

**Ablagerungs- und Alterungsverhalten
wässriger Harnstofflösung bei
selektiver katalytischer Reduktion
von Stickoxidemissionen**

**Von der Fakultät Nachhaltigkeit
der Leuphana Universität Lüneburg
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

genehmigte Dissertation

von

Torsten Schütte

geb. am 18.01.1979 in Oldenburg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Ruck
Leuphana Universität Lüneburg, Institut für Umweltchemie
Prof. Dr.-Ing. Peter Eilts
Technische Universität Braunschweig, Institut für Verbrennungskraft-
maschinen

2010

Die Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Dissertation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen AG.

Meinen Eltern

Waltraud († 2000) und Heiko Schütte

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2006 bis Februar 2010 am Institut für Umweltchemie der Leuphana Universität Lüneburg unter Anleitung von Prof. Dr. W. Ruck angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei ihm für die wertvollen Anregungen und Diskussionen sowie die Betreuung der Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. P. Eilts vom Institut für Verbrennungskraftmaschinen der Technischen Universität Braunschweig danke ich für sein Interesse und die Übernahme des Referats.

Ferner danke ich Herrn R. Dorenkamp für die Aufnahme in die Abteilung "Niedrigst-Emissions-Motoren und Abgasnachbehandlung" der technischen Entwicklung der Volkswagen AG sowie für die Bereitstellung der Fahrzeuge, der Motoren, der Prüfstände und aller notwendigen Arbeitsmaterialien.

Herrn Dr. T. Garbe danke ich für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Unterstützung bei der Anfertigung meiner Dissertation. Den Kollegen der Arbeitsgruppe danke ich für die gute Zusammenarbeit und die motivierenden Gespräche.

Ebenso danke ich Herrn Dr. T. Düsterdiek für die Aufnahme in das Entwicklungsteam "SCR-Technologie" sowie allen beteiligten Kollegen für die Hilfsbereitschaft und die anregenden Gespräche.

Mein besonderer Dank gilt den Studienarbeitern und Diplomanden Herrn A. Sarow, Herrn M. Wassersleben, Herrn K. Wagemakers, Herrn W. Kermer, Herrn N. Mach, Herrn M. Fenner und Herrn A. Hermann für die tatkräftige Unterstützung während der Erstellung dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der Halle 68, der Halle 79, der ET8 und der FR17 für die Unterstützung bei der Durchführung von Messungen. Zahlreichen Kollegen in den Werkstätten danke ich für die vielen Umbauten und Sonderanfertigungen. Ebenso danke ich den Mitarbeitern der Fa. SGS in Speyer für die schnellen Analysen der Reduktionsmittelproben und den Mitarbeitern der Instrumentellen Analytik für die Analysen der Ablagerungsproben.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	XIII
Abkürzungsverzeichnis	XIV
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Stand des Wissens	3
2.1 Umweltschädigung durch Abgaskomponenten	3
2.1.1 Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Partikel	3
2.1.2 Kohlendioxid und Distickstoffoxid	4
2.1.3 Ammoniak und Isocyanensäure	4
2.1.4 Stickoxide	5
2.2 Maßnahmen zur Minderung von Stickoxidemissionen	6
2.2.1 Inermotorische Maßnahmen	6
2.2.1.1 Variation der Einspritzparameter	7
2.2.1.2 Abgasrückführung	8
2.2.1.3 Weitere Einflussparameter und Maßnahmen	10
2.2.2 Abgasnachbehandlungsmaßnahmen	11
2.2.2.1 Speicherkatalysatoren	11
2.2.2.2 Nicht selektive katalytische Reduktionsverfahren	13
2.2.2.3 Selektive katalytische Reduktionsverfahren	14
2.2.3 Bewertung der Stickoxidminderungsmaßnahmen	15
2.3 Grundlagen selektiver katalytischer Reduktion mit Ammoniak	16
2.3.1 Mechanismen selektiver katalytischer Reduktion mit Ammoniak	16
2.3.2 Ammoniakfreisetzung	19
2.3.3 SCR-System mit wässriger Harnstofflösung	22
2.4 Umweltverhalten und Eigenschaften wässriger Harnstofflösung	26
2.5 Thermische Zersetzung von wässriger Harnstofflösung	29
2.5.1 Primäre Zersetzungsprodukte des Harnstoffs	29
2.5.2 Thermogravimetrische Analyse der Harnstoffzersetzung	30
2.5.3 Folgereaktionen der Harnstoffzersetzung	32
3 Abgrenzung und Ziele dieser Arbeit	36

4	Theoretische Überlegungen.....	37
4.1	Definition des Alterungszustandes wässriger Harnstofflösung.....	37
4.2	Ursachen der Alterung während der Herstellung und Lagerung.....	39
4.3	Ursachen der Alterung während des Betriebes im Fahrzeug	40
4.4	Harnstoffspaltung durch Hydrolyse	47
4.5	Harnstoffablagerungen durch Wandfilmbildung.....	50
4.6	Betrachtung und Entwicklung geeigneter Versuchsystematik.....	51
5	Experimenteller Teil	52
5.1	Abbildung des realen Systems im Labormaßstab	52
5.2	Untersuchungen zu den Alterungsmechanismen wässriger Harnstofflösung	57
5.2.1	Einflussnahme der Temperatur	57
5.2.1.1	Ermittlung von Temperaturkollektiven im Realversuch	58
5.2.1.2	Übertragung und Festlegung der Laborbedingungen	62
5.2.1.3	Verhalten unter Laborbedingungen.....	63
5.2.1.4	Verhalten am realen Tanksystem	70
5.2.1.5	Einfluss von Tieftemperaturen und Phasenwechseln	73
5.2.2	Einflussnahme von Gasströmungen infolge Behälterventilation.....	75
5.2.3	Einflussnahme von Dynamik	77
5.2.4	Einflussnahme des Luftdrucks.....	80
5.2.5	Einflussnahme der Hydrolyse und Langzeitverhalten.....	81
5.2.6	Diskussion und mathematisches Modell.....	83
5.3	Untersuchungen zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften bei Qualitätsverschiebung des Reduktionsmittels	86
5.3.1	Ammoniak-Äquivalenz.....	86
5.3.2	Kristallisationspunkt.....	87
5.3.3	Elektrische Leitfähigkeit.....	89
5.3.4	Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung.....	91
5.4	Untersuchungen zum Verhalten der Emissionen bei Qualitätsverschiebung des Reduktionsmittels	92
5.4.1	Beschreibung der Prüfstände und Messtechnik	93
5.4.2	Untersuchung am Katalysatorsystem mit Basisauslegung.....	96
5.4.2.1	Kohlenmonoxid-, Kohlenwasserstoff- und Partikelemissionen.....	99
5.4.2.2	Stickoxidemissionen und Stickoxidumsatzrate.....	100

5.4.2.3	Distickstoffmonoxidemissionen	103
5.4.2.4	Ammoniakemissionen	104
5.4.3	Untersuchung am modifizierten System mit Katalysatorteilung.....	111
5.4.3.1	Validierung des Emissionsverhaltens	114
5.4.3.2	Einfluss der Reduktionsmittelspeicherung im Katalysator.....	118
5.4.3.3	Einfluss der Fahrzeugbetriebsbedingungen.....	119
5.4.4	Untersuchung zum stationären Emissionsverhalten.....	121
5.4.4.1	Entwicklung der Untersuchungsmethodik	121
5.4.4.2	Versuchsbeschreibung.....	124
5.4.4.3	Einfluss des Dosierverhältnisses	125
5.4.4.4	Korrekturfaktorermