante mit langer Homogenisierungsstrecke liegt. Der integrale Wert des HZG liegt bei AdBlue 1070 mm mit 86% unterhalb des Werts für die Variante ohne DM ($\eta_{\text{HZ, AdBlue ohne DM}} = 101\%$). Ein nicht unerheblicher Anteil von 14% des eingedüsten

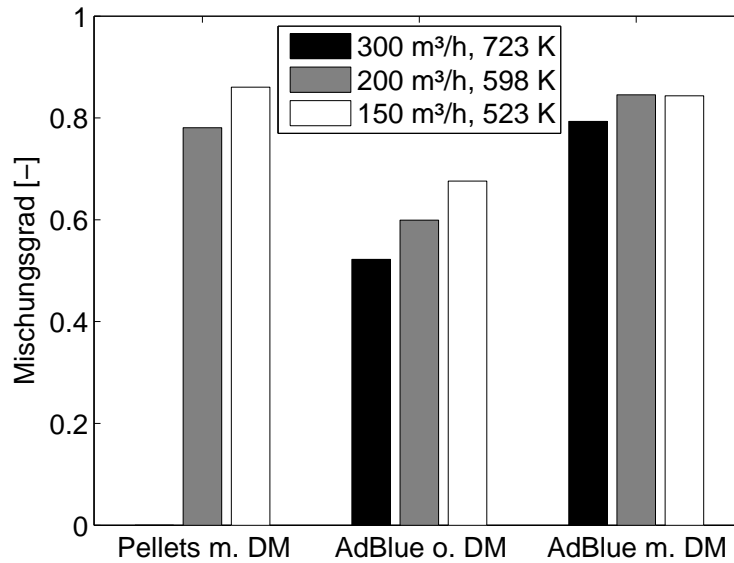


Bild 7.4: Berechneter Mischungsgrad verschiedener Injektorkonzepte.

Harnstoffs verbleibt in Form von Rückständen an der Rohrwand vor Eintritt in den Katalysator.

Mischungsgrad AdBlue mit/ohne DM und Pellets mit DM

Zur besseren Beurteilung der Homogenisierung wurde von Grünwald et al. [2005] ein Mischungsgrad definiert. Dieser ist in Gleichung (7.3) dargestellt und kann Werte zwischen null und eins annehmen. Ein Wert von eins repräsentiert dabei eine perfekte Gleichverteilung über dem Querschnitt.

$$\eta_{\text{Mischung}} = 1 - 0,5 \cdot \sum_i \left(\left| \frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}} \right| \right) \cdot \frac{\dot{V}_i}{\bar{V}} \quad (7.3)$$

Bei der Berechnung des Mischungsgrads nach Gleichung (7.3) wird von einem blockförmigen Geschwindigkeitsprofil in dem Rohr vor Katalysator ausgegangen. Diese Betrachtungsweise ist näherungsweise²⁾ zulässig, da dort die Re -Zahl bei allen Betriebspunkten $\gg 2300$ ($Re_{\text{min}} = 13650$) ist. Somit gelangt in alle Kanäle des Katalysators, der als Patternator dient, der gleiche Volumenstrom. Bild 7.4 zeigt den berechneten Mischungsgrad für die Fälle AdBlue mit und ohne DM. Im direkten Vergleich ist auch der Mischungsgrad beim Einsatz von Harnstoff in Pelletform dargestellt (Verfahrensbeschreibung siehe Abschnitt B.2 im Anhang). Der Betriebspunkt mit dem höchsten Luftdurchsatz konnte für die

2) Das Geschwindigkeitsprofil der turbulenten Rohrströmung lässt sich näherungsweise wie folgt beschreiben: $\frac{u_x}{u_{x,\text{max}}} = \left(1 - \frac{r}{R}\right)^n$, mit $n = 1/7$ [Truckenbrodt, 1996].

Pellets nicht dargestellt werden, da der Dampfgenerator der Fa. HYGROMATIK Lufttechnischer Apparatebau GmbH, Typ HL06 Comfort, zur Bereitstellung des Wassers für die Hydrolyse, den im Katalysatorprüfstand geforderten Druck nicht aufbringen konnte. Wie die Traversierungsmessungen bereits zeigten, liegt bei AdBlue mit DM grundsätzlich eine bessere Homogenisierung vor als ohne. Die angesprochene Abweichung hin zu höheren Konzentrationen am unteren Rohrende zeigt sich auch im Mischungsgrad. Im mittleren Betriebspunkt macht sich der Konzentrationspeak an der Rohrunterseite allerdings noch nicht bemerkbar, da im Mittel eine bessere Homogenisierung als im Leichtlastfall erreicht wird. Erst bei hohen Durchsätzen dominiert die Schwerkraftabscheidung und zeigt sich im Mischungsgrad. Die Differenz ist niedriger als bei der Variante ohne DM. Hier wirkt sich das Zusammendrücken des Sprays mit zunehmendem Hauptimpuls negativ auf den Mischungsgrad aus. Bei Einsatz der Pellets hat die grobe Partikelgrößenverteilung, der *MMD* liegt bei 150 μm (vgl. Tabelle B.1 im Anhang), Einfluss auf die Abscheidung am Rohrboden. Trotz dieses größenbedingten Nachteils von Harnstoffpellets werden ca. 20% höhere Mischungsgrade im Vergleich zu AdBlue ohne DM erzielt. Der Vorteil der Konfiguration von AdBlue mit DM beim Mischungsgrad liegt, abhängig vom Durchsatz, zwischen 20% und 35%. Zum Vergleich: Der Mischungsgrad der vermeintlich perfekten Dispersion für die 1070 mm lange Homogenisierungsstrecke aus Bild 7.3 liegt bei 93% und somit nur 8% höher, wobei aber ein nicht unerheblicher Anteil an Harnstoff an der Rohrwand abgeschieden (bei 200 m^3/h und 598 K 14%) wird, was unbedingt vermieden werden muss.

7.1.2 Einfluss der radialen Dispersion auf die Konvertierung

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Katalysatorbeaufschlagung untersucht. Für die Messungen wird basierend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 6 als H-Kat A ein beschichtetes MX/PE-Substrat mit $l = 74,5 \text{ mm}$, $d = 96 \text{ mm}$ und 40 cpsi eingesetzt. Dieses Substrat hat eine Verdampfungsleistung³⁾ von ca. 80% (vgl. Bild 6.5(c) in Abschnitt 6.1.2) und liegt damit ca. 10% unter dem eines gleichlangen 75-Zellers. Dennoch wurde das Substrat mit nur 40 cpsi gewählt, da es aufgrund der geringeren Zelligkeit (größerer hydraulischer Kanaldurchmesser) eine geringere Verstopfungsneigung hat. Als H-Kat B kam ein LS/PE-Substrat mit $l = 150 \text{ mm}$, $d = 100 \text{ mm}$ und 200 cpsi zum Einsatz. Auf der Anströmseite steht das Hüllrohr 5 mm über. Der H-Kat A mit geringerem Durchmesser wurde bis zur Stirnseite des H-Kat B in diesen eingeschoben. Die Hüllrohre wurden dann miteinander verschweißt.

Variation der Raumgeschwindigkeit bei 523 K

Bild 7.5 zeigt den HZG für die vier Varianten, AdBlue ohne DM, AdBlue mit DM, AdBlue 1070 mm und Pellets mit DM bei 523 K als Funktion der Raumgeschwindigkeit. Die

3) Die Messungen zur Bestimmung der Verdampfungsleistung wurden mit Wasser durchgeführt und sind deswegen nicht direkt auf AdBlue übertragbar.

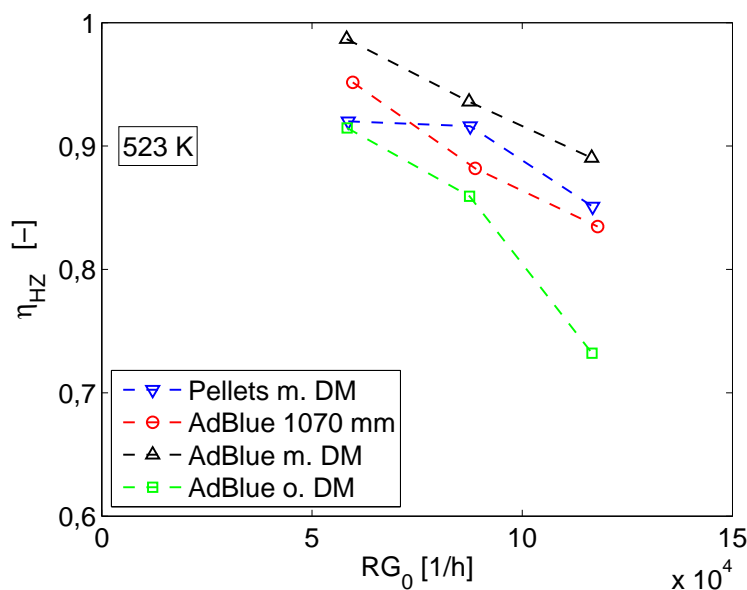


Bild 7.5: Harnstoffzersetzungsgrad verschiedener Injektorkonzepte bei 523 K.

Konfiguration AdBlue mit DM zeigt die höchsten HZG, da hier der gesamte Querschnitt beaufschlagt und die Rohrwand stromauf des Katalysators wenig benetzt wird. Die berechneten HZG liegen dicht beieinander, dennoch ist ein Unterschied zwischen den vier Verfahren zu erkennen. In der Reihenfolge AdBlue mit DM, Pellets mit DM, AdBlue 1070 mm und AdBlue ohne DM sinkt der HZG. Außerdem fällt er mit steigender Raumgeschwindigkeit, also sinkender Verweilzeit, ab.

Die Konfiguration AdBlue ohne DM zeigt die niedrigsten HZG. Grund dafür ist die lokale Überbeaufschlagung des Katalysators. Die Temperatur in der Nähe der Katalysatorachse wird so stark abgesenkt, dass nicht mehr ausreichend Energie für die vollständige Thermolyse des Harnstoffs bereitgestellt werden kann. Das Feststoffverfahren mit Pellets zeigt trotz der, im Vergleich mit AdBlue, großen Partikel, im unteren Temperaturbereich einen deutlichen Vorteil gegenüber der Konfiguration AdBlue ohne DM. Bei gleicher Harnstoffmasse muss das in AdBlue zusätzlich vorhandene Wasser verdampft werden, wodurch es zu einer stärkeren Temperaturabsenkung im Vergleich zu Pellets mit DM kommt. Als Folge dessen steht nicht mehr ausreichend Wärme für die Harnstoffzersetzung zur Verfügung.

Ähnliche Tendenzen sind beim HWG (Bild 7.6) auszumachen. AdBlue ohne DM grenzt sich jetzt klar von den anderen drei Konzepten nach unten ab. So zeigt diese Konfiguration im Vergleich zu Pellets mit DM einen ca. 27% geringeren HWG bei maximaler Raumgeschwindigkeit von 116000 1/h. Dieser geringere HWG ist durch die lokale Reduktionsmittelbeaufschlagung in der Nähe der Substratachse erklärbar (vgl. Bild 7.1). Sie führt zu einem hohen HNCO-Durchbruch, der sich direkt in einem reduzierten HWG widerspiegelt. Ein Großteil der mit Reduktionsmittel beaufschlagten Katalysatoroberfläche

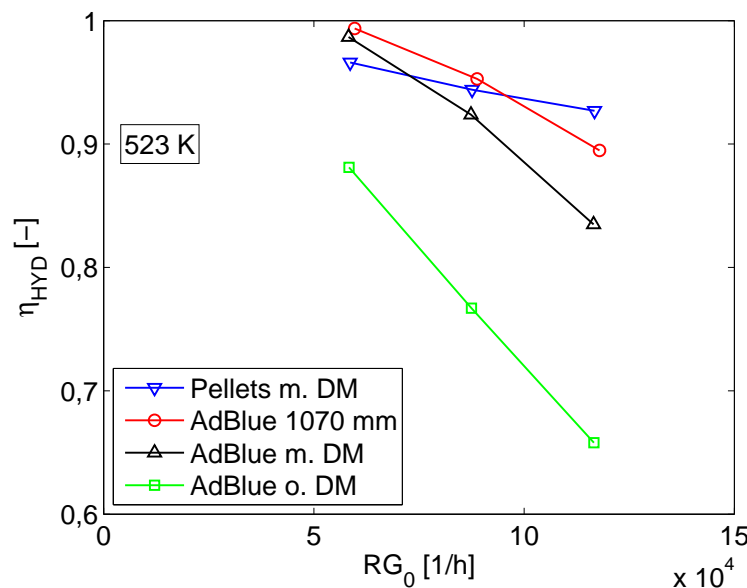


Bild 7.6: Hydrolysewirkungsgrad verschiedener Injektorkonzepte bei 523 K.

dient zum Verdampfen von Wasser und Harnstoff, wobei nur wenig Fläche für die Hydrolyse übrig bleibt, während der äußere, nicht mit Reduktionsmittel beaufschlagte Ringspalt ungenutzt bleibt. Es zeigt sich allgemein bei 523 K mit steigender Raumgeschwindigkeit eine Abnahme des HWG.

Variation der Raumgeschwindigkeit bei 598 K

Der HZG und der HWG bei 598 K sind in Bild 7.7 und Bild 7.8 dargestellt. Bei 598 K zeigt die Konfiguration Pellets mit DM besonders bei hohen Raumgeschwindigkeiten niedrige HZG. Der Nachteil großer Harnstoffpartikel wird deutlich. Einige Harnstoffpartikel in fester oder flüssiger Phase passieren den Katalysator, wogegen bei den flüssigen Verfahren vollständiger Harnstoffumsatz über den gesamten Bereich der Raumgeschwindigkeit erzielt wird. Selbst bei minimaler Verweilzeit wird der Harnstoff vollständig in seine gasförmigen Zersetzungsprodukte überführt. Die Konfiguration Pellets mit DM stellt eine Ausnahme dar: Der HZG sinkt mit zunehmender Raumgeschwindigkeit, da sich beim Mahlverfahren bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten vermutlich trägheitsbedingt vermehrt Partikel am Rohrboden ansammeln (vgl. Abschnitt 7.1.1). AdBlue 1070 mm erreicht einen vom Durchsatz unabhängigen HZG < 1. Dieser auf Wandabscheidung beruhende HZG < 1 wurde bereits in Abschnitt 7.1.1 vermutet und kann hier bestätigt werden.

Trotz des schlechten HZG liegt der HWG der Konfiguration Pellets mit DM bei hohen Raumgeschwindigkeiten noch geringfügig (+4%) über dem von AdBlue ohne DM. Die Vergasung des Harnstoffs (Thermolyse nach Gleichung (1.4)) und die Hydrolyse

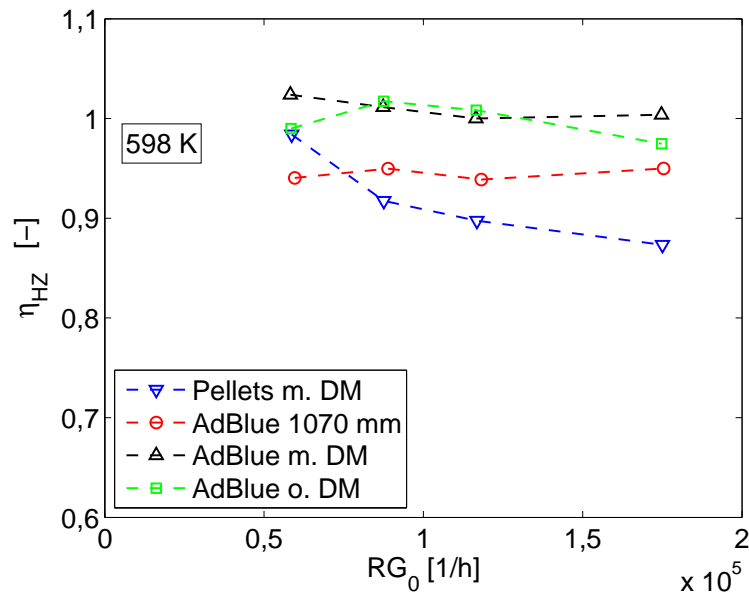


Bild 7.7: Harnstoffzersetzungsgrad verschiedener Injektorkonzepte bei 598 K.

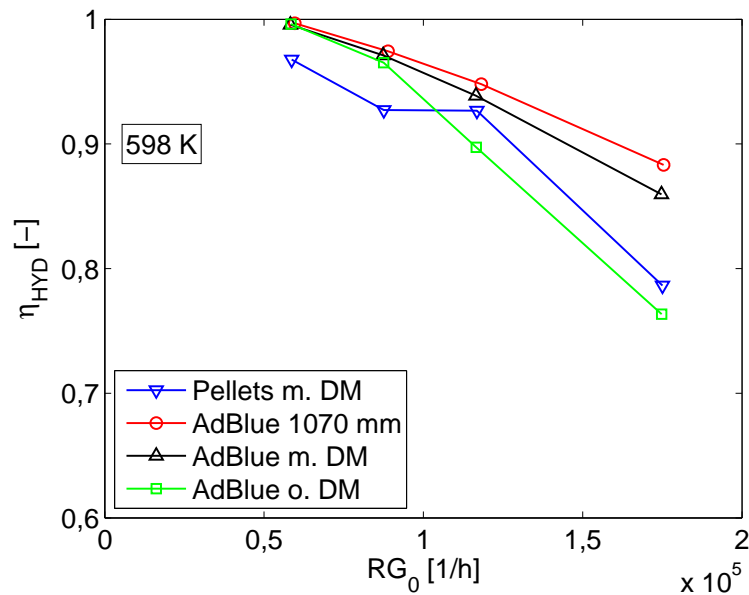


Bild 7.8: Hydrolysewirkungsgrad verschiedener Injektorkonzepte bei 598 K.

(Gleichung (1.5)) laufen bei AdBlue erst n a c h der Wasserverdampfung ab. Bei den drei Varianten mit AdBlue wird der gesamte Harnstoff, abgesehen von dem Anteil der bei AdBlue 1070 mm vor dem Katalysator abgeschieden wird, umgesetzt. Die lokale Überbeaufschlagung bei AdBlue ohne DM führt dazu, dass ein vollständiger Umsatz des Harnstoffs

erst im hinteren Substratteil erreicht wird. Es verbleibt nicht ausreichend viel Substratoberfläche, um die bei der Thermolyse entstandene HNCO umzusetzen. Die Unterschiede des HWG bei 598 K sind weniger stark ausgeprägt als bei 523 K, da die Substrattemperatur selbst beim Einsatz von AdBlue und der damit verbundenen Temperaturabsenkung aufgrund der Wasserverdampfung deutlich oberhalb (+134 K) der Schmelztemperatur von Harnstoff liegt (vgl. Bild 6.17). Somit fallen lokale Temperatursenken weniger stark ins Gewicht.

Zur besseren Unterscheidung der verschiedenen Injektorkonzepte bei hohen Temperaturen (598 K) wäre ein kürzeres Substrat bei gleichem Querschnitt erforderlich. Dadurch würde sich eine inhomogene Beaufschlagungen und die damit verbundene lokale Überladung des Substrats mit Reduktionsmittel deutlich negativ auf den HZG und den HWG auswirken.

7.2 Radiales Dispersionsvermögen der Substrate

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, ist selbst beim Einsatz des DM eine betriebspunkt-unabhängige Gleichverteilung nicht gewährleistet. Strukturierte Metallsubstrate mit internem Stofftransport werden üblicherweise eingesetzt, um etwaige Ungleichmäßigkeiten auf der Anströmseite während der Durchströmung im Substrat auszugleichen. Der in Abschnitt 4.1.2 beschriebene Anlagenaufbau wird zur Bestimmung des Mischungsvermögens der untersuchten Substrate verwendet. Die Nomenklatur der Substrate und deren Geometrie wurde in Abschnitt 4.2 vorgestellt. Die radiale Dispersion am Substratauslass zeigt Bild 7.9. Das Tracergas CO_2 wurde auf der Substratachse in einen Kanal dotiert. Das Verhältnis aus radialer Tracergaskonzentration $X(\text{CO}_2)$ und mittlerer CO_2 -Konzentration $\bar{X}(\text{CO}_2)$ (ermittelt über das Verhältnis von Haupt- zu CO_2 -Volumenstrom) ist darin über dem dimensionslosen Radius aufgetragen. Aufgrund der messtechnisch erfassbaren Maximalkonzentration von 1961 ppm (vgl. Tabelle 3.1) konnten die Konzentrationsspitzen in der Nähe der Substratachse nicht erfasst werden. Die Messpunkte lassen sich aber durch eine Gauß-Kurve wiedergeben. Die Breite der Verteilung ist ein Maß für die radiale Dispersion. Ein flacher, breiter Verlauf, wie beim MX/PE-Substrat, steht für gute radiale Dispersion während der Durchströmung, ein hoher, enger Verlauf, wie beim ST/ST, dagegen für eine schlechte. Da das ST/ST-Substrat wie auch das TS/ST-Substrat keinen internen Stofftransport ermöglichen, ist der Kurvenverlauf erwartungsgemäß spitz und eng. TS/ST lässt die gleiche Verteilung erwarten und wurde aus diesem Grund nicht vermessen. Die radiale Dispersion hängt sowohl von der Anzahl der Strukturen (bei MX/PE und LS/PE) als auch von der Anzahl PE-Löcher (in der Glattlage bei MX/PE und LS/PE, in der Well- und Glattlage bei PE/PE) ab. Mit sieben MX-Strukturen in der Welllage sowie genauso vielen – idealerweise exakt in Höhe einer MX-Struktur angeordneten – PE-Löchern in der Glattlage hat das MX/PE-Substrat mit $\approx 0,2 \cdot r/R$ die beste radiale Dispersion. Der gemessene Wert stimmt mit dem aus der Anzahl MX-Strukturen und hydraulischem Durchmesser,

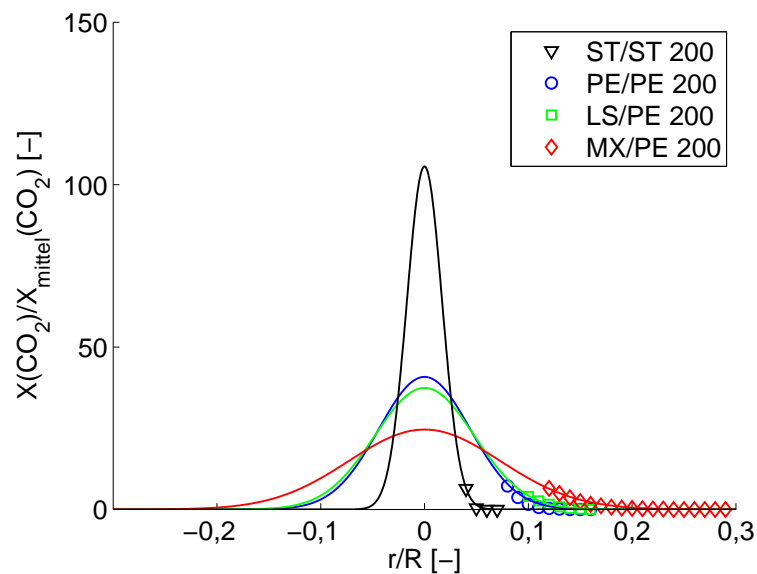


Bild 7.9: Homogenisierungsvermögen verschiedener Substrate bei $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und 598 K .

$N_{MX} \cdot d_{hyd,MX}$,⁴⁾ berechneten Wert überein. LS/PE hat, bezogen auf die Substratlänge von 150 mm , bei fast identischem hydraulischen Durchmesser (vgl. Tabelle 4.3) und gleicher Anzahl PE-Löcher in der Glattlage, eine LS-Struktur weniger. Die radiale Verteilung zeigt eine etwas breitere und flachere Charakteristik als das PE/PE-Substrat, obwohl dieses in der Welllage sieben PE-Löcher hat. Der Vergleich von LS/PE mit PE/PE zeigt die, die Durchmischung unterstützende Wirkung der LS-Struktur auf.

Eine differenziertere Betrachtung ermöglicht der Mischungsgrad nach Gleichung (7.3). Die Berechnung erfolgt mit der zuvor bestimmten Gauß-Kurve für jeden Betriebspunkt und jedes Substrat. Der Mischungsgrad ist als Balkendiagramm in Bild 7.10 dargestellt. Die Darstellung auf der Ordinate von null bis eins wurde gewählt, um die Vergleichbarkeit des aus Experimenten berechneten Mischungsgrads mit dem der Numerik (Abschnitt 7.5.2, Bild 7.19) zu gewährleisten. Bei allen Substraten bis auf MX/PE nimmt die radiale Verteilung mit der Zunahme des Durchsatz und der Temperatur ab. Das ist damit zu erklären, dass die kinematische Viskosität von Gasen ν mit steigender Temperatur zunimmt. Deswegen wird der Übergang in benachbarte Kanäle erschwert. Des Weiteren nimmt mit steigendem Durchsatz das Verhältnis der axialen Geschwindigkeitskomponente u_x zur radialen u_z zu, sodass weniger Fluid in benachbarte Kanäle überströmen kann. Von beiden physikalischen Gegebenheiten ist die Strömung im MX/PE-Substrat beim Übergang in benachbarte Kanäle unabhängig. Der in die MX-Struktur eintretende Massenstrom wird durch ihre spezielle Formgebung in die benachbarten Kanäle transportiert, in

4) $N_{MX} \cdot d_{hyd,MX} = 7 \cdot 1,41 \text{ mm} = 9,9 \text{ mm} = 0,2 \cdot r/R$.

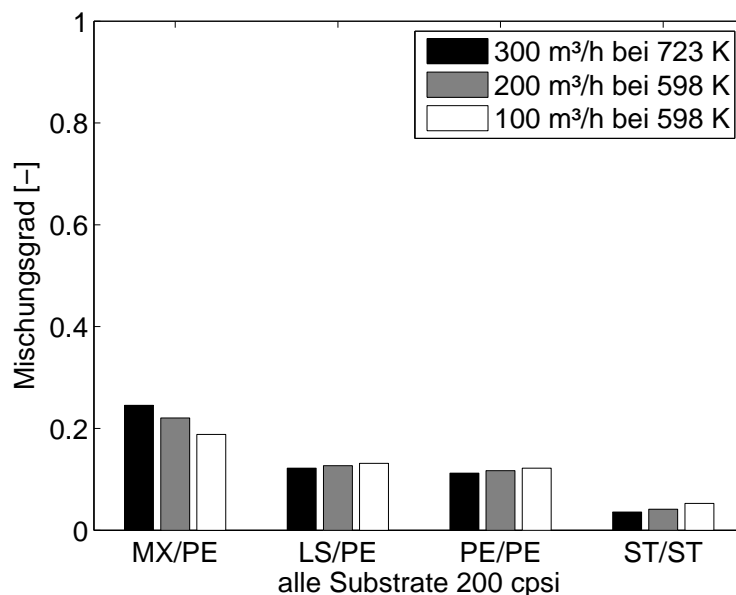


Bild 7.10: Mischungsgrad verschiedener Substrate bei drei Betriebspunkten nach [Steinbach et al. \[2006\]](#).

vertikaler Richtung nur dann, wenn ein PE-Loch teilweise oder ganz in der Glattlage vorhanden ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass strukturierte Metallsubstrate dazu in der Lage sind, Konzentrationsmaxima auf benachbarte Kanäle zu verteilen. Im Experiment konnte das Tracergas CO_2 noch bei einer radialen Entfernung von bis zu $0,2 \cdot R$ vom Beaufschlagungspunkt entfernt detektiert werden. Dies wird allerdings mit einem hohen zusätzlichen Gegendruck erkauft. So hat das MX/PE-Substrat einen ca. 2,5-fach höheren Druckverlust als das PE/PE-Substrat (vgl. Abschnitt 7.3).

7.3 Gemessener Druckverlust verschiedener Substrate

Das Dispersionsvermögen strukturierter Substrate (Abschnitt 7.2) trägt zu einer besseren Ausnutzung des Substratvolumens bei und kann dadurch in einer Reduzierung des Volumens resultieren. Bei intensivem internen Stoffaustausch benachbarter Kanäle ist jedoch mit einem Anstieg des Druckverlusts zu rechnen. Der Druckverlust von Katalysatoren ist eine wichtige Größe, da er direkten Einfluss auf den spezifischen Brennstoffverbrauch des Fahrzeugs hat. In Bild 7.11 ist der Druckverlust in dimensionsloser Form als Druckverlustbeiwert,

$$\zeta = \frac{2 \cdot \Delta p}{\rho \cdot v^2}, \quad (7.4)$$

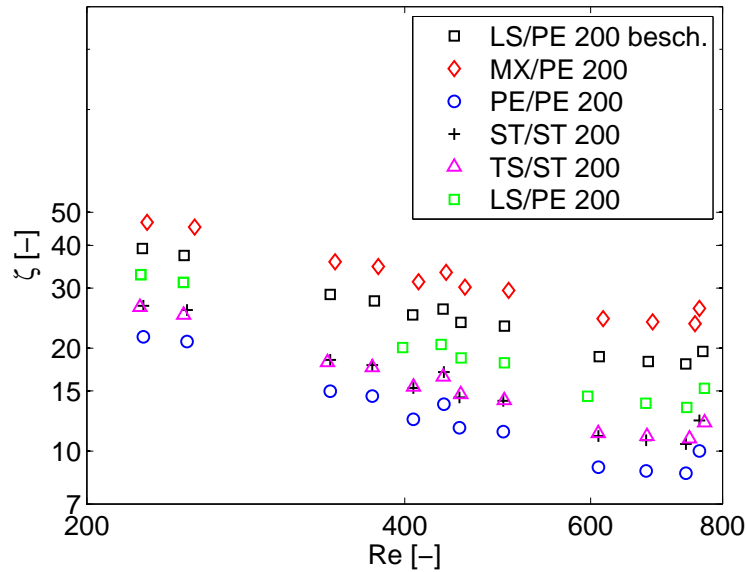


Bild 7.11: Druckverlust verschiedener Metallsubstrate (200 cpsi) als Funktion der Zellen-*Re*-Zahl nach [Steinbach et al. \[2007\]](#). Alle Substrate unbeschichtet. Zusätzlich auch ein beschichtetes LS/PE Substrat vermessen.

über der Zellen-*Re*-Zahl doppeltlogarithmisch aufgetragen. Die Substrate wurden im Katalysatorprüfstand (Abschnitt 4.1) im gesamten Betriebsbereich untersucht (100 m³/h bis 300 m³/h, 293 K bis 798 K). Interessant ist, dass der Druckverlust des PE/PE-Substrats sogar noch unterhalb des Standardsubstrats ST/ST liegt. Dies ist auf die hohe Porosität des PE/PE-Substrats zurückzuführen. Der Druckverlustbeiwert setzt sich additiv aus Ein- und Auslaufanteilen, ζ_E und ζ_A , sowie rohlängenabhängigen Reibungsanteilen ζ_R , zusammen:

$$\zeta = \sum \zeta_E + \sum \zeta_A + \zeta_R. \quad (7.5)$$

Da die Reibungsanteile bei dem PE/PE-Substrat aufgrund der geringen inneren Oberfläche kleiner sind als beim Standardsubstrat, ist der Druckverlust trotz Ein- und Auslaufanteilen an den PE-Löchern niedriger. Das beschichtete LS/PE-Substrat hat nach [Steinbach et al. \[2007\]](#) einen ca. 20% höheren Druckverlust als das unbeschichtete. Die ungleichmäßige Schichtdicke des *coating* und die höhere Wandrauigkeit sind hierfür verantwortlich. Das TS/ST-Substrat zeigt nur einen marginal höheren Druckverlust ($\approx +1\%$) als das Standardsubstrat. Die TS-Ausbuchtungen ragen nicht ausreichend tief in die Grenzschicht hinein ($\rightarrow \delta_{TS, \text{Ausbuchtung}} = 0,23 \cdot d_{hyd}$), um das Geschwindigkeitsprofil signifikant zu stören. Aus diesem Grund wird allerdings auch keine nennenswerte Beeinflussung der Hydrolseaktivität vermutet, da auch das Konzentrationsprofil nicht gestört wird und somit kein konvektiver Transport an die Substratoberfläche erfolgt.

7.4 Gemessene Konvertierung verschiedener Substrate

In Abschnitt 2.2.4 wurde gezeigt, dass die katalytische Oberflächenreaktion der HNCO (\rightarrow Hydrolyse) maßgeblich durch „äußeren“ Stofftransport, also den Stofftransport des Thermolyseprodukts HNCO an die katalytisch beschichtete Substratwand, limitiert ist. Strukturierte Metallsubstrate mit Turbulenzpromotoren sind u. a. dazu entwickelt worden, den Stofftransport von der Kanalmitte an die Kanalwand zu erhöhen. Um nur den Einfluss der Substratstruktur auf den Stofftransport zu untersuchen, wurde eine extrem lange Homogenisierungsstrecke von 1070 mm für die Vorverdampfung und Homogenisierung von AdBlue gewählt. Dadurch wird der Katalysator annähernd homogen beaufschlagt ($\eta_{\text{Mischung},1070 \text{ mm}} = 93\%$, vgl. Abschnitt 7.1.1). Der radiale Stofftransport zwischen benachbarten Kanälen – der nur möglich ist, sofern PE-Glattlagen im Substrat verbaut sind – hat deshalb fast keinen Einfluss mehr auf den HWG bzw. HZG. Es wurden die fünf in Abschnitt 4.2 vorgestellten Substrate mit einer Zelligkeit von 200 cpsi untersucht. Das NO_x -Reduktionspotenzial betrug 2500 ppm, der Luftdurchsatz $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und die Temperatur 598 K .⁵⁾

Als H-Kat A kam, basierend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 6, ein beschichtetes MX/PE-Substrat mit $l = 74,5 \text{ mm}$, $d = 96 \text{ mm}$ und 40 cpsi zum Einsatz. Die verschiedenen strukturierten Metallsubstrate H-Kat B haben Beschichtungsmassen zwischen 77 g und 88 g. Die Ergebnisse sind in Bild 7.12 für jeden Substrattyp als Druckverlust Δp , geometrische Oberfläche GSA , Hydrolysewirkungsgrad HWG und Harnstoffzersetzungsgrad HZG in einem Balkendiagramm dargestellt.

Das MX/PE-Substrat hat den höchsten volumetrischen HWG, dicht gefolgt von LS/PE und ST/ST. Den niedrigsten zeigt das PE/PE-Substrat. TS/ST liegt nur geringfügig über diesem. Zum besseren Verständnis des Struktureinflusses auf den HWG muss zunächst bekannt sein, ob die Hydrolyse im untersuchten Temperatur- und Raumgeschwindigkeitsbereich auch als Gasphasenreaktion stattfindet.

Die Hydrolyse findet bei diesen Temperaturen und Verweilzeiten⁶⁾ ($77,5 \text{ ms}$) maßgeblich als Reaktion an der katalytisch beschichteten Oberfläche statt. Kim et al. [2004] messen in ihren Thermolyseexperimenten ohne Katalysator Umsätze von 30% bis 70% (bezogen auf die theoretisch mögliche NH_3 -Menge bei vollständiger Thermo- und Hydrolyse). Allerdings ist die Verdampfungsstrecke bei Kim et al. so lang, dass sich Aufenthaltszeiten von $\approx 300 \text{ ms}$ bis $\approx 900 \text{ ms}$ ergeben. Im Gegensatz zu der vorliegenden Arbeit beträgt der

5) Die Temperaturangabe bezieht sich auf eine Messstelle 350 mm stromauf des Katalysators, um mit den anderen Messungen vergleichbare Temperaturen einstellen zu können. Die Messstelle befindet sich in der Homogenisierungszone zwischen Düse und Katalysator, wodurch bei aktivierter Eindüsung eine Temperaturabsenkung bis zur Kühlgrenztemperatur am Thermoelement zu erkennen ist. Der Betriebspunkt wurde vor Einschalten der Injektion angefahren.

6) Für die Berechnung der Verweilzeit wurde zugrunde gelegt: 1070 mm Homogenisierungsstrecke zzgl. 74,5 mm H-Kat A zzgl. 150 mm H-Kat B.

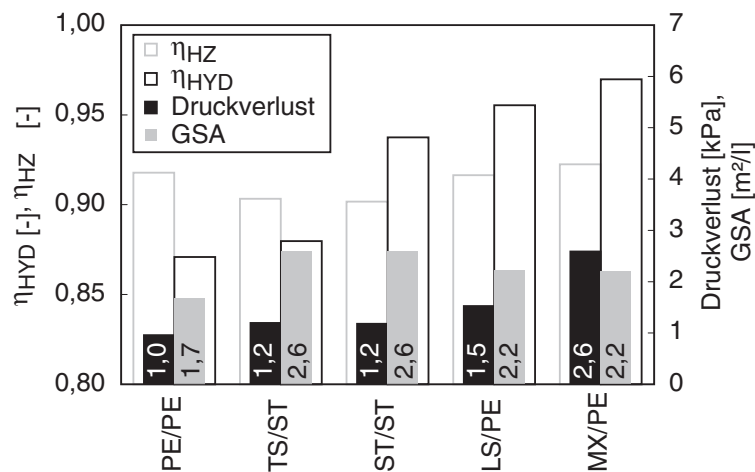


Bild 7.12: Konvertierung verschiedener Substrate bei einer Homogenisierungsstrecke von 1070 mm, 200 m³/h und 598 K nach [Steinbach et al. \[2007\]](#).

Rohrdurchmesser bei [Kim et al.](#) 300 mm und der MMD bei einem Durchsatz von 9,2 kg/h der 40%-igen HWL 57 μ m.

Das PE/PE-Substrat hat aufgrund des fehlenden Materials an jeder PE-Aussparung eine deutlich geringere Katalysatorfläche als das ST/ST-Substrat. Der HWG des PE/PE-Substrats liegt, bezogen auf die GSA, 40% über dem des ST/ST- und 17% höher als der des MX/PE-Substrats. Bei gleicher GSA hat das TS/ST-Substrat einen signifikant niedrigeren Hydrolysewirkungsgrad als ST/ST. Vermutlich sind die TS-Ausbuchtungen eine „Falle“, in der sich *coating* ansammelt, das dann an anderen Stellen fehlt. Somit ergibt sich eine inhomogene Schichtdicke. Große Schichtdicken aber reduzieren die Hydrolyseaktivität aufgrund der Stofftransportlimitierung in den Poren [[Hauck et al., 2006](#)].

Bei der Betrachtung des HWG ist auffällig, dass die Werte bei den Substraten mit internem radialem Stofftransport zwischen benachbarten Kanälen (\rightarrow PE-Glattlage) 2% über denen ohne internem radialem Stofftransport liegen. Diese 2% entsprechen einem Harnstoffmassenstrom von \approx 15 g/h. Bereits bei der Diskussion der Druckverlustmessungen in Abschnitt 7.3 wurde vermutet, dass die TS-Ausbuchtungen nicht ausreichend tief in die Grenzschicht hineinragen. Ähnlich wie bei einem laminar ausgebildeten Strömungsprofil in einem Standardsubstrat (ST/ST) gibt es auch im TS/ST-Substrat keine oder nur geringe, radiale Geschwindigkeitskomponenten. Noch vorhandene HWL oder bei vollständig verdampftem Wasser Harnstofftropfen, gelangen so möglicherweise ohne Wandkontakt und Phasenwechsel bis zum Katalysatorauslass. Bei den Substraten mit internem Stoffaustausch erfolgt an den implementierten Strukturen und PE-Löchern eine Ablösung der Strömung, durch die radiale Geschwindigkeitskomponenten erzeugt werden. HWL- oder Harnstofftropfen werden dadurch an die Kanalwand transportiert und verdampfen.

Die hier für das LS/PE-Substrat bestimmten HWG und HZG stimmen sehr gut mit denen aus Abschnitt 7.1.2 überein (HWG $\pm 0,35\%$, HZG $\pm 1,15\%$). Das zeigt die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen auf. Die Abweichung beim HZG liegt etwas höher, da zwischen den Messreihen der Injektor für andere Versuchsreihen näher am Katalysator angebracht wurde und bei der Wiederanbringung bei 1070 mm der Gierwinkel der Düse nicht exakt reproduziert werden konnte. Dadurch ergeben sich veränderte Spray-Wand-Interaktionen mit mehr Harnstoffabscheidung.

Da der HWG des TS/ST- unter dem des Standardsubstrats liegt, wird dieses Substrat im Folgenden nicht mehr weiter untersucht.

7.5 Numerische Strömungsberechnung

CFD-Berechnungen werden in der Entwicklung generell eingesetzt, um den hohen Kosten- und Fertigungsaufwand für Experimente durch numerische Modellbildung zu minimieren. Dabei ergibt sich häufig die Frage der erreichbaren Genauigkeit. In diesem Abschnitt wird zunächst ein CFD-Modell mit einem vergrößerten Modellexperiment der Kanalströmung verglichen. Danach werden die CFD-Berechnungen der Original-Substrat-Geometrien mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

7.5.1 Validierung der CFD-Daten mit PIV

PIV-Messungen mit dem in Abschnitt 4.4 vorgestellten Plexiglas-Modell liefern Geschwindigkeitskomponenten in einer x-z-Ebene. Diese dienen zur Validierung der Numerik. Die Geometrie des Plexiglas-Modells wurde nachgebildet und für die CFD-Berechnungen mit einem Rechengitter diskretisiert. Dabei wurde das Gitter solange verfeinert, bis eine gitterunabhängige Lösung vorlag.

Ausgebildetes Strömungsprofil vor der LS-Struktur

Ein Vergleich der Geschwindigkeitsprofile aus den PIV-Messungen und der Numerik ist in Bild 7.13 zu sehen. Der Durchsatz wurde in dem Versuch so gewählt, dass er über die *Re*-Ähnlichkeit einem Durchsatz von $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und 598 K entspricht. Die dimensionslose axiale Geschwindigkeitskomponente u_x ist auf der Ordinate über der dimensionslosen Kanalhöhe h , bezogen auf die Wellhöhe w_h ($w_h = 11,4 \text{ mm}$), aufgetragen. Die Datenpunkte der PIV-Messungen repräsentieren die Geschwindigkeitsprofile an verschiedenen, auf die Wellhöhe normierten, axialen Positionen unmittelbar vor der LS-Struktur. Das berechnete Geschwindigkeitsprofil ist in Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Erwartungsgemäß – es liegt eine ausgebildete laminare Strömung vor – liegen die gemessenen Werte,

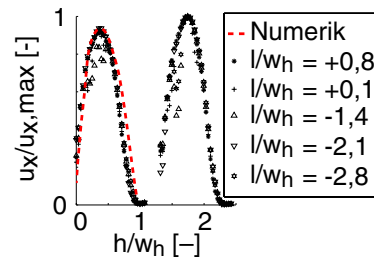


Bild 7.13: Vergleich der Geschwindigkeitsprofile aus den CFD-Berechnungen und PIV-Messungen an verschiedenen axialen Positionen nach der hydrodynamischen Einlaufänge und vor der LS-Struktur.

bis auf wenige Ausnahmen, auf einer Kurve. In dem oberen der beiden durch die PE-Glattlage getrennten Kanäle, von $h/w_h = 1,32$ bis $h/w_h = 2,32$ (vgl. Bild 7.14), liegt ein höheres Geschwindigkeitsmaximum als im unteren Kanal vor. Die Erklärung hierfür folgt im Anschluss.

Strömungsablösung in Höhe der LS-Struktur

Um die Geschwindigkeitsprofile der PIV-Messungen mit denen der Numerik an der Stelle des Turbulenzpromotors, d. h. auf axialer Höhe der LS-Struktur zu vergleichen, wurde

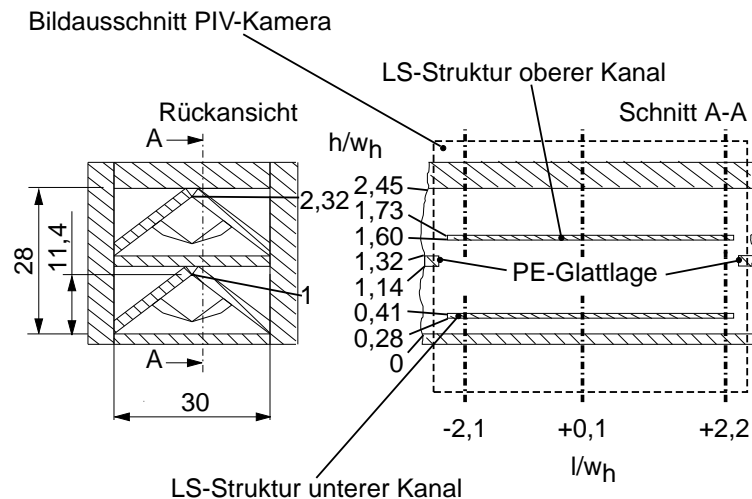


Bild 7.14: Kameraausschnitt bei den PIV-Aufnahmen. Die Positionen sind in relativen Koordinaten angegeben. Der Schnitt A-A repräsentiert die Lichtschnittebene.

die axiale Position des Kanals verschoben, sodass der Bildausschnitt der PIV-Kamera die LS-Struktur erfasst. In Bild 7.14 ist der Kameraausschnitt dargestellt. Darin geben die vertikalen Strichpunktlinien die Positionen wieder, an denen die PIV-Geschwindigkeiten mit den CFD-Daten verglichen wurden. Bild 7.15 stellt jeweils das berechnete und gemessene axiale und radiale Geschwindigkeitsprofil an diesen drei Positionen dar. Der horizontale Bildmittelpunkt der Kamera ($0 \cdot l/w_h$) ist auf die Mitte der LS-Struktur positioniert. Die LS-Struktur bewirkt eine Ablösung der Strömung, die eine radiale Geschwindigkeitskomponente erzeugt. In Bild 7.15 sind links die axialen Strömungsgeschwindigkeiten u_x und rechts die radialen u_z dargestellt; von oben nach unten am Anfang der LS-Struktur, in der Mitte sowie am Ende.

Zunächst sollen die axialen Geschwindigkeitsprofile diskutiert werden. Auffällig ist, dass die gemessenen Geschwindigkeiten höher sind als die berechneten, der Verlauf durch die Numerik aber gut wiedergegeben wird. Der Volumenstrom im Experiment scheint trotz gleichem Vorgabewert höher zu sein. Fünf Ursachen werden vermutet:

- ▷ Bereits ein Fertigungsfehler von 1 mm für Kanalbreite und -höhe bewirkt eine Geschwindigkeitszunahme von 13% aufgrund der Reduzierung des Querschnitts bei konstantem Volumenstrom. Allerdings sind die Kanalabmessungen Pitch und Wellhöhe messtechnisch nicht zugänglich, sodass dies nicht geprüft werden konnte.
- ▷ Die Klebenähte (Bild 4.11) sorgen für eine weitere Abnahme des durchströmten Querschnitts.
- ▷ Die axialen Positionen im Experiment können nur mit einer Genauigkeit von ± 1 mm angegeben werden.
- ▷ Ungenauigkeiten der CFD-Berechnung.
- ▷ Messgenauigkeit des Flügelraddurchflussmessers von $\pm 0,5\%$ vom Messbereich $+2,5\%$ vom Messwert.

Die Nulldurchgänge der experimentellen Daten sind auf der Abszisse leicht nach rechts, d. h. in positive z -Richtung, verschoben. Das bedeutet, dass entweder der Lichtschnitt etwas weiter als 3 mm außermittig positioniert war und/oder der Anstellwinkel der LS-Struktur toleranzbehaftet war. Bei $u_x(l/w_h = -2, 1)$, also unmittelbar nachdem das ausgebildete laminare Strömungsprofil aus Bild 7.13 auf die LS-Struktur getroffen ist, stellen sich vier Geschwindigkeitsmaxima ein (Bild 7.15(a)), obwohl an dieser Stelle keine Glattlage zwischen beiden Kanälen vorhanden ist (\rightarrow PE-Glattlage). Wie in Bild 7.15(c) und Bild 7.15(e) zu sehen ist, bildet sich erst im weiteren Verlauf ein Maximum aus den beiden mittleren aus, wobei bei $u_z(l/w_h = +2, 2)$, kurz vor Ende der LS-Struktur, bereits wieder vier Maxima zu erkennen sind.

Auch der Verlauf der radialen Geschwindigkeitsprofile u_z wird von der Numerik gut wiedergegeben. Die absolut gemessenen Geschwindigkeiten liegen am Anfang der LS-Struktur (Bild 7.15(b)) über den berechneten, am Ende stimmen sie überein (Bild 7.15(f)).

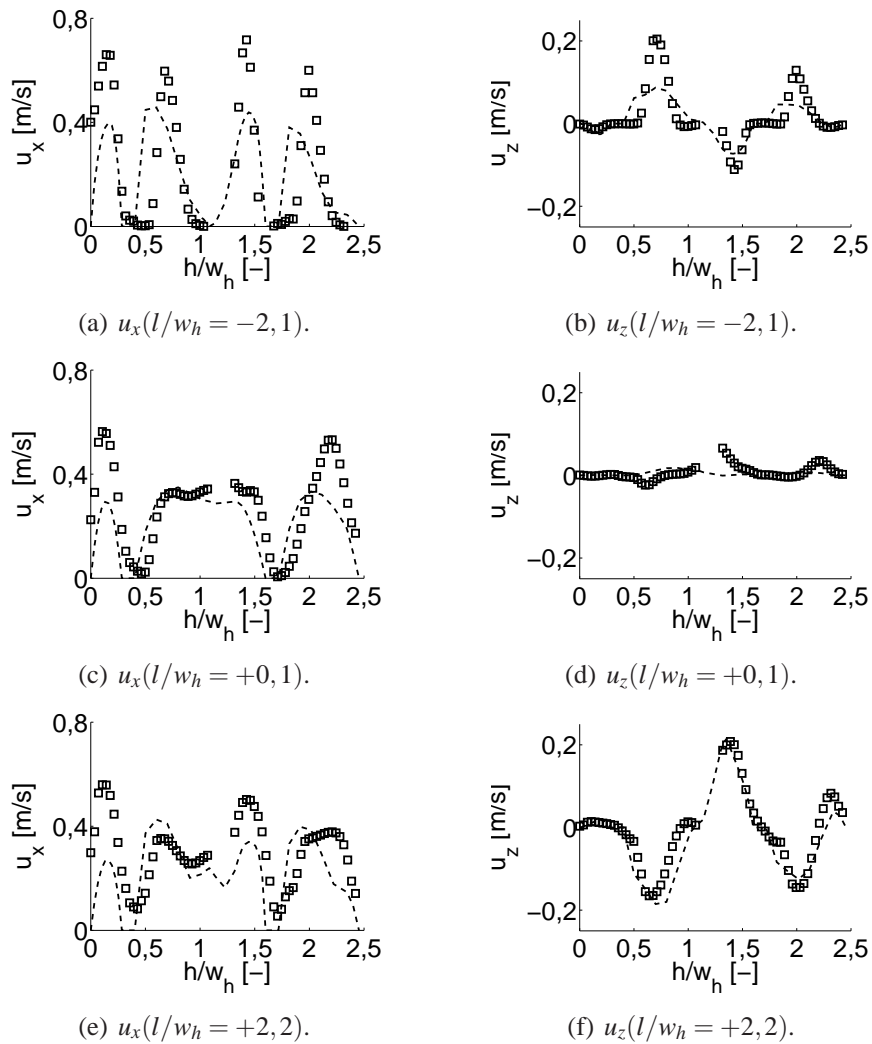


Bild 7.15: Vergleich der Geschwindigkeitsprofile aus den CFD-Berechnungen (--) und PIV-Messungen (\square) an drei axialen Positionen bei einem Re -ähnlichen Betriebspunkt zu $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und 598 K . Von oben nach unten: Am Anfang ($l/w_h = -2, 1$), in der Mitte ($l/w_h = +0, 1$) und kurz vor Ende ($l/w_h = +2, 2$) der LS-Struktur.

In der Mitte liefert die Numerik annähernd keine radialen Geschwindigkeitskomponenten, wogegen die Experimente noch geringe radiale Geschwindigkeitskomponenten zeigen (Bild 7.15(d)). Vermutlich ist diese Erscheinung auf die Temperaturabhängigkeit der kinematischen Viskosität zurückzuführen: Der PIV-Versuchsstand wird mit einem geschlossenen Ölkreislauf betrieben. Die Pumpe erwärmt das Weißöl auf ca. 305 K bis 310 K, wodurch sich die kinematische Viskosität verringert. Eine genaue Temperaturangabe kann nicht gemacht werden, da die Temperatur im Experiment nicht erfasst wurde. Bei den CFD-Berechnungen wurde mit der kinematischen Viskosität bei 293 K aus Tabelle 4.5 gerechnet. Die niedrigere kinematische Viskosität im Experiment könnte eine mögliche Erklärung für den geringeren Abbau der Geschwindigkeit sein.

Bild 7.16 zeigt das mit PIV ermittelte Geschwindigkeitsfeld in einer x - z -Ebene in Höhe der LS-Struktur. Die Position $0 \cdot l/w_h$ definiert dabei die Mitte der LS-Struktur. Die zwei weißen horizontalen Linien repräsentieren die Ober- und Unterkante der PE-Glattlage. Das PE-Loch in der Glattlage erstreckt sich über eine Länge von $-1,8 \cdot l/w_h$ bis $+1,8 \cdot l/w_h$. Zum Vergleich ist in Bild 7.17 das berechnete Geschwindigkeitsfeld des CFD-Modells bei gleichem Betriebspunkt dargestellt. Zuvor wurde bei der Analyse der Geschwindigkeitsprofile bereits eine gute Übereinstimmung festgestellt. Diese Aussage kann bei der Betrachtung des gesamten Kameraausschnitts bestätigt werden.

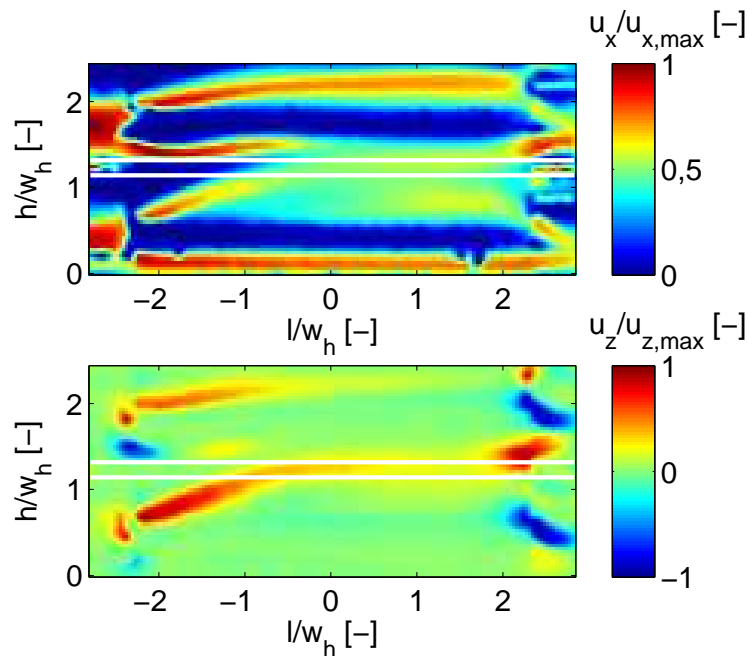


Bild 7.16: Geschwindigkeitsfeld aus PIV-Messungen des LS/PE-Substrats bei einem Re -ähnlichen Betriebspunkt zu $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und 598 K .

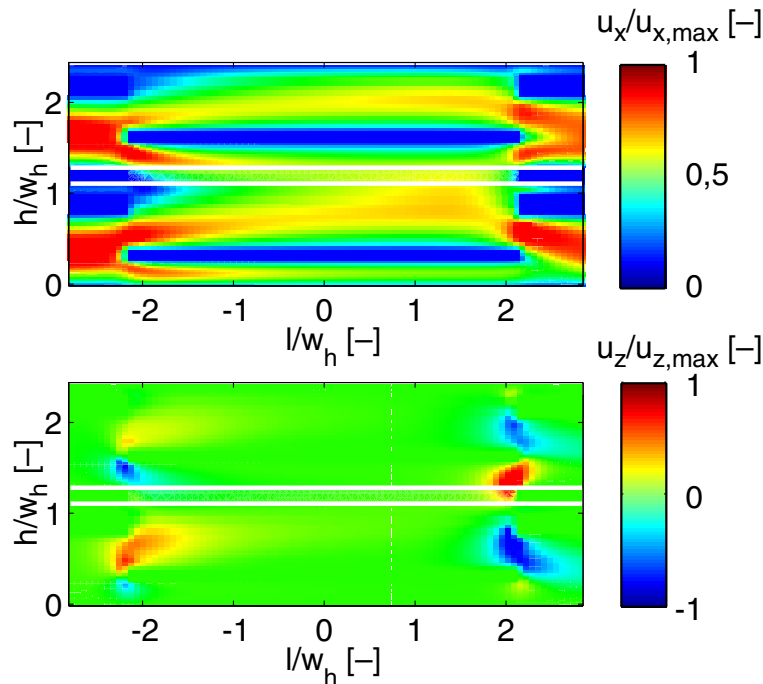


Bild 7.17: Geschwindigkeitsfeld aus CFD-Berechnungen des LS/PE-Substrats bei einem Re -ähnlichen Betriebspunkt zu $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und 598 K .

Im unteren Kanal stellt die geringe Höhe zwischen Bodenplatte ($0 \cdot h/w_h$) und Unterkante LS-Struktur ($0,28 \cdot h/w_h$) einen größeren Strömungswiderstand als im oberen Kanal ($1,32 \cdot h/w_h$ bis $1,6 \cdot h/w_h$) dar. Dort ist dieser Zwischenraum so nicht vorhanden. Der obere Kanal im Bereich der LS-Struktur hat keine Bodenplatte, da ein PE-Loch in der Glattlage auf Höhe der LS-Struktur liegt (vgl. Bild 7.14). Offensichtlich bewirkt der höhere Druckverlust die zuvor angesprochene geringere Maximalgeschwindigkeit im unteren Kanal.

Die Numerik ist trotz der diskutierten Abweichungen dazu in der Lage, die Ablösung der Strömung an der LS-Struktur sowie den Stofftransport benachbarter Kanäle zu simulieren. Deswegen wurden für alle Substrate (bis auf TS/ST) Rechengitter generiert und Berechnungen durchgeführt.

7.5.2 Dispersionsvermögen verschiedener Substrate

Die vier Substrate ST/ST, PE/PE, LS/PE und MX/PE wurden entsprechend der Ausführungen in Kapitel 5 im CFD-Modell nachgebildet. Ein passiver Skalar, der mittig am Einlass des Katalysatormodells aufgegeben wird (vgl. Bild 5.1), folgt der Strömung ideal. Während der Durchströmung verteilt sich der Skalar in den Substraten abhängig von deren Geometrie. Die Verteilung am Auslass, also nach 150 mm , bei $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und 598 K , ist

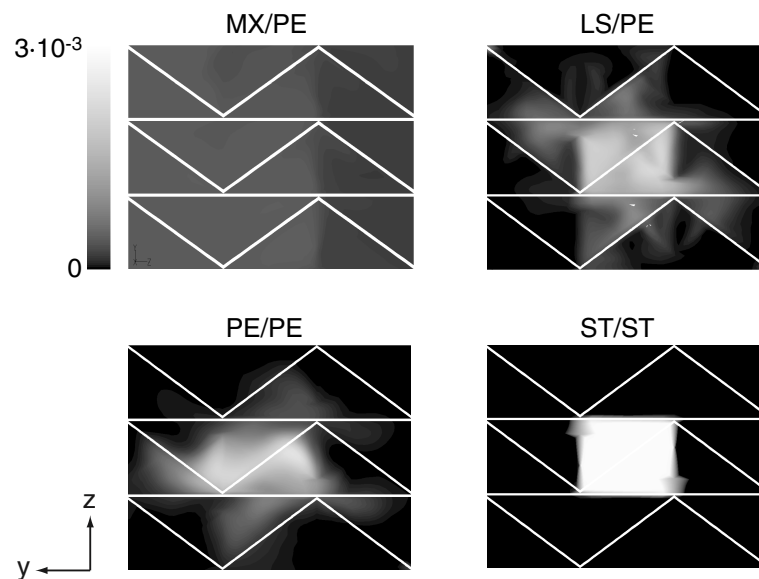


Bild 7.18: Verteilung des passiven Skalars am Auslass der Modelle bei $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und 598 K .

in Bild 7.18 dargestellt. Der Skalar wurde so definiert, dass die Summe seiner Konzentrationen in allen Rechenzellen einer y - z -Ebene eins ergibt. Bei perfekter Vermischung am Auslass würde jede Zelle den Wert $3,2 \cdot 10^{-4}$ annehmen. Wie auch bei den Traversiermessungen in Abschnitt 7.2 zeigt das MX/PE-Substrat die beste und das Standardsubstrat die schlechteste Dispersion, da im Standardsubstrat keine Turbulenzpromotoren eingebaut sind, die ein Ablösen der Strömung bewirken und dadurch zur Durchmischung im Kanal beitragen. Die Aufgabefläche des Skalars ist beim Standardsubstrat noch eindeutig zu erkennen. Eine exakte Differenzierung zwischen PE/PE und LS/PE ist visuell nicht möglich. Das PE/PE-Substrat dispergiert stärker in y -Richtung, während sich bei LS/PE eine symmetrische Verteilung ergibt.

Zur quantitativen Beurteilung der Durchmischung wird wieder der Mischungsgrad (massenstromgemittelt) nach Gleichung (7.3) herangezogen. Bild 7.19 zeigt diesen für die vier Substrate bei drei Betriebspunkten. Darin stimmt der Verlauf als Funktion des Durchsatzes qualitativ gut mit den experimentellen Daten aus Bild 7.10 überein. Die Dispersion bei MX/PE steigt mit Zunahme von Durchsatz und Temperatur, bei den anderen fällt sie aus den bereits in Abschnitt 7.2 diskutierten Gründen ab.

Die absoluten Werte sind jedoch um den Faktor zwei bis vier höher. Der Grund dafür ist in den unterschiedlichen Rahmenbedingungen zu finden: In beiden Fällen wird der Tracer am Einlass in einen Kanal⁷⁾ aufgebracht. Das CFD-Modell besteht aus insgesamt neun Kanälen, ein 200 cpsi-Substrat bei einem Durchmesser von 100 mm dagegen aus (theoretisch)

7) Es ist davon auszugehen, dass aufgrund von Positionierungsfehlern und dem Abstand von 1 mm zwischen CO_2 -Injektorrohr und Katalysatoreintrittsfläche mehr als nur ein Kanal beaufschlagt wird.

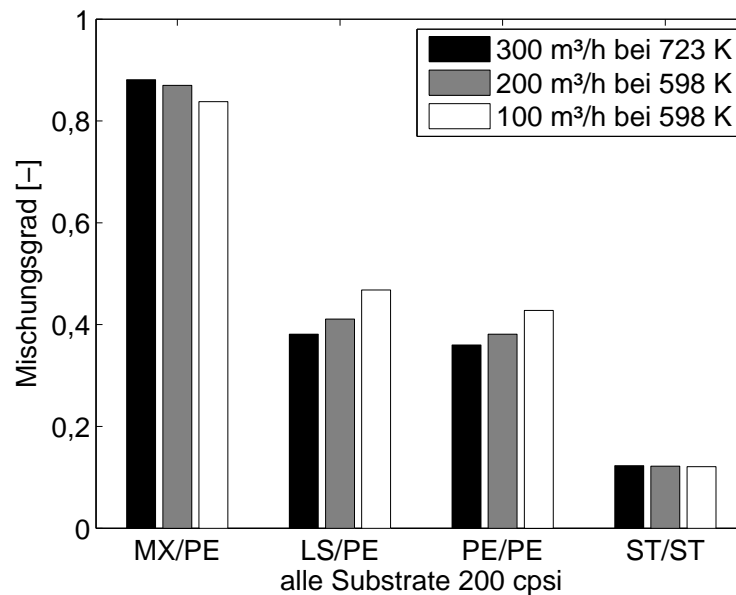


Bild 7.19: Mischungsgrad verschiedener Substrate aus CFD-Berechnungen für drei Betriebspunkte [Steinbach et al., 2006].

2434 Kanälen. Durch die höhere Anzahl an Kanälen ist eine radiale Verteilung auf alle Kanäle bei einer Substratlänge von 150 mm unmöglich, wodurch der Mischungsgrad im Experiment deutlich niedriger ausfällt.

7.5.3 Berechneter Stofftransport verschiedener Substrate

In Bild 7.20 ist der axiale Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten β in Kanal C2 (vgl. Bild 5.1) nach Gleichung (2.17) bei $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und 598 K für das MX/PE- in direktem Vergleich zum Standardsubstrat dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde β über der Abszisse nur für eine Länge bis nach der fünften MX-Struktur, was einer Lauflänge von 55 mm entspricht, aufgetragen. Die Geometrie der Well- und Glattlagen ist extrem komplex. Zum besseren Verständnis sei hier auf Kapitel 5, Tabelle 5.1 und Bild 5.2, verwiesen. Der Stoffübergangskoeffizient wurde auf seinen Wert 1 mm nach Eintritt in den Kanal C2 normiert. Die senkrechten Linien zeigen die axialen Positionen der MX-Strukturen im Kanal C2 und in dem benachbarten Kanal B2. Befindet sich eine MX-Struktur⁸⁾ im Kanal, wurde der Bereich der Strukturgröße ($5,2 \text{ mm}$) nicht zur Auswertung herangezogen, da die dort vorhandene Strömungsablösungszone zu keinem stetigen β -Verlauf führt. Der Stoffübergangskoeffizient erreicht im Standardsubstrat ST/ST nach ca. 35 mm sein asymptotisches Minimum, was weniger als 24% der Substratlänge darstellt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Standardkorrelation aus Gleichung (2.18). Im Gegensatz

8) Das Gleiche gilt auch für das LS/PE-Substrat.

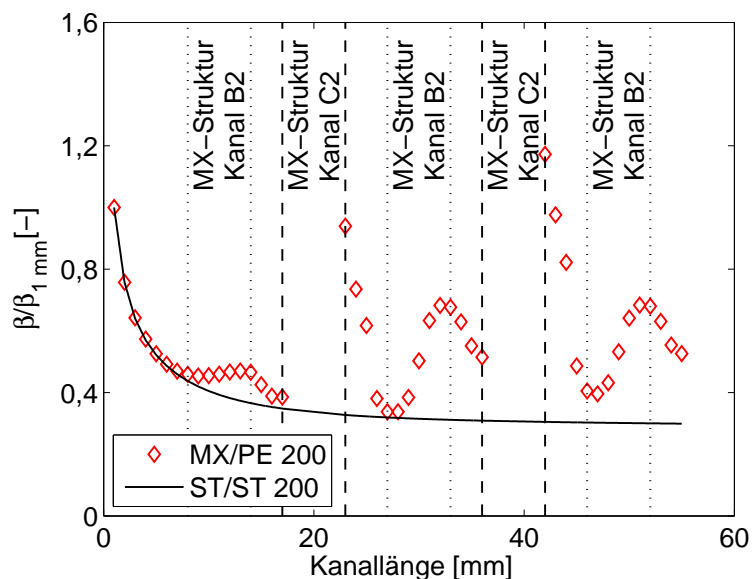


Bild 7.20: Berechneter Stoffübergangskoeffizient in einem MX/PE-Kanal als Funktion der Lauflänge bei $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und 598 K . Zum Vergleich ist auch der Verlauf in einem Kanal des Standardsubstrats ST/ST dargestellt. Der Stoffübergangskoeffizient ist dimensionslos, bezogen auf den Wert 1 mm nach Eintritt in den Kanal, dargestellt [[Steinbach et al., 2006](#)].

dazu steigt der Stoffübergangskoeffizient bei MX/PE in regelmäßigen Abständen an, nähert sich aber immer wieder dem Verlauf des Standardsubstrats. Über die gesamte Länge von 150 mm ergibt sich ein im Mittel deutlich höherer Stoffübergangskoeffizient. Die MX-Strukturen des angrenzenden Kanals B2 bewirken genauso wie die im betrachteten Kanal C2 eine Zunahme des Stoffübergangskoeffizienten, jedoch weniger stark ausgeprägt. Das ist damit zu begründen, dass die MX-Strukturen benachbarter Kanäle einen geringeren wandnormalen Konvektivanteil in Bezug zur gewählten Auswertlinie C auf der Oberfläche der Glattlage haben.

In Bild 7.21 ist der normierte Stoffübergangskoeffizient aller Substrate bei $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und 598 K dargestellt. Die vertikalen Strichpunktlinien repräsentieren PE-Löcher in der Glattlage, die sich über die gesamte Kanalbreite (\rightarrow Pitch) des Auswertkanals C2 erstrecken. Der periodische Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten ist bei allen Substraten mit PE-Glattlage zu erkennen. Der Stoffübergangskoeffizient einer LS-Struktur in Kanal C2 wird nur dann beeinflusst, wenn in axialer Höhe ein PE-Loch in der Glattlage liegt, das über die gesamte Kanalbreite reicht. Das Gleiche gilt für das PE/PE-Substrat. Das ist bei beiden nur beim zweiten, vierten und sechsten PE-Loch der Fall (dargestellt durch die vertikalen Strichpunktlinien in Bild 7.21). Die erste LS-Struktur im Kanal C2 von 8 mm bis 15 mm liefert keinen Beitrag zur Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten im betrachteten Punkt, da der Kanal an dieser axialen Position fast über die gesamte Breite von der

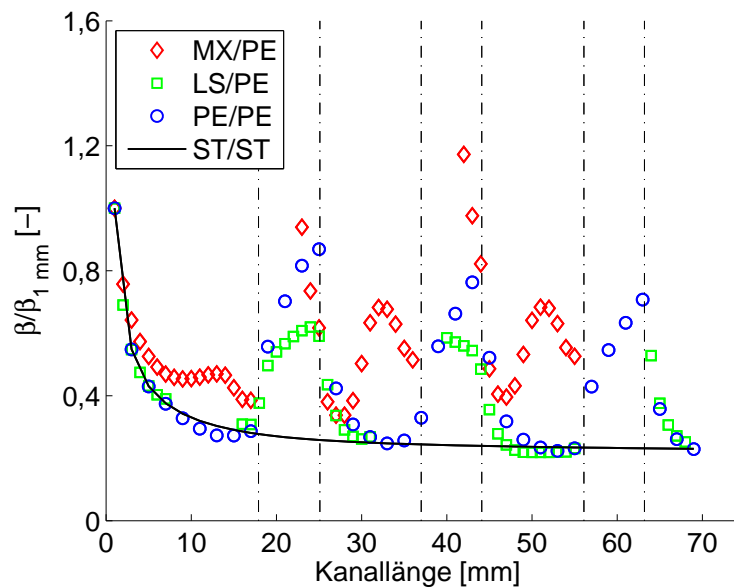


Bild 7.21: Berechneter Stoffübergangskoeffizient in einem Kanal als Funktion der Lauflänge verschiedener Substrate bei $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und 598 K . Der Stoffübergangskoeffizient ist dimensionslos, bezogen auf den Wert 1 mm nach Eintritt in den Kanal, dargestellt. Die Positionen der ganzen, d. h. über die gesamte Kanalbreite verlaufenden PE-Löcher ist durch die vertikalen Strichpunktlinien angegeben.

Glattlage versperrt ist (74% Verdeckung). Wie bereits beim MX/PE-Substrat beobachtet wurde, liefern auch die LS-Strukturen von angrenzenden Kanälen einen Beitrag zur Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten im Kanal C2. Dieser Einfluss ist besonders gut bei der zweiten LS-Struktur im Kanal B2 von 20 mm bis 27 mm zu beobachten. Die darauf folgende LS-Struktur in Kanal B2 von 44 mm bis 51 mm trägt zur Erhöhung bei, wird jedoch von der vorhergehenden LS-Struktur in Kanal C2 von 32 mm bis 39 mm überlagert.

Auffällig ist der höhere Verlauf des normierten Stoffübergangskoeffizienten bei PE/PE im Vergleich mit dem LS/PE-Substrat, obwohl bei PE/PE sowohl Well- als auch Glattlage nur perforiert sind und keine speziellen Einbauten eine Ablösung der Strömung bewirken. Bei LS/PE besteht die Welllage aus äquidistant angeordneten LS-Strukturen, die eine stärkere Ablösung der Strömung und dadurch einen besseren Stofftransport an die katalytisch beschichtete Substratoberfläche erwarten lassen. Um den Effekt eindeutig klären zu können, wären weitere CFD-Parameterstudien erforderlich, die den Einfluss der Kanalversperrung über und unter der betrachteten Struktur (oder dem PE-Loch) in der Welllage erfassen. Im Rahmen der Arbeit wurde dies nicht behandelt. Entweder ist der Kanal C2 über der gesamten Breite oder nur auf 26% der Kanalbreite von einem PE-Loch freigegeben, sodass mit diesen zwei PE-Lochkonfigurationen keine Aussage über den Einfluss der Kanalversperrung auf den Stofftransport getroffen werden kann.

7.5.4 Validierung der berechneten Konvertierungsraten

Die zuvor berechneten Stoffübergangskoeffizienten zeigen die Erhöhung des Stofftransports strukturierter Metallsubstrate im Vergleich zum Standardsubstrat. Aufgrund des regelmäßigen PE-Lochmusters in der Glattlage, das weder mit dem der MX- noch der LS-Strukturen in der Welllage identisch ist, kommt es zu den beschriebenen Versperrungen ober- und unterhalb der Strukturen in der Welllage (vgl. auch Bild 5.2). Bei einer Betrachtungsweise, die sich über mehrere Kanäle erstreckt, gleichen sich diese Abdeckungen bei verschiedenen Substraten aus. Theoretisch also, bei unendlich vielen Kanälen, wird jede Kanalversperrung gleich wahrscheinlich. Bild 7.22 zeigt den HNCO-Umsatz im 9-Kanal Modell. Als Kriterium zur Auswertung wird darin auf der Ordinate die Lauflänge angegeben, bei der eine flächengemittelte HNCO-Konzentration von 75 ppm unterschritten wird. Trotz größter Substratoberfläche ($2,6 \text{ m}^2/\text{L}$, vgl. Tabelle 4.3) zeigt das Standardsubstrat die geringsten Umsätze. Das PE/PE-Substrat benötigt bei $300 \text{ m}^3/\text{h}$ und 723 K eine 10% kürzere Distanz um den vorgegebenen HNCO-Umsatz zu erreichen. Der HNCO-Umsatz des MX/PE-Substrats gegenüber dem Standardsubstrat beim gleichen Betriebspunkt liegt fast um den Faktor drei höher. Wird die Strömungsgeschwindigkeit beim Standardsubstrat bei konstanter Temperatur verdoppelt (halbe Verweilzeit), erhöht sich die Lauflänge um den Faktor zwei. Bei den anderen liegt die Erhöhung unter zwei. Die mit einer Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit einhergehende Verstärkung der Strömungsablösung an den Turbulenzpromotoren führt zu einer intensiveren Durchmischung mit erhöhtem Stofftransport an die katalytisch beschichteten Wände.

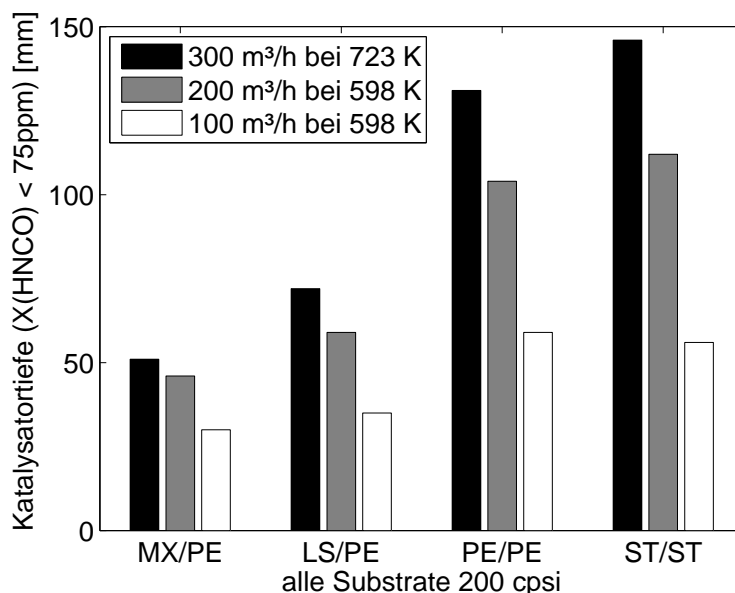


Bild 7.22: Berechneter HNCO-Umsatz als Funktion der Kanallänge.

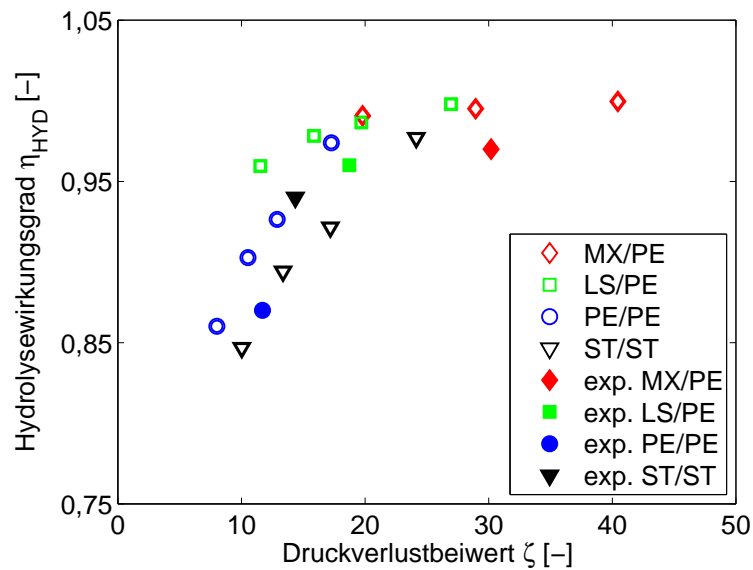
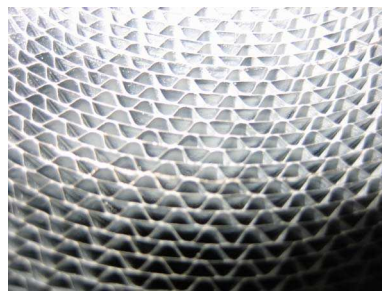
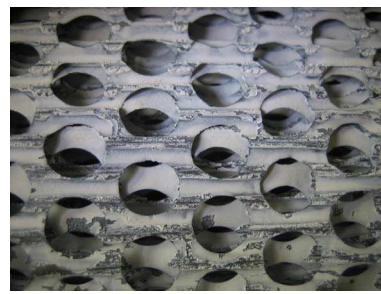


Bild 7.23: Relative Effektivität. Hydrolysewirkungsgrad als Funktion des Druckverlustbeiwerts nach Steinbach et al. [2006].

Abschließend werden die Berechnungen zum 9-Kanal Modell mit den Konvertierungsexperimenten bei annähernd homogener Beaufschlagung aus Abschnitt 7.4 in Bild 7.23 verglichen. Darin ist der Hydrolysewirkungsgrad über dem Druckverlustbeiwert aufgetragen. Wie aus Bild 7.22 ersichtlich, ist davon auszugehen, dass bei allen strukturierten Substraten am Austritt nach 150 mm die gesamte HNCO zu NH_3 und CO_2 konvertiert sein wird, da selbst beim Standardsubstrat bei minimaler Verweilzeit bereits nach ≈ 145 mm nur noch < 75 ppm HNCO vorhanden ist. Deswegen wurde für Bild 7.23 zur Berechnung des HWG die Lauflänge herangezogen, bei der das am besten hydrolisierende Substrat noch eine flächengemittelte HNCO-Restmenge $> 0,2$ ppm hat (MX/PE_{100 m³/h,598 K}, $X_{HNCO} = 0,35$ ppm bei 92 mm). Für die Numerik wurden drei Betriebspunkte (für das MX/PE-Modell) oder vier Betriebspunkte (für alle anderen Modelle) gerechnet. Generell steigt der HWG mit zunehmendem Druckverlustbeiwert. Die gleiche Tendenz wie in Bild 7.22 – von MX/PE mit den höchsten Umsätzen bis ST/ST mit den niedrigsten – ist zu erkennen. Das experimentelle Ergebnis für den Betriebspunkt 200 m³/h und 598 K ist jeweils mit dem zweiten Betriebspunkt (ausgehend von kleinen ζ -Werten) der entsprechenden Struktur zu vergleichen. Die Numerik ist trotz der getroffenen Vereinfachungen (dreieckiger Strömungsquerschnitt und eckige PE-Löcher) in der Lage, den Druckverlust (bezogen auf die Gesamtlänge von 150 mm) akkurat zu berechnen. Die Druckverlustbeiwerte liegen aber durchweg etwas unter den gemessenen, wobei mit -18% die größte negative Abweichung bei LS/PE auftritt. Zieht man dabei in Betracht, dass in dem CFD-Modell keine Wandrauigkeit berücksichtigt wurde, im Experiment zusätzlich eine Querschnittsreduzierung von DN 100 auf den Substratdurchmesser am Einlass und Auslass vorliegt



(a) Stirnseite vor Präparation.



(b) Mit *coating* bedeckte Substratoberfläche.



(c) Unbedeckte Substratoberfläche.



(d) Akkumulation an PE-Löchern.

Bild 7.24: Optische Beurteilung der Beschichtungsqualität an einem präparierten PE/PE-Substrat.

(Totwassergebiet mit Druckverlust) und die reale Geometrie aufgrund der Komplexität des Fertigungsverfahrens mit Stanzen, Biegen und Schweißen nicht exakt der Idealgeometrie entspricht, stellen die berechneten Werte eine gute Näherung dar.

Die berechneten und gemessenen HWG zeigen dagegen Unstimmigkeiten. Während der HWG der Substrate mit Turbulenzpromotoren über dem entsprechenden Wert des Experiments liegt, ist der des Standardsubstrats niedriger. Die Genauigkeit der Messwerte wurde zuvor eingehend diskutiert, die Plausibilität der CFD-Berechnungen wurde anhand von PIV-Messungen und Druckverlustmessungen belegt. Was bleibt zur Erklärung? [Bollig et al. \[2004\]](#) berichten von Beschichtungsproblemen (Anhäufung an den PE-Lochrändern und ungleichmäßige Verteilung zwischen den Löchern) bei strukturierten Metallsubstraten. Die Stirnflächen aller Substrate sehen perfekt beschichtet aus. Bild 7.24(a) zeigt die Stirnseite eines PE/PE-Substrats. Um die Qualität der Beschichtung im Inneren des Substrats zu beurteilen, wurde das Hüllrohr zum Öffnen bearbeitet. Bild 7.24(b) zeigt ein relativ gutes, zusammenhängendes *coating*. Vereinzelt sind bruchartige Freiräume zu erkennen. Möglicherweise sind diese beim mechanischen Öffnen des Substrats entstanden. In Bild 7.24(c) ist eindeutig Metallfolie ohne *coating* zu erkennen. Auf diesem großflächigen Areal (zum Größenvergleich: Ein PE-Loch hat einen Durchmesser von 8 mm) ist im Vergleich zu Bild 7.24(b) wenig *coating* vorhanden. Da alle Substrate annähernd mit der gleichen Katalysatormasse beschichtet wurden (77 g bis 88 g), muss sich das *coating* an

anderer Stelle sammeln. Die vermuteten Anhäufungen sind in Bild 7.24(d) dargestellt. Wie bereits erwähnt, fanden Hauck et al. [2006] bei Kinetikuntersuchungen heraus, dass große Schichtdicken die Hydrolyseaktivität aufgrund von Porendiffusion limitieren. Beide Fakten, die teilweise nicht vorhandene Beschichtung wie auch die lokale Akkumulation, führen zu einem Rückgang der Hydrolyse. Es ist davon auszugehen, dass bei ideal homogener Schichtdicke die gemessenen Umsätze deutlich höher liegen würden.

Insgesamt hat sich gezeigt, dass die numerische Simulation sehr gut dazu in der Lage ist, den HNCO-Umsatz in Form des Hydrolysewirkungsgrads perfekt beschichteter Substrate zu berechnen. Die numerischen Berechnungen sind also ein geeignetes Werkzeug, um die Substratgeometrie hinsichtlich Druckverlust, radialer Dispersion und Stofftransport zu optimieren.

Mit ein Grund für die guten Ergebnisse ist die hohe Aktivität der Beschichtung, die erlaubt, auf eine detaillierte Erfassung der Kinetik an der Oberfläche zu verzichten, weil der Stofftransport alleine die Umsatzeffizienz bestimmt.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des BFS-Projekts¹⁾ „Hochleistungs-GD-KAT“. Projektziel war die Entwicklung eines fahrzeugtauglichen DeNO_x-Systems mit Harnstoff als Reduktionsmittel in einer interdisziplinären Zusammenarbeit von Hochschule und Industrie. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Erzeugung von Ammoniak aus einer Harnstoffwasserlösung (HWL), die dem Abgasstrom vor Katalysator fein dispergiert zugeführt wird. Dabei kam ein Kaskadenkatalysatorsystem zum Einsatz. Der erste Teil, H-Kat A, dient als Verdampfer für das in der HWL enthaltene Wasser. Im zweiten Teil, H-Kat B, findet die chemische (Oberflächen-) Reaktion statt.

Eine deutliche Steigerung gegenüber der rein konvektiven Tropfenverdampfung in der Gasströmung wird durch den Einsatz eines H-Kat A (strukturiertes Metallfoliensubstrat) erreicht. Die gemessenen Verdampfungsgrade von Wasser sind nur bedingt auf die kommerziell eingesetzte HWL AdBlue übertragbar, da AdBlue eine 12% höhere Verdampfungs- und Reaktionsenthalpie als Wasser hat. Das grundsätzliche Verdampfungsverhalten als Funktion von Substratzelligkeit und -volumen wurde demonstriert. Hochgeschwindigkeitsaufnahmen der Wechselwirkung von Tropfen mit einer heißen Wand zeigten, dass ein katalytisch beschichtetes Substrat (TiO₂-coating) deutlich höhere Verdampfungsraten als ein unbeschichtetes aufweist, da die Beschichtung eine höhere Leidenfrosttemperatur als das unbeschichtete Substratmaterial hat. Beim Aufprall auf die Substratoberfläche bildet sich ein Dampffilm aus, der in die hochporöse Beschichtung strömt. Deswegen kann sich bis 783 K kein geschlossener Dampffilm etablieren, der den Wärmeübergang von der heißen Oberfläche auf den Tropfen limitiert. Die Verdampfung findet im Bereich des Blasen- oder Übergangssiedens statt. Die Wärmeübergangskoeffizienten sind in diesem Bereich deutlich höher als im Filmsiedebereich. Die durch den Tropfenaufprall und die -verdampfung hervorgerufene Erosion führt jedoch auf Dauer zum Abplatzen der Beschichtung, was sich negativ auf die Verdampfungsleistung auswirkt. Über ein Anrauen des Substratmaterials, z. B. funkenerodiert ($R_z = 34,6 \mu\text{m}$; $\Delta T_L > 80 \text{ K}$), lässt sich die Leidenfrosttemperatur in Richtung TiO₂-Beschichtung anheben. Die Leidenfrosttemperatur eines beschichteten Substrats wird aber nicht erreicht.

Die Katalysatorbeaufschlagung mit HWL-Spray ist betriebspunktabhängig und über die Entfernung Injektor – Katalysator sowie den Öffnungswinkel des HWL-Zerstäubers beschreibbar. Durch Einsatz eines Mischelements (Deltamischer, DM) stromauf des Katalysators kann die radiale Homogenisierung der dispergierten HWL bei gleicher Mischlänge signifikant verbessert werden (betriebspunktabhängig +20% bis +35%). Während mit

1) Bayerische Forschungsstiftung

zunehmendem Impuls des Abgasstroms das HWL-Spray zusammengedrückt und die beaufschlagte Katalysatorfläche kleiner wird, ist bei Einsatz des DM die Abhängigkeit vom Betriebspunkt weniger stark ausgeprägt. Eine Volumenreduktion der Katalysatoren H-Kat A und H-Kat B ist in Verbindung mit einem DM denkbar. Die Homogenisierung stromauf des Katalysators hat einen signifikanten Einfluss auf den Harnstoffumsatz. Die Messungen zeigten, dass sich eine heterogene Reduktionsmittelverteilung besonders bei niedrigen Temperaturen (523 K) negativ auf die Konvertierung auswirkt.

Strukturierte Metallsubstrate (H-Kat B 200 cpsi) ermöglichen während der Durchströmung eine radiale Verteilung von Konzentrationsmaxima auf benachbarte Kanäle. Die Experimente zeigten eine radiale Verteilung über eine Strecke von bis zu $0,2 \cdot R$. Dies geht jedoch zu Lasten des Druckverlusts, der direkten Einfluss auf den Brennstoffverbrauch und somit auch auf die CO_2 -Emissionen des Motors hat. Bei maximaler Gleichverteilung liegt der Druckverlust ca. um den Faktor 2,5 über dem des Standardsubstrats ST/ST, das keine interne Mischwirkung hat.

Strukturierte Metallsubstrate (H-Kat B 200 cpsi) steigern die volumetrische Effizienz einer durch Stofftransport limitierten Reaktion. CFD-Berechnungen zeigen, dass in regelmäßigen Abständen angeordnete Turbulenzpromotoren einen konvektiven Stofftransport der Edukte von der Kanalmitte an die katalytisch beschichtete Kanaloberfläche bewirken. Der Vergleich von CFD-Berechnungen und Messungen beweist eine gute Übereinstimmung beim Druckverlust verschiedener Substrate (max. Abweichung 18%). Die Abweichungen beim Hydrolysewirkungsgrad (HWG) sind größer und nicht einheitlich. Während die CFD-Berechnungen beim Standardsubstrat zu niedrige Werte ergeben, liegen die HWG der strukturierten Substrate (PE/PE, LS/PE und MX/PE) über den gemessenen. Probleme beim Beschichtungsvorgang der strukturierten Substrate bedingen lokale *coating*-Akkumulation, die wahrscheinlich die Ursache für den geringeren gemessenen Umsatz bei den strukturierten Substraten sind.

Es wurde gezeigt, dass die numerische Simulation ein geeignetes Werkzeug zur Berechnung der Gasphasenströmung in strukturierten Metallsubstraten ist. Zukünftig kann sie eingesetzt werden, um Metallsubstrate hinsichtlich Stofftransport und Druckverlust zu optimieren.

Die grundsätzliche Eignung von Harnstoffpellets als Reduktionsmittel konnte gezeigt werden. Trotz um den Faktor fünf größerer Partikel im Vergleich zur HWL haben die gemahlene Harnstoffpellets im Niedertemperaturbereich einen höheren Harnstoffzersetzungsgrad (HZG) und HWG. Der Vorteil von Harnstoffpellets gegenüber AdBlue hat einen energetischen Hintergrund: Es muss kein Wasser verdampft werden (bei AdBlue ca. 67 gew.-%), was aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie zu einer Temperaturabsenkung führt und somit den Umsatz im Katalysator reduziert.

Literaturverzeichnis

- [AECC 2006] AECC: *Association for Emissions Control by Catalyst. Einf in die Abgasreinigungs-Technologie - Substrate.* 2006. – URL www.aecc.be/de/Technology/einfuehrung.html#substrate
- [Baehr und Stephan 2004] BAEHR, Hans D. ; STEPHAN, Karl: *Wärme- und Stoffübertragung.* 4. Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer, 2004 (ISBN 3-540-40130-4)
- [Baerns et al. 1992] BAERNS, Manfred ; HOFMANN, Hanns ; RENKEN, Albert: *Chemische Reaktionstechnik.* 2. Auflage. Stuttgart : Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 1992
- [Balle et al. 2007] BALLE, P. ; GEIGER, B. ; KURETI, S.: Selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 on Fe based catalysts. In: *Topics in Catalysis* to be published (2007), S. to be published
- [Bauer et al. 2003] BAUER, Horst ; DIETSCHKE, Karl-Heinz ; JÄGER, Thomas ; GMBH, Robert B. (Hrsg.): *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch.* 25. Auflage. Vieweg, Oktober 2003
- [Baumeister und Simon 1973] BAUMEISTER, K.J. ; SIMON, F.F.: Leidenfrost Temperature - Its Correlation for Liquid Metals, Cryogenes, Hydrocarbons, and Water. In: *Journal of Heat Transfer. Transaction of the American Society of Mechanical Engineers, Serie C* 95 (1973), Februar, Nr. 1, S. 166–173
- [Birkhold et al. 2005] BIRKhold, Felix ; MEINGAST, Ulrich ; DEUTSCHMANN, Olaf: *Modeling and Simulation of the Injection of Urea-Water-Solution for SCR-Catalysts.* Poster anlässlich 38. Jahrestreffen deutscher Katalytiker in Weimar. 2005. – Fa. Robert Bosch GmbH und Institut für chemische Technik und Institut für Polymerchemie (Universität Karlsruhe)
- [Birkhold et al. 2006] BIRKhold, Felix ; MEINGAST, Ulrich ; WASSERMANN, Peter ; DEUTSCHMANN, Olaf: Analysis of the Injection of Urea-Water-Solution for Automotive SCR DeNO_x-Systems: Modeling of Two-Phase Flow and Spray/Wall-Interaction. In: *SAE* (2006), Nr. SAE 2006-01-0643
- [Bleiker 2000] BLEIKER, Guido: *Fimverdampfung von Einzeltropfen auf heißen Oberflächen,* Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Dissertation, 2000

- [Bollig et al. 2004] BOLLIG, M. ; LIEBL, J. ; ZIMMER, R. ; KRAUM, M. ; SEEL, O. ; SIEMUND, S. ; BRÜCK, R. ; DIRINGER, J. ; MAUS, W.: Next generation catalysts are turbulent: development of support and coating. In: *SAE* (2004), Nr. SAE 2004-01-1488
- [Brück et al. 2006] BRÜCK, R. ; HIRTH, P. ; MAUS, W. ; DEUTSCHMANN, O. ; MLADENOV, N.: Grundlagen der "laminarenünd "turbulenten"Katalyse; "Turbulentßchlägt "Laminar". In: *VDI Fortschrittsberichte, Reihe 12* 622 (2006)
- [Brück et al. 1995] BRÜCK, R. ; J.DIRINGER ; MARTIN, U. ; MAUS, W.: Flow Improved Efficiency by New Cell Structures in Metallic Substrates. In: *SAE - Journal of Fuels & Lubricants* 104 (1995), Nr. SAE 950788, S. 543–551
- [Brück et al. 2001] BRÜCK, Rolf ; HIRTH, Peter ; REIZIG, Meike ; TREIBER, Peter ; BREUER, Jürgen: Metal Supported Flow-Through Particulate Trap; a Non-Blocking Solution. In: *SAE* (2001), Nr. SAE 2001-01-1950
- [Buchholz 2000] BUCHHOLZ, Frank: *Einsatz von festem Harnstoff als Reduktionsmittel für die NO_X-Verminderung nach dem SCR-Verfahren*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 2000
- [Dawson und Kramer 2006] DAWSON, E. K. ; KRAMER, Jan: Faster is Better: The Effect of Internal Turbulence on DOC Efficiency. In: *SAE* (2006), Nr. SAE 2006-01-1525
- [Demtröder 1991] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Laserspektroskopie*. Berlin Heidelberg New York : Springer, 1991 (2. Auflage ISBN 3-540-52601-3)
- [DIN 2003] DIN: Dieselmotoren NO_X-Reduktionsmittel AUS 32 Anforderungen und Prüfverfahren DIN V 70070 / Normenausschuss Kraftfahrzeuge (FAKRA). 2003. – VORNORM
- [Dröschel 1997] DRÖSCHEL, Michael: *Grundlegende Untersuchungen zur Eignung poröser Keramiken als Verdampferbauteile*, Universität Karlsruhe (TH), Dissertation, 1997
- [Eckbreth 1996] ECKBRETH, Alan C.: *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*. Gordon and Breach Publishers, 1996 (ISBN 2-88449-225-9)
- [Falbe und Regitz 1990] FALBE, Jürgen ; REGITZ, Manfred: *RÖMPP CHEMIE LEXIKON*. 9. Auflage. Georg Thieme Verlag, 1990 (ISBN 3-13-734709-2)
- [Fang und DaCosta 2003] FANG, Howard L. ; DACOSTA, Herber F.: Urea thermolysis and NO_X reduction with and without SCR catalysts. In: *APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL* 46 (2003), 4, S. 17–34

- [Flaig und Zimmermann 2000] FLAIG, Bernhard ; ZIMMERMANN, Frank: Elektrisch betätigtes AGR-Ventil. In: *MTZ* 61 (2000), Nr. 09/2000, S. 572–575. – URL www.all4engineers.com
- [Fluent 2005a] FLUENT: *FLUENT manual - Chapter 6. Reading and Manipulating Grids*, Januar 2005
- [Fluent 2005b] FLUENT: *FLUENT manual - Chapter 8. Physical Properties*, Januar 2005
- [Gaiser und Oesterle 2005] GAISER, Gerd ; OESTERLE, Jörg J.: Drallelemente zur gleichmäßigen Beladung und Regeneration von Partikelfiltern. In: *MTZ* 66 (2005), Mai, Nr. 05/2005, S. 362–368. – URL www.all4engineers.com
- [Gebhard 1996] GEBHARD, Peter: *Zerfall und Verdampfung von Einspritzstrahlen aus lamellenbildenden Düsen*, TU München, Dissertation, Juni 1996
- [Gekas et al. 2002] GEKAS, Ioannis ; GABRIELSSON, Pär ; JOHANSEN, Keld ; BJØRN, Ingvard ; KJÆR, Jens H. ; RECZEK, Walter ; CARTELLIERIE, Wolfgang: Performance of a Urea SCR System Combined with a PM and Fuel Optimized Heavy-Duty Diesel Engine Able to Achieve the Euro V Emission Limits. In: *SAE* (2002), Nr. SAE 2002-01-2885
- [Gmelin 1971] GMELIN, Leopold: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Kohlenstoff Teil D1 Verbindungen. Harnstoff*. 8. Auflage. 1971
- [Günzler und Gremlich 2003] GÜNZLER, Helmut ; GREMLICH, Hans-Ulrich: *IR-Spektroskopie*. 4. Auflage. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003 (ISBN 3-527-30801-6)
- [Griesshammer et al. 1989] GRIESSHAMMER, Rainer ; HEY, Christian ; HENNICKE, Peter ; KALBERLAH, Fritz ; BRODERSEN, Ingke (Hrsg.): *Ozonloch und Treibhauseffekt. Ein Report des Öko-Institut*. Rowohlt, November 1989 (ISBN 3 499 12603 6)
- [Grünwald et al. 2005] GRÜNWALD, Jürgen ; STEINBACH, Sebastian ; SATTELMAYER, Thomas: Wirbelmischer für SCR-Verfahren im PKW. In: *MTZ* 66 (2005), Nr. 01/2005, S. 44–48. – URL www.all4engineers.com
- [Grünwald et al. 2007] GRÜNWALD, Jürgen ; STEINBACH, Sebastian ; SATTELMAYER, Thomas: Design of Compact AdBlue Evaporation and Homogenization Zones. In: *Proceedings of the 1st Conference MinNOx* Haus der Technik (Veranst.), 1 2007
- [Hauck et al. 2006] HAUCK, Philipp ; JENTYS, Andreas ; LERCHER, Johannes A.: Surface chemistry and kinetic aspects of the hydrolysis of isocyanic acid in the urea-SCR process. In: *XXXVII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*. Weimar, 2006

- [Herr 2004] HERR, Andreas: *Thermische Zersetzung von Festharnstoff für mobile SCR-Katalysatoranwendungen*, Technischen Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2004
- [Jacob und Döring 2003] JACOB, Eberhard ; DÖRING, Andreas: Vom SCR-Katalysator zum Gesteuerten Dieselmotor GD-KAT. In: *VDA Technischer Kongress 2./3. April 2003*. Frankfurt, 4 2003
- [Jacob et al. 2006] JACOB, Eberhard ; MÜLLER, Raimund ; SCHEEDER, Andreas ; CARTUS, Thomas ; DREISBACH, Rolf ; MAI, Hans-Peter ; PAULUS, Martin ; SPENGLER, Jörg: Hoch-AGR-Dieselmotor und Hochleistungs-SCR-Katalysatorsystem: Garanten für niedrigste NO_x- und Rußemissionen. In: *VDI Fortschrittsberichte, Reihe 12* 622 (2006)
- [Karl 1997] KARL, Alexander: *Untersuchung der Wechselwirkung von Tropfen mit Wänden oberhalb der Leidenfrost-Temperatur*, Universität Stuttgart, Dissertation, 1997
- [KBA 2004] KBA: CO₂-Ausstoß sinkt weiter / Kraftfahrt-Bundesamt. URL <http://www.kba.de/>, März 2004. – Forschungsbericht
- [KBA 2006] KBA: Bestand an Kraftfahrzeugen und Kraftfahrzeuganhängern 1970 bis 2006 nach Fahrzeugklassen / Kraftfahrt-Bundesamt. URL <http://www.kba.de/>, 2006. – Forschungsbericht
- [Käfer 2004] KÄFER, Sebastian: *Trockenharnstoff-SCR-System und Betriebsstrategie für Fahrzeuge mit Dieselmotor*, Technischen Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2004
- [Kim et al. 2004] KIM, Joo Y. ; RYO, Seung H. ; HA, Ji S.: Numerical Prediction on the Characteristics of Spray-Induced Mixing and Thermal Decomposition of Urea Solutions In SCR System. In: *Proceedings of ICEF, 24-27 October 2004* (Technical Conference of the ASME Internal Combustion Engine Division ICEF 2004-889)
- [Kleemann et al. 2000] KLEEMANN, M. ; ELSENER, M. ; KOEBEL, M. ; WOKAUN, A.: Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000), S. 4120–4126
- [Koebel 1993] KOEBEL, Manfred: Entstickung von Dieselmotorgasen mit Harnstoff-SCR. In: *VDI Berichte* (1993), Nr. 1019, S. 195–211
- [Koebel et al. 2002] KOEBEL, Manfred ; MADIA, Giuseppe ; RAIMONDI, Fabio ; WOKAUN, Alexander: Enhanced Reoxidation of Vanadia by NO₂ in the Fast SCR Reaction. In: *Journal of Catalysis* 209 (2002), S. 159–165
- [Koebel und Strutz 2003] KOEBEL, Manfred ; STRUTZ, Ernst O.: Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems:

- Thermochemical and Practical Aspects. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), S. 2093–2100
- [Konle 2005] KONLE, Marco A.: *Simultane PIV-LIF-Messungen zur Bestimmung der Flammenstreckungsrate*, TU München, Diplomarbeit, 2005
- [Krüger et al. 2003] KRÜGER, Michael ; NISIUS, Patrick ; SCHOLZ, Volker ; WIARTALLA, Andreas: Ein kompaktes Feststoff-SCR-System als NO_x -Minderungsmaßnahme im PKW und leichtem Nutzfahrzeug. In: *MTZ* 64 (2003), Nr. 06/2003, S. 482–491. – URL www.all4engineers.com
- [Käss 2004] KÄSS, Werner ; MATTHESS, Georg (Hrsg.): *Geohydrologische Markierungstechnik*. 2. Auflage. Berlin Stuttgart : Gebrüder Borntraeger, 2004
- [Kunzelmann 2002] KUNZELMANN, Thomas: *Charakterisierung von Sprayflammen mittels abbildender Laserspektroskopie*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertation, 2002
- [Kurt 1994] KURT, Helmut ; INGENIEURE, Verein D. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. 7. Auflage. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1994 (ISBN 3-18-401362-6)
- [Lacroix 2005] LACROIX, Andreas: *Untersuchung eines Harnstoff-SCR-Systems zur Stickoxidminderung im Diesel-PKW-Praxiseinsatz*, Technischen Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2005
- [Lanzendorf et al. 2005] LANZENDORF, Martin ; BIRMILLI, Wolfram ; FRANKE, Patrick ; UMWELTBUNDESAMT (Hrsg.): *Experten-Workshop "Verkehrsbedingte Feinstäube in der Stadt"*. download Umweltbundesamt, 2005. – URL www.umweltbundesamt.de
- [Lavieille et al. 2001] LAVIEILLE, P. ; LEMOINE, F. ; LAVERGNE, G. ; LÉBOUCHÉ, M.: Evaporating and combusting droplet temperature measurements using two-color laser-induced fluorescence. In: *Experiments in Fluids* (2001), Nr. 31, S. 45–55
- [Lefebvre 1989] LEFEBVRE, Arthur H.: *ATOMIZATION AND SPRAYS*. Hemisphere Publishing Corporation, 1989
- [Leidenfrost 1756, übersetzt 1966] LEIDENFROST, Johann G.: *De Aquae Communis Nonnullis Qualitatibus Tractatus*. Übersetzung: On The Fixation Of Water In Diverse Fire. In: *Int. J. Heat Mass Transfer* Vol. 9 (1756, übersetzt 1966), S. 1153–1166
- [Lindken 2002] LINDKEN, Ralph: *Ein kombiniertes PIV/LIF/Schatten-Verfahren für Turbulenzmessungen in Blasenströmungen*, Universität GH Essen, Maschinenwesen, Dissertation, 2002

- [Malmberg et al. 2007] MALMBERG, S. ; VOTSMEIER, M. ; GIESHOFF, J. ; SÖGER, N. ; MUSSMANN, L. ; SCHULER, A. ; DROCHNER, A.: Dynamic phenomena of SCR-catalysts containing Fe-exchanged zeolites - experiments and computer simulations. In: *Topics in Catalysis* to be published (2007), S. to be published
- [MAN Nutzfahrzeuge Group 2006] MAN Nutzfahrzeuge Group (Veranst.): *Tailored exhaust-gas systems: Innovative MAN solutions for Euro 4 and Euro 5*. 2006
- [Merker et al. 2004] MERKER, Günter ; SCHWARZ, Christian ; STIESCH, Gunnar ; OTTO, Frank: *Verbrennungsmotoren. Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung*. 2. Auflage. Teubner, 2004 (ISBN 3-519-16382-9)
- [Mersmann 1986] MERSMANN, Alfons ; GRIGULL, Ulrich (Hrsg.): *Stoffübertragung*. Berlin Heidelberg : Springer, 1986 (ISBN 3-540-15920-7)
- [Messerer 2006] MESSERER, Armin: *Rußpartikeldeposition und -oxidation in Katalysatoren für Nutzfahrzeuge*, TU München, Dissertation, Januar 2006
- [Naber und Farrell 1993] NABER, Jeffrey D. ; FARRELL, Patrick V.: Hydrodynamics of Droplet Impingement on a Heated Surface. In: *SAE* (1993), Nr. SAE 930919, S. 1346–1361
- [Noll 1993] NOLL, Berthold: *Numerische Strömungsmechanik*. Berlin Heidelberg New York : Springer, April 1993
- [Nova et al. 2000] NOVA, Isabella ; LIETTI, Luca ; TRONCONI, Enrico ; FORZATTI, Pio: Dynamics of SCR reaction over a TiO_2 -supported vanadia-tungsta commercial catalyst. In: *CATALYSIS TODAY* 60 (2000), S. 73–82
- [Parvulescu et al. 1998] PARVULESCU, V.I. ; GRANGE, P. ; DELMON, B.: Catalytic removal of NO. In: *CATALYSIS TODAY* 46 (1998), S. 233–316
- [Perry 1997] PERRY, Robert H. ; PERRY, Robert H. (Hrsg.) ; GREEN, Don W. (Hrsg.): *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7. Auflage. New York : McGraw-Hill, 1997 (Chemical engineering series ISBN 0-07-049841-5)
- [Pischinger 2002] PISCHINGER, Stefan: *Verbrennungsmotoren*. Bd. Band 1 und Band 2. 23. Auflage. Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen RWTH Aachen, 2002
- [Presti et al. 2002] PRESTI, Manuel ; PACE, Lorenzo ; HODGSON, Jan ; BELLA, Gino ; MAIO, Alessandro D.: A Computational and Experimental Analysis for Optimization of Cell Shape in High Performance Catalytic Converters. In: *SAE* (2002), Nr. SAE 2002-01-0355

- [Raffel et al. 1998] RAFFEL, Markus ; WILLERT, E. ; KOMPENHANS, Jürgen ; ADRIAN, R. J. (Hrsg.) ; GHARIB, M. (Hrsg.) ; MERZKIRCH, Wolfgang (Hrsg.) ; ROCKWELL, D. (Hrsg.) ; WHITELAW, J. H. (Hrsg.): *Particle Image Velocimetry: A Practical Guide*. Berlin Heidelberg New York : Springer, 1998 (ISBN 3-540-63683-8)
- [Ranalli und Schmidt 2004] RANALLI, Marco ; SCHMIDT, Stefan: Dieselkraftstoffverdampfer (Weg zu einer zuverlässigen Dieselpartikelfilter-Regeneration). In: *MTZ* 65 (2004), Nr. 09/2004, S. 658–663. – URL www.all4engineers.com
- [Schaber et al. 2005] SCHABER, Peter M. ; COLSON, James ; HIGGINS, Steven ; THIELLEN, Daniel ; ANSPACH, Bill ; BRAUER, Jonathan: Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. In: *Thermochimica Acta* 424 (2005), S. 131–142
- [Schaper et al. 2002] SCHAPER, Katrin ; BRÜCK, Rolf ; KONIECZNY, Roman ; DIETSCHE, Andreas ; ZINECKER, Rainer: New Design of Ultra High Cell Density Metal Substrates. In: *SAE* (2002), Nr. SAE 2002-01-0353
- [Schlünder 1991] SCHLÜNDER, Ernst-Ulrich: *Einführung in die Wärmeübertragung*. 7. Auflage. Braunschweig : Vieweg Verlag, 1991 (ISBN 3-528-63314-X)
- [Schott 2004] SCHOTT: *Definitionen Glasfilter*, 2004. – URL www.schott.com/optics_devices
- [Seguelong und Naschke 2002] SEGUELONG, Thierry ; NASCHKE, Wolfgang: Serieneinsatz eines Dieselpartikelfilters in Kombination mit einem im Kraftstoff gelösten Katalysator auf Ceriumbasis. In: *MTZ* 63 (2002), Nr. 03/2002, S. 186–191. – URL www.all4engineers.com
- [Solla et al. 2005] SOLLA, Anu ; WESTERHOL, Mårten ; SÖDERSTRÖM, Christer ; TORMONEN, Kauko ; HÄRMÄ, Timo ; NISSINEN, Timo ; KUKKONEN, Jari: Effect of Ammonium Formate and Mixtures of Urea and Ammonium Formate on Low Temperature Activity of SCR Systemes. In: *SAE* (2005), Nr. SAE 2005-01-1856
- [Sorrentino et al. 2001] SORRENTINO, A. ; REGA, S. ; SANNINO, D. ; MAGLIANO, A. ; CIAMBELLI, P. ; SANTACESARIA, E.: Performances of V_2O_5 -based catalysts obtained by grafting vanadyl tri-isopropoxide on $TiO_2 - SiO_2$ in SCR. In: *APPLIED CATALYSIS A: GENERAL* 209 (2001), S. 45–57
- [Stahlberg 2004] STAHLBERG, Wilhelm: *Aggregatbildung der Rußteilchen in Kohlenwasserstoff/Luftflammen in einem Druckbereich von ein bis fünf bar*, Georg-August-Universität zu Göttingen, Dissertation, 2004
- [Starna 2007] STARNA: *Starna Brand – Reference Materials for molecular Florescence Spectroscopy*, 2007. – URL www.starna.com

- [Steinbach et al. 2007] STEINBACH, Sebastian ; GRÜNWARD, Jürgen ; GLÜCKERT, Udo ; SATTELMAYER, Thomas: Characterisation of structured hydrolysis catalysts for urea-SCR. In: *Topics in Catalysis* to be published (2007), S. to be published
- [Steinbach et al. 2006] STEINBACH, Sebastian ; GRÜNWARD, Jürgen ; SATTELMAYER, Thomas: Urea-SCR-Technology – Performance of Structured Metallic Substrates. 2006-01-3505. In: *SP-2052* SAE (Veranst.), SAE 2006 Commercial Vehicle Engineering Congress & Exhibition, October 2006, Rosemont, IL, USA, Session: Emissions in Commercial Vehicles (Part 2 - Substrates), 2006
- [Stelzer et al. 2004] STELZER, Jean B. ; FELDHOFF, Armin ; CARO, Jürgen ; FAIT, Martin ; HABEL, Daniela ; FEIKE, Egbert ; SCHUBERT, Helmut: Aufbau und katalytische Aktivität hierarchisch nano-strukturierter Oxid-Katalysatoren – Teil 3: Einfluss der Calciniertemperatur auf Stabilität und katalytisches Verhalten geträgerter $V_2 = O_5/TiO_2$ -Katalysatoren. In: *Chemie Ingenieur Technik* 76 (2004), Nr. 8, S. 1086–1092
- [Stephan 1988] STEPHAN, Karl ; GRIGULL, Ulrich (Hrsg.): *Wärmeübertragung beim Kondensieren und beim Sieden*. Berlin Heidelberg New York : Springer, 1988 (ISBN 3-540-18075-3)
- [Stephan und Mayinger 1992] STEPHAN, Karl ; MAYINGER, Franz: *Thermodynamik Band 2 Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. 13. Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer, 1992 (ISBN 3-540-54459-3)
- [Stiesch et al. 1999] STIESCH, Gunnar ; EIGLMEIER, Christian ; MERKER, Günter P. ; WIRBELEIT, Friedrich: Möglichkeiten und Anwendung der phänomenologischen Modellbildung im Dieselmotor. In: *MTZ* 60 (1999), Nr. 04/99, S. 274–283. – URL www.all4engineers.com
- [Stocker 2004] STOCKER, Rupert: *Bestimmung verbrennungsrelevanter Größen in Flammen mit Laseroptischen Verfahren*, TU München, Dissertation, 2004
- [Strassman 2005] STRASSMAN, Burkhard: Pipi im Kat: Harnstoff macht den Diesel sauber. In: *Die Zeit: Wissen Innovation* (2005), Nr. 45, S. 46
- [Truckenbrodt 1996] TRUCKENBRODT, Erich: *Fluidmechnaik Band 1*. 4. Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer, April 1996 (ISBN 3-540-58512-5)
- [Turns 2000] TURNS, Stephen R. ; HOLMAN, Jack P. (Hrsg.) ; LLOYD, John (Hrsg.): *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. Mc Graw Hill, 2000
- [UBA 2007] UBA: Stickstoffoxide / Umweltbundesamt. URL <http://www.umweltbundesamt.de/luft/schadstoffe/no.htm>, Januar 2007. – Forschungsbericht

- [Wagner 2001] WAGNER, Thomas: *Particle Image Velocimetry mit zwei synchronisierten Videokameras*, Universität GH Essen, Maschinenwesen, Dissertation, 2001
- [Wikipedia 2006] WIKIPEDIA: *Fluorescein*. September 2006. – URL <http://de.wikipedia.org/wiki/Fluorescein>
- [Wilberg 1995] WILBERG, Nils ; WILBERG, Egon (Hrsg.) ; HOLLEMANN, Arnol F. (Hrsg.): *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 101. Auflage. Berlin New York : Walter de Gruyter, 1995 (ISBN 3-11-012641-9)
- [Wruck 1998] WRUCK, Norbert: *Transientes Sieden von Tropfen beim Wandaufprall*, RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenwesen, Dissertation, 1998
- [Yim et al. 2004] YIM, Sung D. ; KIM, Soo J. ; BAIK, Joon H. ; NAM, In-Sik ; MOK, Young S. ; LEE, Jong-Hwan ; CHO, Byong K. ; OH, Se H.: Decomposition of Urea into NH_3 for the SCR Process. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004), April, S. 4856–4863

Anhang A

Reaktionspfade von Harnstoff

Schaber et al. [2005] untersuchen die Harnstoffzersetzung und die Bildung von Sekundärprodukten im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 973 K in einem atmosphärischen Reaktionsgefäß. Die Heizrate der Harnstoffprobe beträgt 10 K/min. Die rein thermische Zersetzung ohne Katalysator von 100 g Harnstoff lässt sich nach Schaber et al. in vier Reaktionsbereiche einteilen. Diese Reaktionsbereiche werden durch verschiedene chemische Prozesse dominiert, die mit Hilfe der *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) und der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) identifiziert werden. Die Produktverteilung als Ergebnis der HPLC und die TGA der Harnstoffzersetzung bei Atmosphärendruck sind in Bild A.1 und Bild A.2 dargestellt.

Es folgt eine detaillierte Beschreibung dieser vier Reaktionsbereiche.

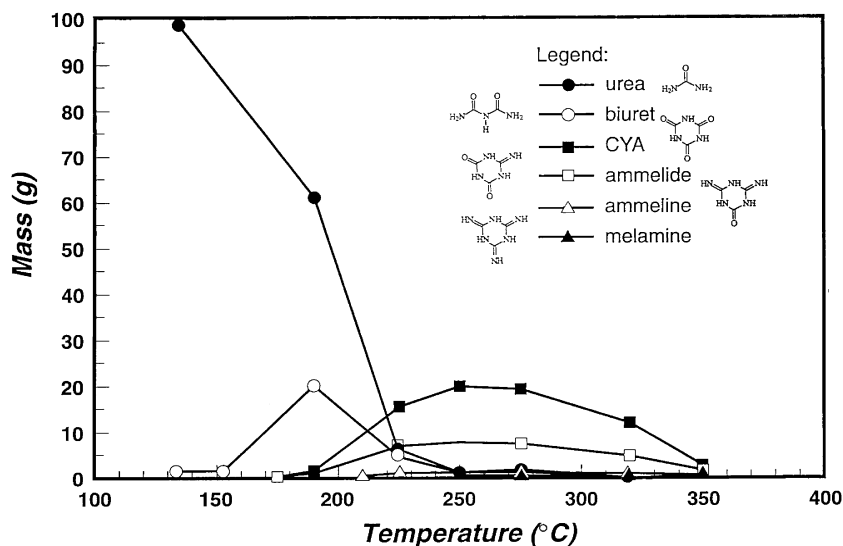


Bild A.1: Produktverteilung der Harnstoffzersetzung bei Atmosphärendruck. Aus Schaber et al. [2005].

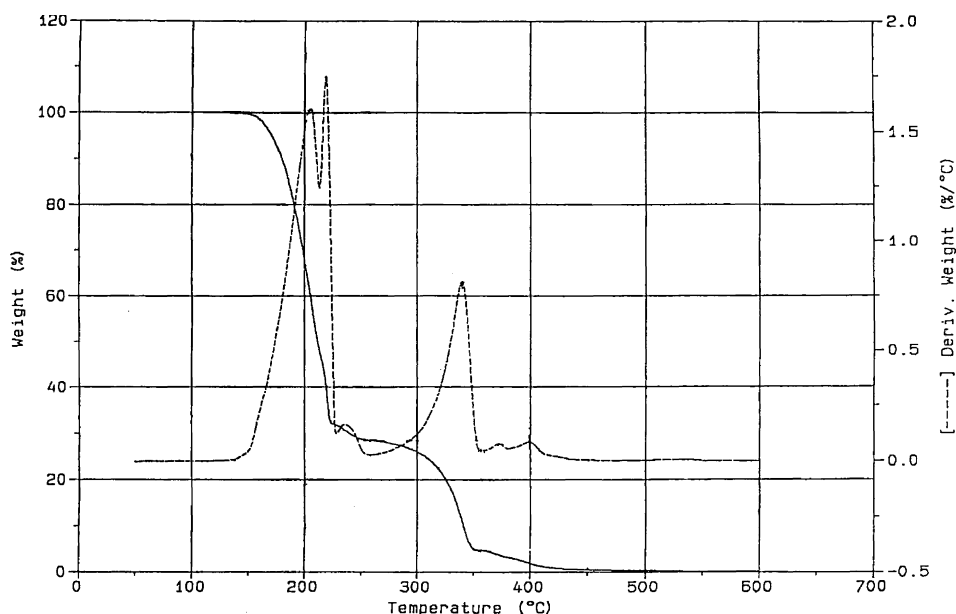


Bild A.2: Thermogravimetrische Analyse der Harnstoffzersetzung. Aus [Schaber et al. \[2005\]](#).

A.1 Erster Reaktionsbereich

A.1.1 Raumtemperatur bis Schmelztemperatur

Bei der Erwärmung des Harnstoffs von Raumtemperatur (RT) bis zu seiner Schmelztemperatur (ST), d. h. 406 K, ist nur ein vernachlässigbar geringer Massenverlust von 0,1% messbar. Dieser rührt von der Harnstoffverdampfung her. Ungefähr 1% der Ausgangsmasse haben sich bis zu dieser Temperatur in Biuret (Bild [A.3\(b\)](#)) umgewandelt.

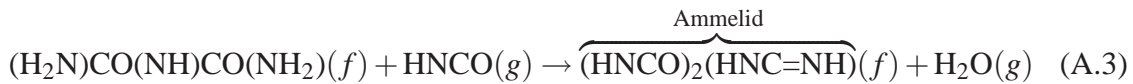
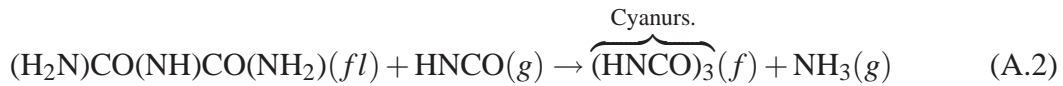


A.1.2 Schmelztemperatur bis 433 K

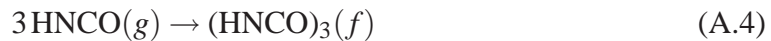
Ein merklicher Massenverlust stellt sich erst bei Temperaturen oberhalb 413 K ein. Dieser ist auf die Verdampfung von Harnstoff zurückzuführen. Eine weitere Steigerung des Massenverlusts beginnt ab 425 K durch anhaltende Harnstoffverdampfung sowie das Einsetzen der Thermolyse (Gleichung (1.4)). Ab ca. 433 K nimmt die Biuretbildung aus dem Thermolyseprodukt HNCO und unverbrauchtem Harnstoff zu (Gleichung (A.1)).

A.1.3 433 K bis 463 K

Harnstoffverdampfung und die Zersetzung gemäß der Thermolysereaktion dauern an. Es wird weiterhin Biuret gebildet. Die Produkte Cyanursäure und Ammelid (Bild A.3(c) sowie Bild A.3(d)) entstehen ab 448 K mit vergleichbarer Bildungsrate und Aktivierungsenergie. Sie haben die gleichen Edukte Biuret und HNCO.



Ein anderer Bildungsmechanismus für Cyanursäure ist die spontane und schnelle Polymerisation von HNCO, wenn ein kritischer Dampfdruck überschritten wird.

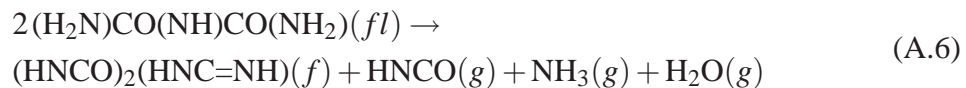
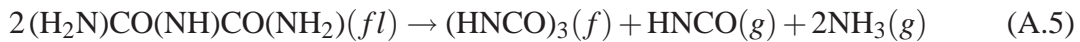


Bis 463 K hat sich die Harnstoffmasse um 39,5% verringert, jedoch wird ein Teil des bei der Thermolyse entstehenden HNCO mit unverbrauchtem Harnstoff in Form von Biuret gebunden. Biuret hat mit 20% der Ausgangsmasse sein Maximum erreicht. Cyanursäure und Ammelid liegen nur in geringen Mengen vor (beide unter 1% der Ausgangsmasse). Die Gesamtmasse hat sich um ca. 20% verringert.

A.2 Zweiter Reaktionsbereich

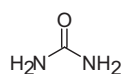
A.2.1 463 K bis 498 K

Harnstoffverdampfung und die Thermolyse dauern weiterhin an. Ab 466 K setzt unter zunehmender Gasentstehung die Biuret-Dekomposition ein ($\rightarrow T_{Schmelz, Biuret} = 466 \text{ K}$). Die Produktionsraten von Cyanursäure (Gleichung (A.4) und Gleichung (A.5)) und Ammelid (Gleichung (A.6)) steigen an. Die beiden Produkte werden parallel gebildet.

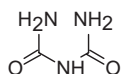


Die Gasentstehung nimmt ab 483 K deutlich ab. Bei dieser Temperatur bilden sich weiße Ablagerungen, die den Beginn der Umwandlung der Schmelze in einen Feststoff mit Restanteilen flüssigen Harnstoffs bedeuten. Mit Abschluss der Umwandlung (498 K) nimmt die Gasentstehung weiter ab. Ab 498 K wird erstmals Ammelin (Bild A.3(e)) detektiert.

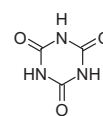




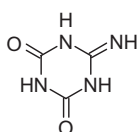
(a) Harnstoff



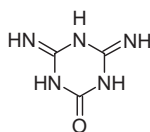
(b) Biuret



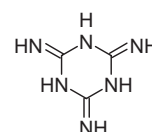
(c) Cyanursäure



(d) Ammelid



(e) Ammelin



(f) Melamin

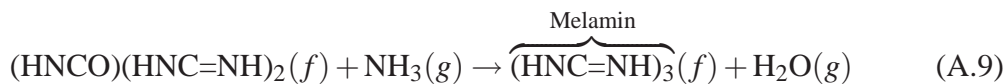
Bild A.3: Strukturformeln von Harnstoff und seiner sekundären Zersetzungsprodukte.



Die Aminisierung von Ammelin in Gleichung (A.8) findet jedoch nur bei hohen Temperaturen oder Drücken statt, sodass Gleichung (A.7) der wahrscheinlichere Reaktionsweg ist.

A.2.2 498 K bis 523 K

Alle Rückstände sind im Bereich von 498 K bis 500 K thermisch stabil und die Masse der Rückstände bleibt konstant. Harnstoff- und Biuretmasse nehmen ab, die anderen Massen entsprechend zu. Cyanursäure hat das Maximum bei 523 K erreicht und weist ungefähr die doppelte Masse im Vergleich zu Ammelid auf. Ammelin ist nur in geringen Mengen, d. h. ungefähr 1% der Ausgangsmasse, nachweisbar. Bei 523 K wird erstmals Melamin (Bild A.3(f)) in sehr geringen Mengen detektiert. Der wahrscheinliche Reaktionsweg ist die Aminisierung von Ammelin, obwohl, wie bereits erwähnt, eine Aminisierung nur bei hohen Temperaturen oder Drücken stattfindet. Es wird davon ausgegangen, dass die Feststoffmatrix gerade hohe Temperaturen lokal zulässt und dadurch Melamin entsteht.



Harnstoff und Biuret sind fast vollständig (< 1% der Ausgangsmasse) verdampft bzw. zersetzt. Die Gesamtmasse hat sich um ca. 70% verringert.

A.3 Dritter Reaktionsbereich

Zwischen 523 K bis ca. 533 K ist kein nennenswerter Massenrückgang messbar, die Sublimation von Cyanursäure ist fast ausschließlich für eine Abnahme der Masse bis 548 K verantwortlich. Ammelid und Ammelin zeigen sehr geringe Abnahmen. Ab 548 K nimmt die Gesamtmasse aufgrund des anhaltenden Massenverlusts von Cyanursäure, Ammelid und Ammelin wieder stärker ab. [Schaber et al. \[2005\]](#) berichten über ein unerklärliches Verschwinden von Melamin ab 593 K. Harnstoff und Biuret sind ab hier auch nicht mehr nachzuweisen. [Fang und DaCosta \[2003\]](#) schreiben über Melamin, dass es in ihren Experimenten selbst bei Temperaturen bis 873 K nicht zu zersetzen war. Die Dekomposition von Cyanursäure via Rückreaktion von Gleichung (A.4) setzt ab 593 K ein, Ammelid und Ammelin beginnen bei 583 K bzw. 613 K zu sublimieren. Im dritten Reaktionsbereich findet auch erstmals die Hydrolyse (Gleichung (1.5)) ohne Katalysator statt. Bis 623 K hat sich die Ausgangsmasse um 95% vermindert. Zwischen 623 K und 633 K ist kein nennswertes Rückgang messbar.

A.4 Vierter Reaktionsbereich

Ein weitere Reduktion der Masse setzt bei 633 K ein. Die Cyanursäurezersetzung ist zwischen 648 K und 653 K abgeschlossen. Ammelid schmilzt und zersetzt sich bei Temperaturen unterhalb 683 K, Ammelin schmilzt und zersetzt sich bei Temperaturen von 708 K. Zur kompletten Zersetzung von Ammelid bedarf es Temperaturen oberhalb 873 K, bei Ammelin sind es Temperaturen von über 973 K.

Anhang B

Konzepte zur Aufbereitung von Harnstoff

Harnstoff ist als Ausgangssubstanz zur NH_3 -Generierung für die SCR weitgehend anerkannt. Bereits 1993 zeigt Koebel [1993] an stationären Dieselmotoren die Eignung einer 40 – 50%-igen wässrigen HWL als Ausgangssubstanz zum Erzeugen von NH_3 für die SCR. Koebel berichtet über Aktivitäten der Automobilindustrie auf dem gleichen Sektor. Seiner Einschätzung nach liegt eine technische Applikation im Fahrzeug in „weiter Ferne“. Ende der 90er Jahre beginnt Buchholz [2000] mit der Untersuchung von festem Harnstoff als Reduktionsmittel für die SCR. Im Folgenden werden verschiedenen Konzepte zur Generierung von Ammoniak vorgestellt.

B.1 AdBlue

AdBlue ist ein Eutektikum aus Wasser und Harnstoff, mit einer Harnstoffkonzentration von 32,5% (massenbezogen). Der große Nachteil von AdBlue ist der hohe Gefrierpunkt von 262 K. Das Tank- und Dosiersystem muss extern beheizt werden, was einen apparativen und finanziellen Mehraufwand darstellt. AdBlue ist in der Vornorm DIN V 70070 spezifiziert [DIN, 2003]. Für die in dieser Arbeit mit AdBlue durchgeführten Versuche wurde eine modifizierte Dosiereinheit der Fa. Robert Bosch GmbH, Typ DENOXTRONIC DENOX1 C, verwendet. Die Modifikation besteht in einem, abhängig vom AdBlue-Durchsatz, auf 0,28 MPa bis 0,45 MPa erhöhten Druck des luftunterstützten Zerstäubers. Der Maximaldruck wurde auf diesen Wert begrenzt, um ausreichend Abstand zum maximalen Förderdruck der Membranpumpe aus dem Dosiermodul der DENOXTRONIC zu gewähren und gleichzeitig den Tropfendurchmesser zu minimieren. Der Luftdurchsatz beträgt betriebspunktunabhängig 20 L/min. Das Fördermodul der DENOXTRONIC dosiert druckgesteuert den geforderten AdBlue-Massenstrom. Im Dosiermodul werden Luft- und AdBlue-Strom zusammengeführt. Es erzeugt pulsweitenmodulierte 4 Hz-Pulse, die das Gemisch bedarfsorientiert zur Zerstäuberdüse transportieren. Als Funktion des AdBlue-Massenstroms lässt sich ein MMD ($\rightarrow d_{0,5}$) von 20 μm bis 35 μm erreichen. Das entspricht einer Reduktion des MMD um den Faktor zwei in Bezug zum Standard-Vordruck der Serien-DENOXTRONIC [Grünwald et al., 2007]. Ein Vergleich mit Gleichung (2.23) zeigt die Bedeutung kleiner Tropfendurchmesser für kurze Verdampfungszeiten auf. Die Verdampfungszeit verringert sich mit dem Tropfendurchmesser in zweiter Potenz. Als

Düse wurde für die Versuche eine funkenerodierte Einlochdüse aus dem Werkstoff 1.4828 mit einem Düsendurchmesser von 0,9 mm verwendet.

B.2 Zerkleinerungsverfahren für Harnstoff-Pellets

Der verwendete Harnstoff liegt in Pelletform mit einem Größenspektrum von Bruchstücken im Bereich weniger μm bis hin zu einigen mm vor. Durch Sieben wurde für alle Versuche eine Fraktion von 500 μm bis 2000 μm entnommen. Diese gilt es zur Erreichung kurzer Verdampfungszeiten möglichst fein zu zerkleinern und dem Abgassystem vor Katalysator präzise zuzudotieren. Nach einer Machbarkeitsstudie fiel die Auswahl auf ein Mahlsystem mit Mahlscheiben. Die technische Realisierung ist in Bild B.1 zu sehen. Die Harnstoffmühle ist eine Eigenentwicklung des Lehrstuhls für Thermodynamik, TU München, und wurde in einem VFI-Projekt (Entwicklung eines fahrzeugtauglichen SCR-Systems mit trockenem Harnstoff als Reduktionsmittel, GD-Kat III) entwickelt. Die Harnstoffpellets gelangen unter Schwerkrafteinfluss aus einem Vorratsbehälter ① in den Transportkanal. Dort werden sie mit der Förderschnecke ② zum Mahlscheibenraum ⑥ transportiert. Proportional zur Motordrehzahl ③ des Schneckenförderers lässt sich der Harnstoffmassenstrom steuern. Im Mahlscheibenraum wird der Harnstoff gemahlen und mit einem Förderluftstrom als Aerosol ausgetragen. Ein Membrankompressor erzeugt den Luftstrom, der oberhalb ⑦ der Mahlscheiben eingeführt wird und unterhalb ④ mit den gemahlene Partikel wieder austritt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit dem AdBlue-Verfahren wurde der Förderluftstrom auf 20 L/min eingestellt. Der Mahlscheibenmotor ⑤ treibt eine

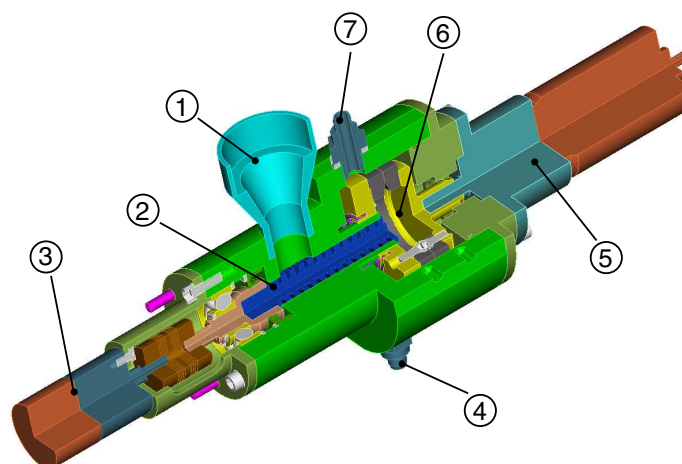


Bild B.1: Schnittdarstellung der Mühle.

Tabelle B.1: Übersicht der verwendeten Mahlverfahren.

Verfahren	Spezifizierung	$d_{0,5}$ [μm]	$d_{0,9}$ [μm]
a	Mühle C2 Mahlscheibenmühle Standardverfahren, Eigenentw.	150	260
b	KMM30 Mahlscheibenmühle	150	260
c	KSM2 (Fa. Braun GmbH) Schlagmühle	50	150
d	ZM 100 (Fa. Retsch GmbH & Co.KG) Zentrifugalmühle	50	190
e	Granulat aus c vermahlen mit a	40	80
f	Hochgeschwindigkeitszertrümmern	160	270

Mahlscheibe, den Rotor, drehzahlkonstant an. Die Position des Stators in Bezug zum Rotor ist über Justagevorrichtungen einstellbar, um so eine optimale Mahlqualität zu gewährleisten. Das Verfahren wird im Folgenden als Verfahren a oder Standardverfahren bezeichnet. Die Partikelgrößenverteilungen aller Zerkleinerungsverfahren wurden von der Fa. Malvern Instruments GmbH gemessen. In Bild B.2(a) ist die Summenkurve der Volumenverteilung Q_3 dargestellt. Tabelle B.1 zeigt zwei charakteristische Durchmesser aller Verfahren. Das Standardverfahren a weist eine deutlich größere Partikelgrößenverteilung als das flüssige Verfahren mit AdBlue auf. Mit einem $d_{0,5}$ von 150 μm liegt es um ca. den Faktor fünf über dem optimierten flüssigen Verfahren. Mit dem Ziel, die Partikelgrößenverteilung zu kleineren Partikel zu optimieren, wurden alternative Mahlverfahren untersucht. Verfahren b ist eine Mahlscheibenmühle ähnlich der am Lehrstuhl verwendeten. Bei Verfahren c handelt es sich um eine Schlagmühle, bei Verfahren d um eine hochdrehende Zentrifugalmühle mit einer Drehzahl bis 18000 1/min. Die Summenkurven der alternativen Mahlverfahren sind in Bild B.2(b) dargestellt. Variante a und b sind annähernd deckungsgleich. Verfahren c und d liegen bei kleinen Partikel ebenfalls übereinander, jedoch erreicht die Schlagmühle (Verfahren c) eine kleinere Endfeinheit. Der $d_{0,5}$ lässt sich durch Einsatz einer Schlag- oder Zentrifugalmühle um Faktor drei reduzieren.

Um die Vorteile der Schlagmühle auf die Mühle aus Bild B.1 zu übertragen, wurde aus dem Mahlgut der Schlagmühle ein Granulat hergestellt und anschließend mit der Harnstoffmühle (Verfahren a) wiedervermahlen. Dadurch wurde eine weitere Reduzierung der Partikelgröße erzielt (Verfahren e).

Als Alternative zum Mahlverfahren wurde im Rahmen einer Machbarkeitsstudie ein Hochgeschwindigkeitszertrümmerungsverfahren, Variante f, untersucht. In einem 1 m langen Beschleunigungsrohr ($d_i = 4 \text{ mm}$) wurden möglichst sphärische Partikel mit Druckluft beschleunigt und auf eine 80 mm von der Mündungsöffnung entfernte Prallplatte, die zu Beobachtungszwecken aus Plexiglas gefertigt wurde, geschossen. Die Austrittsgeschwindigkeit der Pellets wurde mit zwei Lichtschranken zu 80 m/s bestimmt. Beim Auftreffen auf die Prallplatte wurden die Pellets zerschmettert. Die Summenkurve ist ähnlich der des

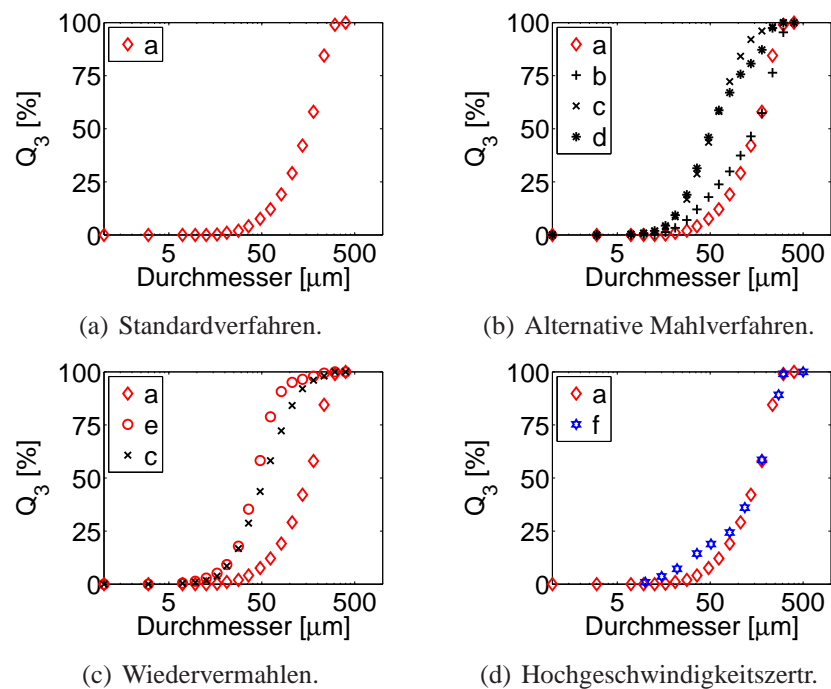


Bild B.2: Gegenüberstellung verschiedener Zerkleinerungsverfahren für Harnstoff in Pelletform. Die Legende bezieht sich auf Tabelle B.1.

Standardverfahren. Jedoch zeigt Verfahren f in Bild B.2(d) bei kleineren Partikel Vorteile (feiner), bei größeren Partikel dagegen Nachteile (größer).

Systembedingter Nachteil des Verfahrens e

Eine Optimierung der Partikelgrößenverteilung (Verfahren a bis e) zu kleineren Partikel bei Verwendung eines Granulats einer Schlagmühle ist zwar möglich, bei Dauerbetrieb von Verfahren e setzten sich die Mahlscheiben jedoch aufgrund der großen Oberflächenkräfte kleiner Partikel mit Feinstaub zu. Dies führte zur Verstopfung der Aerosolleitung und des Mahlscheibenraums (→ ④ und ⑥ in Bild B.1). Aus diesem Grund wurde vom Einsatz des Verfahrens e abgesehen. Das Hochgeschwindigkeitszertrümmern (Verfahren f) zeigte keine Verbesserung gegenüber dem Standardverfahren a. Als Zerkleinerungstechnologie für einen Vergleich von Pellets und AdBlue wurde aus diesen Gründen trotz grober Partikel aufgrund der Betriebssicherheit Verfahren a eingesetzt.

B.3 Thermisches Verfahren

An der TU Kaiserslautern wurde im Rahmen eines VFI-Projekts (vgl. Abschnitt B.2) ein thermischer Reaktor mit integrierter Thermohydrolysezone entwickelt. Der Reaktor ist elektrisch beheizt auf 673 K geregelt, um eine vollständige Thermolyse zu gewährleisten. Unmittelbar hinter der beheizten Zone befindet sich ein Hydrolysekatalysator für den Umsatz der bei der Thermolyse entstandenen HNCN in NH_3 . Der Reaktor wird von einem Abgasteilstrom beschickt, der außerhalb des Abgasstrangs angeordnet und so dimensioniert ist, dass für die Hydrolyse ausreichend Wasser vorhanden ist. Die Pellets werden über einen Zellenraddosierer pelletweise mit einem Druckluftförderer dem thermischen Reaktor zugeführt. Ein baugleicher Membrankompressor wie beim Mühlenverfahren erzeugt den Förderluftstrom. Eine detaillierte Beschreibung des Gesamtsystems ist z. B. Herr [2004] zu entnehmen und wird hier aus Gründen der Vollständigkeit aufgeführt. Es wurden keine Versuche mit dem thermischen Reaktor im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt.

B.4 Alternativen zu Harnstoff

Die HWL AdBlue hat sich weitgehend als Ammoniakvorläuferverbindung durchgesetzt. Diese Aussage trifft besonders auf die Anwendung im NFZ-Bereich zu. Es gibt aber noch Alternativen. Eine Übersicht ist in Tabelle B.2 zu sehen (HS in Tabelle B.2 steht für Harnstoff). Solla et al. [2005] untersuchten Ammoniumformiat-Wasser- und Ammoniumformiat-HWL (AF, CH_5NO_2) mit zwei verschiedenen Harnstoffkonzentrationen im Vergleich mit AdBlue. Der Vorteil liegt in niedrigeren Gefrierpunkten (238 K, 243 K bzw. 253 K im Vergleich zu 262 K bei AdBlue). Dadurch entfällt eine aufwändige zusätzliche Beheizung des Vorratstanks für das Reduktionsmittel. Mit zunehmender Harnstoffkonzentration steigt der Gefrierpunkt der Lösung. Solla et al. stellen geringfügig höhere

Tabelle B.2: Übersicht der bekannten Ammoniakvorläuferverbindungen. *Ammoniumcarbamat ist ein Feststoff mit einer Sublimationstemperatur von 333 K. GP bedeutet Gefrierpunkt. Aus Solla et al. [2005] und Herr [2004].

Bezeichnung	GP [K]	Zusammensetzung [gew.-%]					NH ₃ -Menge	
		HS	AF	MA	AC	H ₂ O	[kg/kg]	[kg/L]
AdBlue	262	32,5	–	–	–	77,5	0,2	0,22
Ammoniumf.	238	–	40	–	–	60	0,13	0,14
Denoxium -30	253	20	26	–	–	54	0,2	0,22
Denoxium -20	243	23,6	18,9	–	–	57,7	0,2	0,22
Methanamid	245	–	–	80	–	20	0,3	0,33
Ammoniumc.	*	–	–	–	> 99	–	0,44	0,35

Umsatzraten im Niedertemperaturbereich, d. h. < 553 K, gegenüber AdBlue fest, bei höheren Temperaturen sind die NO_x -Umsatzraten vergleichbar. Es gibt jedoch einen Nachteil, der allerdings von [Solla et al.](#) nicht untersucht wurde: Bei der Dekomposition von Ammoniumformiat kann ätzende Ameisensäure entstehen. Weitere Alternativen sind Ammoniumcarbamat (AC, $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2$) [[Krüger et al., 2003](#)] und eine Methanamid-Wasser-Lösung (MA, CH_3NO).

Anhang C

Verbesserung der Mischung

Die Homogenisierung des Reduktionsmittels stromauf des Katalysators ist von besonderer Bedeutung. Um das Katalysatorvolumen optimal auszunutzen, ist es wichtig, die Edukte gleichmäßig über dem Katalysatorquerschnitt auf der Anströmseite zu verteilen. Das gilt nicht nur für die Applikation der Harnstoff-SCR-Technologie, sondern auch bei der Partikelverminderung mit DPF. Unabhängig davon, welche Fluide miteinander vermischt werden sollen, trägt ein Mischer zu einer Verkürzung der Homogenisierungsstrecke bei.

C.1 Vorrichtung zur Einmischung eines Abgasteilstroms

Der in Abschnitt B.3 vorgestellte thermische Reaktor generiert im Teilstrom außerhalb des Abgassystems das Reduktionsmittel NH_3 für die SCR. Dieser wird dem Katalysator stromauf zugeführt. Zur Homogenisierung wird eine Vorrichtung mit mehreren einzelnen, gerichteten Düsen eingesetzt. Durch die spezielle Anordnung der einzelnen Ausströmöffnungen der Röhrchen wird relativ unabhängig vom Abgasmassenstrom immer eine Verteilung des Reduktionsmittels über einen bestimmten Rohrquerschnitt gewährleistet. Bei der Dimensionierung wurde darauf geachtet, dass der Druckverlust gering ausfällt, da sich sonst der Abgasteilstrom und damit die in den Reaktor eingebrachte Wassermenge reduziert [Herr, 2004]. Die Vorrichtung ist in Bild C.1 zu sehen. Der Druckverlustbeiwert wurde nicht ermittelt.



Bild C.1: Vorrichtung zur Verteilung des Reduktionsmittels NH_3 aus einem Abgasteil- mit dem Hauptstrom. Aus Herr [2004].

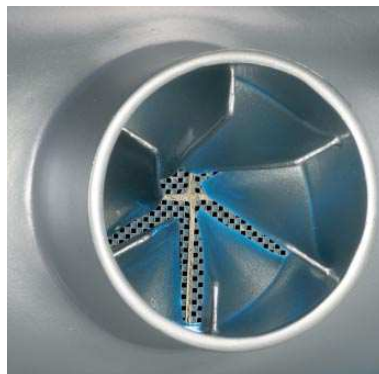


Bild C.2: Drallmischer zur vergleichmäßigung der Katalysatoranströmung. Aus [Gaiser und Oesterle \[2005\]](#).

C.2 Drallmischer

Das Drallelement von [Gaiser und Oesterle \[2005\]](#) mit axial progressiver Umlenkung vergleichmäßigt die Anströmung und verkürzt damit die Regenerationszeit bei der Rußoxidation wegen einer einheitlicheren Rußbelastung. Der Drallmischer ist in Bild C.2 zu sehen. Durch eine entsprechende Gestaltung der Leitschaufeln gelang es, den Druckverlust soweit abzusenken, dass er bei maximalem Durchsatz 45 hPa über dem einer Vergleichskonfiguration mit dem gleichem Partikelfilter, aber ohne Drallelement, liegt. Dies entspricht einem Druckverlustbeiwert ζ von 23.¹⁾

C.3 Deltamischer

Am Lehrstuhl für Thermodynamik wird ein anderes Mischerkonzept verfolgt. Entwicklungsziele waren niedriger Druckverlust bei hoher Mischwirkung und geringem Fertigungsaufwand. Ein Blech mit dreieckiger Form wird stromauf der Einmischstelle in das Abgasrohr geführt und mit diesem verschweißt. Das Dreieck generiert ein gegenläufiges Wirbelpaar, das die Homogenisierung des injizierten AdBlue bzw. Harnstoffaerosols fördert. Über die geometrischen Parameter Eindringtiefe t , Öffnungswinkel φ , Anstellwinkel γ und axiale Entfernung s von der Dreiecksspitze zur Eindüsung lässt sich der so genannte Deltamischer hinsichtlich Druckverlust und Wirbelstärke optimieren. [Grünwald et al. \[2005\]](#) führen CFD-Parameterstudien durch und validieren ihre Messungen an einem Re-ähnlichen Wasserkanalmodell und am Motorprüfstand. Eine schematische Darstellung des DM ist in Bild C.3 zu sehen, eine 3-D-Schnittdarstellung in Bild C.4. Die optimierte

1) Zur Berechnung des Druckverlustbeiwerts wurde ein Rohrdurchmesser entsprechend dem Rußfilterdurchmesser von 143,7 mm herangezogen. Des Weiteren die Dichte von Luft bei 943 K aus [Kurt \[1994, Seite DB16\]](#).

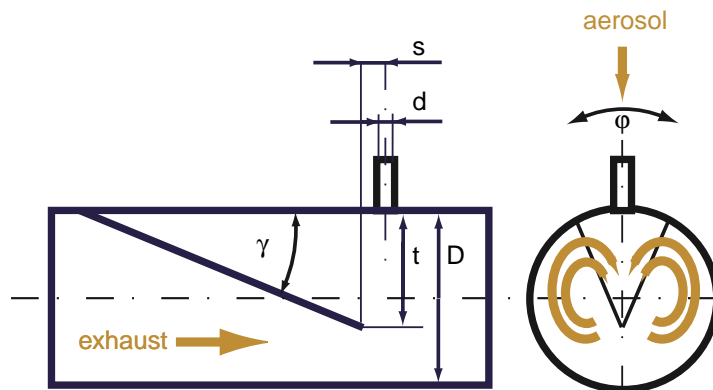


Bild C.3: Schematische Darstellung des DM. Aus Grünwald et al. [2005].

Geometrie ($t = 2/3 \cdot D$, $\phi = 30^\circ$ und $\gamma = 20^\circ$) hat einen Druckverlustbeiwert $\zeta < 2$. Das Geschwindigkeitsfeld der Gasströmung dieser optimierten Geometrie in einem axialen Schnitt 325 mm stromab der Eindüsung ($\approx 3 \cdot D$) ist in Bild C.5 dargestellt. Ergebnisse

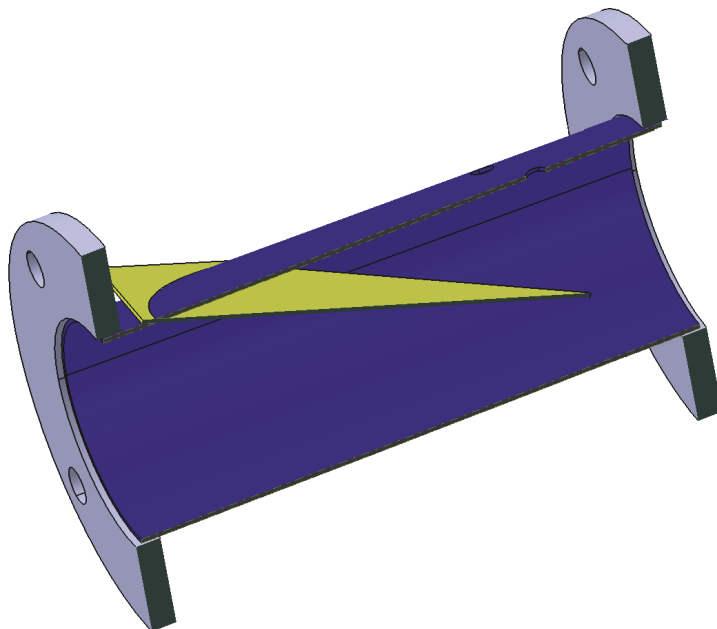


Bild C.4: 3-D-Schnitt Deltamischer.

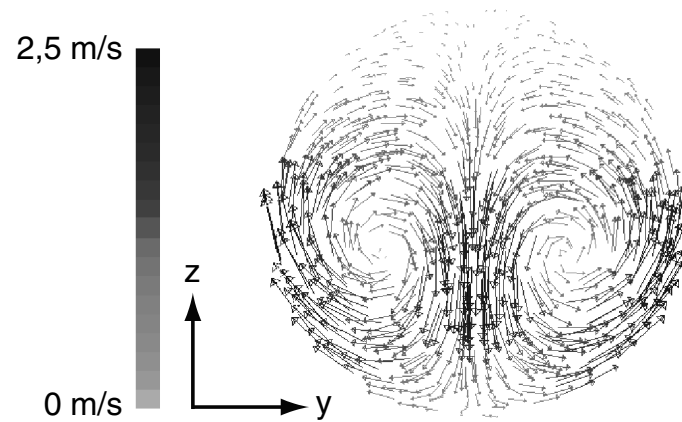


Bild C.5: Berechnetes y-z Geschwindigkeitsfeld des DM. Aus [Grünwald et al. \[2007\]](#).

zum DM im Vergleich mit einer Homogenisierungszone ohne Mischelement werden in den Abschnitten [7.1.1](#) und [7.1.2](#) vorgestellt.

Anhang D

Strömungsuntersuchungen

D.1 Modell

Auf den nachfolgenden Seiten sind die Konstruktionszeichnungen des Plexiglasmodells für die Strömungsuntersuchungen mit der PIV zu sehen (Bild D.1 bis Bild D.4).

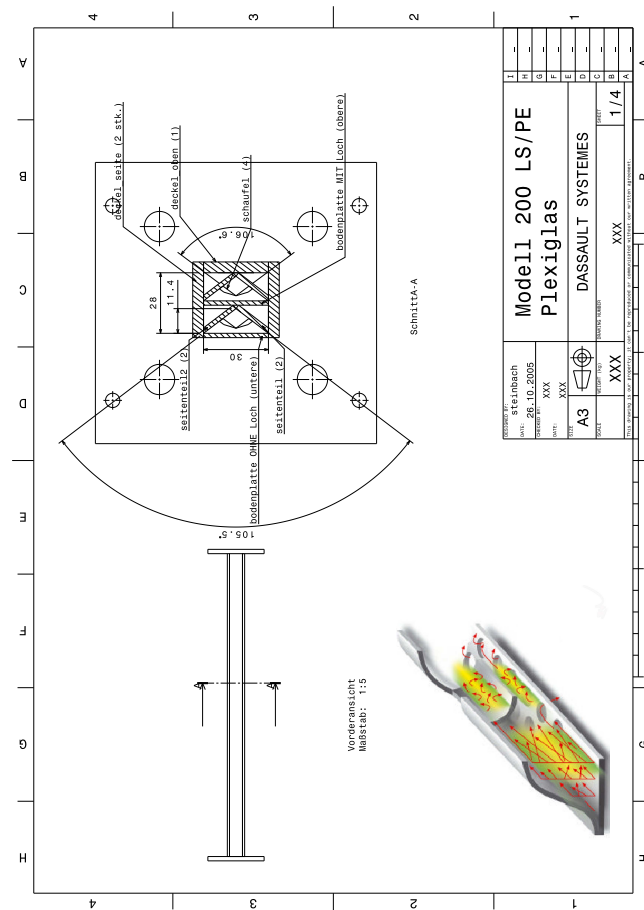


Bild D.1: Konstruktionszeichnung 1 PIV-Modell. Übersicht.

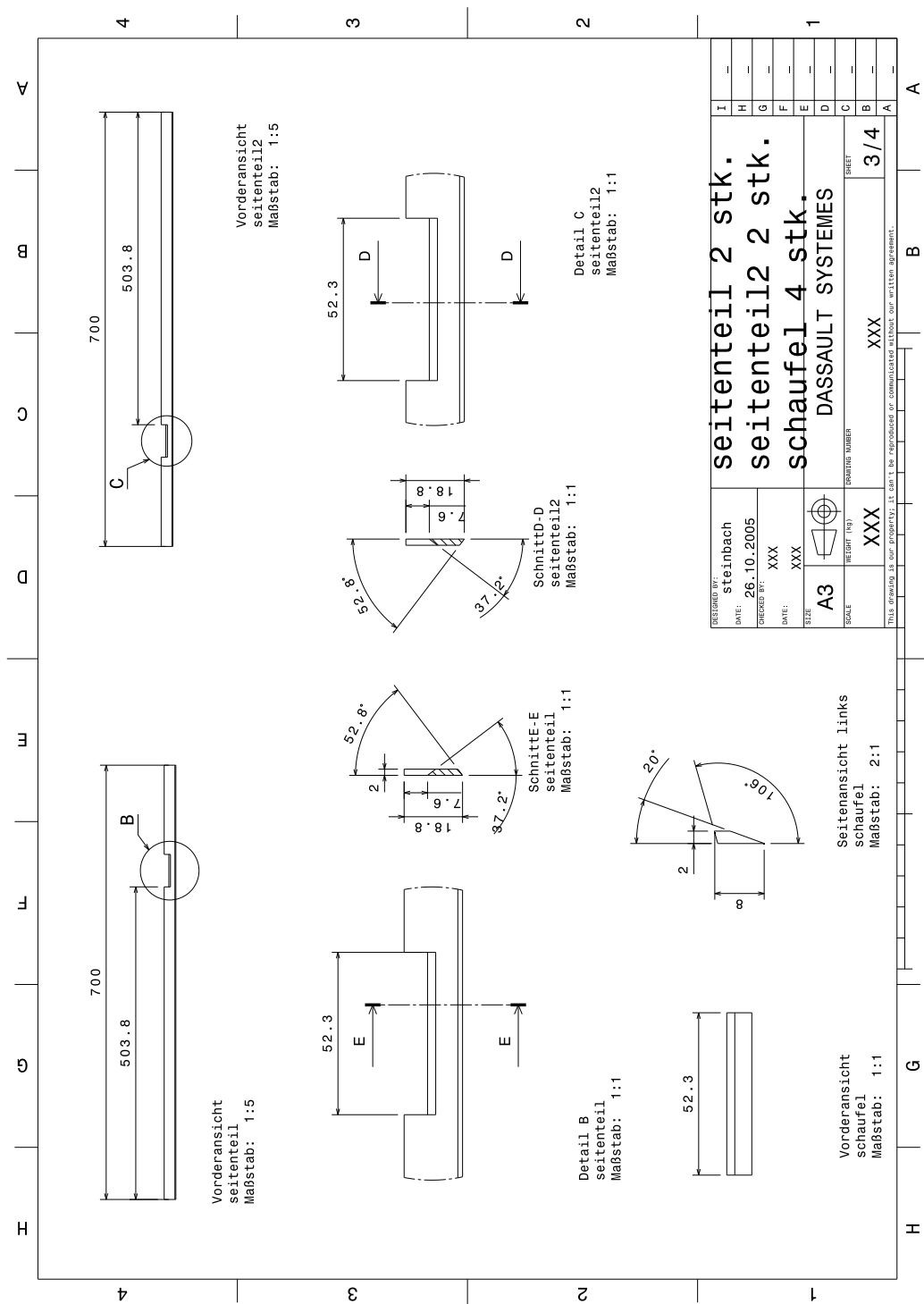


Bild D.2: Konstruktionszeichnung 2 PIV-Modell.

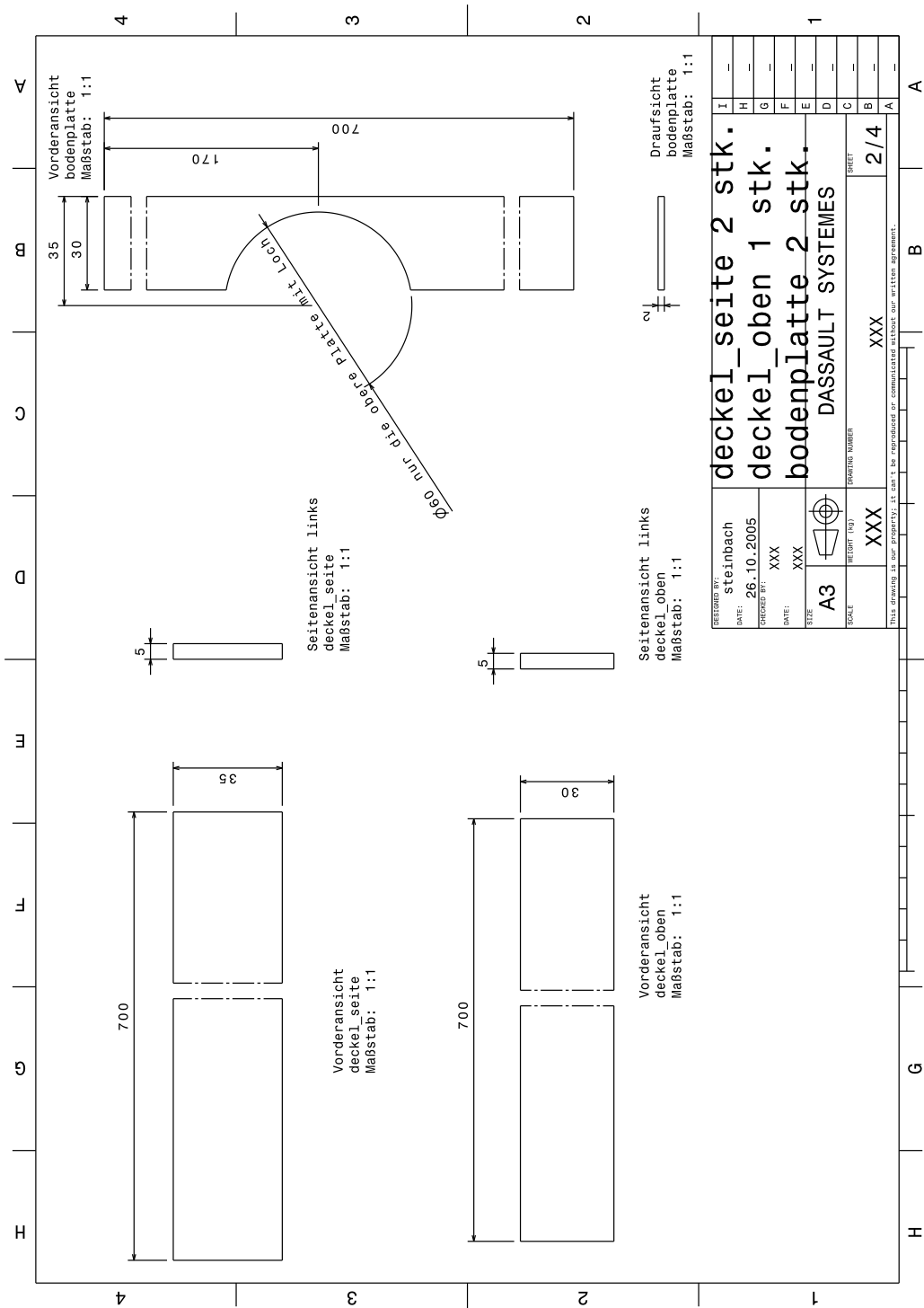


Bild D.3: Konstruktionszeichnung 3 PIV-Modell.

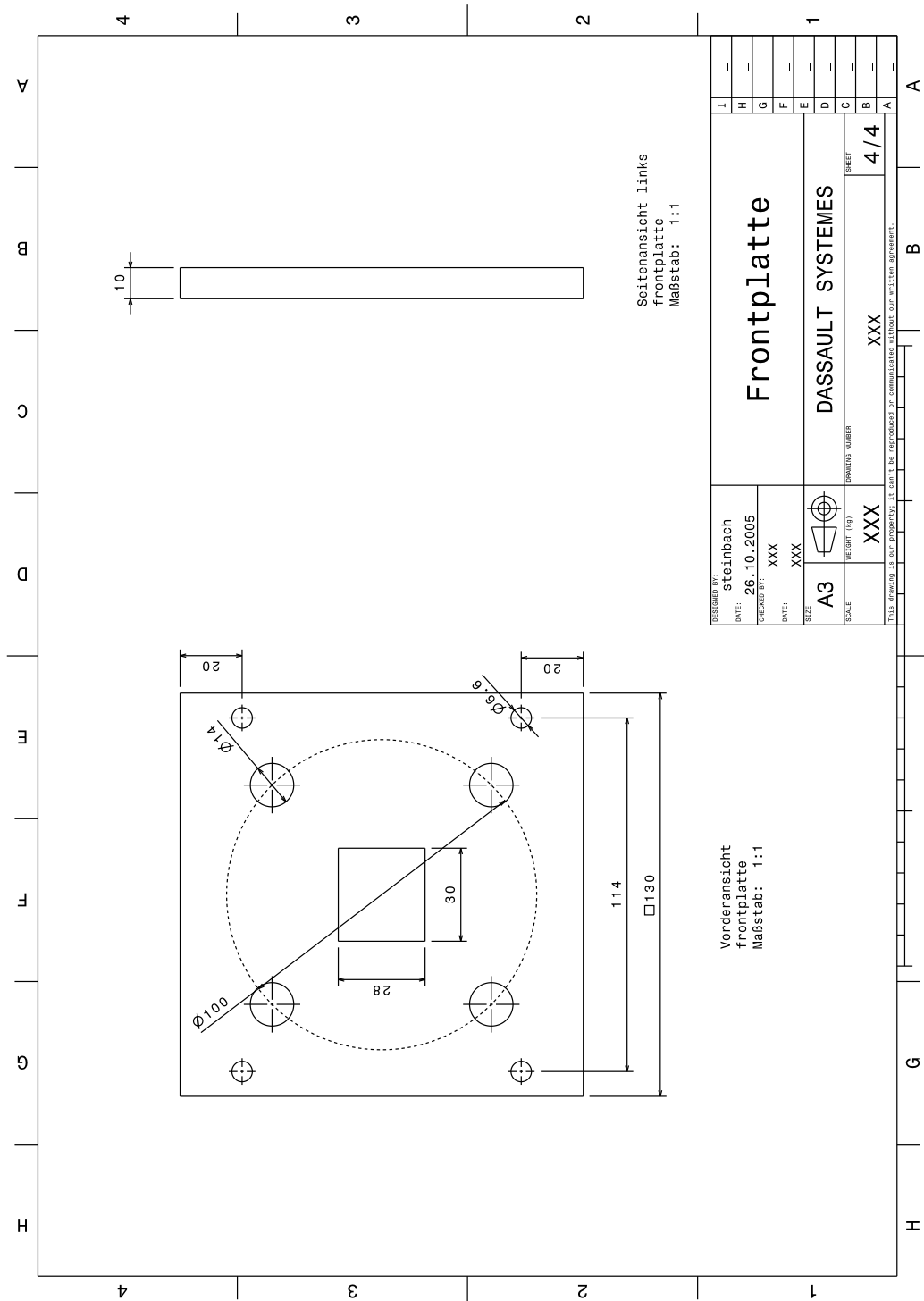


Bild D.4: Konstruktionszeichnung 4 PIV-Modell.

D.2 Messtechnik PIV

Im Folgenden werden die bei den PIV-Messungen eingesetzten Komponenten Laser, Fluoreszenzmittel und Hochpassfilter beschrieben.

Der Nd:YAG-Laser emittiert Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm. Wie Bild D.5 zeigt, liegt die Wellenlänge des Lasers im Anregungsbereich der mit dem Fluoreszenzfarbstoff Rhodamin B versehenen Tracerpartikel. Etwa 40% der einfallenden Laserstrahlung wird

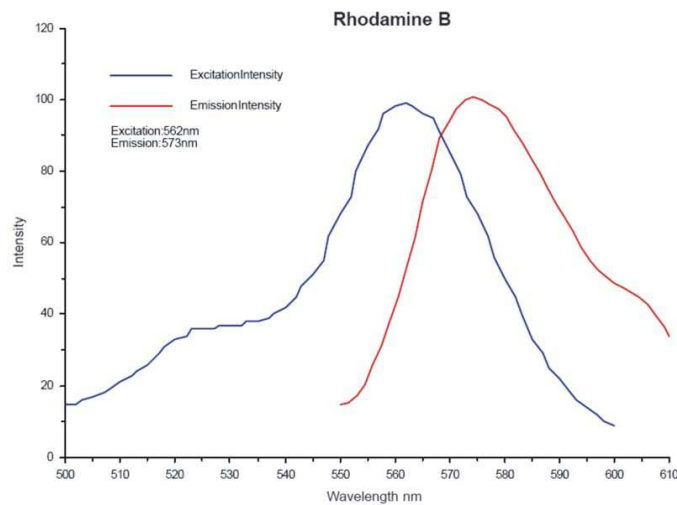


Bild D.5: Absorptions-Emissionsspektrum von Rhodamin B. Aus [Starna \[2007\]](#).

als Fluoreszenzstrahlung mit einer Verschiebung von ≈ 30 nm zu höheren Wellenlängen emittiert. Ein Hochpassfilter (Typ OG550, Bild D.6) lässt das Fluoreszenzlicht annähernd vollständig passieren ($\tau > 0,95$), während das Laserlicht größtenteils blockiert wird ($\tau < 10^{-4}$).

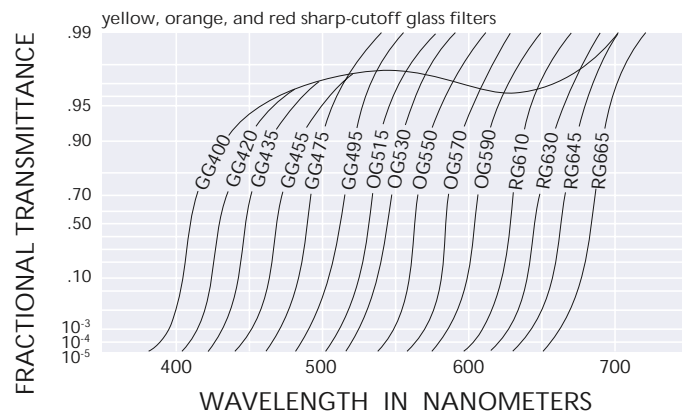


Bild D.6: Transmission des Hochpassfilters OG515 (LIF mit Argonionen-Laser) und OG550 (PIV/LIF mit Nd:YAG-Laser). Aus [Schott \[2004\]](#).

Anhang E

Verdampfungsregime im Katalysator

Zur Lösung der DGL-Gleichung (6.6) muss zunächst die Wärmeabfuhr an der Grenzfläche Tropfen – Wand als Funktion der radialen Ortskoordinate bekannt sein. Dazu wird als Näherung ein arctan herangezogen. Der Faktor $f(r)$ im letzten Term von Gleichung (6.6) beinhaltet diese Näherung. Sie ist in Gleichung (E.1) aufgeführt und in Bild E.1 dargestellt.

Normierung auf eins und Anpassung der Sprungfunktion an die Randbedingung, dass außerhalb der vom Tropfen benetzten Folienoberfläche keine Wärme von der Folie abgegeben wird.

$$f(r) = \frac{\alpha}{\rho \cdot c \cdot \delta} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \left(\frac{\pi}{2} - \arctan[3000000 \cdot (r - r_{t,max})] \right) \quad (\text{E.1})$$

Tabelle E.1 listet die Stoffwerte der Metallfolie auf, Tabelle E.2 die thermodynamischen Daten von Harnstoff, seinen primären Zersetzungsprodukten und Wasser. Mit den Daten

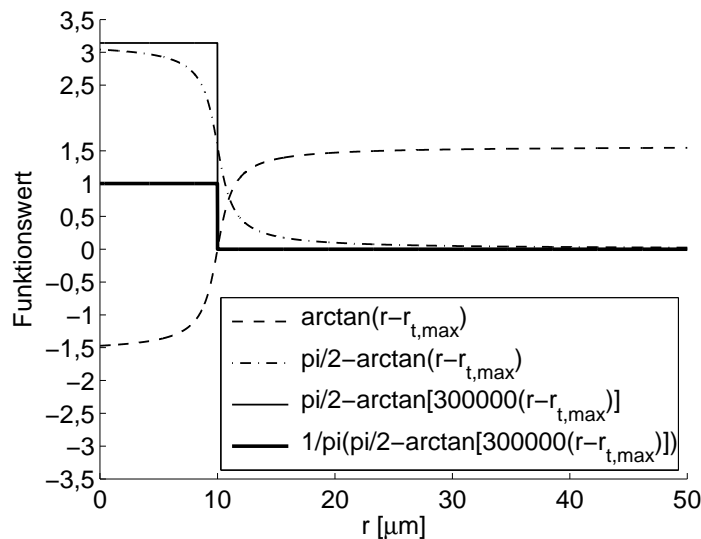


Bild E.1: Vorgabefunktion zur Berechnung der Wärmeabfuhr aus der Metallfolie an den verdampfenden Tropfen ($r_{t,max} = 10 \mu\text{m}$).

Tabelle E.1: Stoffwerte der Metallfolie aus 1.4767 bei 573 K. Quelle: Datenblatt Fa. Krupp VDM GmbH.

ρ [kg/m ³]	λ [W/mK]	c [kJ/kgK]
7160	13,9	600

aus Tabelle E.2 lässt sich die Reaktionsenthalpie nach [Koebel und Strutz](#) berechnen. Der Wärmeübergangskoeffizient α für die Berechnung von Gleichung (E.1) wurde abgeschätzt: [Wruck \[1998\]](#) bestimmt den Wärmestrom aus zeitlich hoch aufgelösten Temperaturmessungen zu einigen 10 MW/m² beim Direktkontakt Tropfen – Wand. Für den gesamten Siedevorgang auf beschichteten Metallfolien im Blasensieden wurde eine mittlere Wärmestromdichte \dot{q} von 5 MW/m² zugrunde gelegt. Aus den Messungen in Abschnitt 6.3, Bild 6.17, ergibt sich eine mittlere Abkühlung von 30 K. Bei einer geschätzten Tropfentemperatur $T_{t,0}$ von 343 K (der Tropfen befindet sich beim Aufprall in der Verdampfungsphase mit Temperaturen unterhalb der Siedetemperatur (vgl. Abschnitt 2.3.1)) ergibt sich ein Wärmeübergangskoeffizient α von 25 kW/m² K.

Tabelle E.2: Thermodynamische Daten von Harnstoff, seinen primären Zersetzungprodukten und Wasser. Bezogen auf 298 K und 0,1 MPa. Aus [Koebel und Strutz \[2003\]](#).

Komponente	M [g/mol]	Δh [kJ/mol]
(NH ₂) ₂ CO (f)	60,06	-333,1
(NH ₂) ₂ CO (g)	60,06	-245,7
NH ₃ (g)	17,03	-45,9
HNCO (g)	43,03	-101,7
CO ₂ (g)	44,01	-393,5
H ₂ O (fl)	18,02	-285,8
H ₂ O (g)	18,02	-241,8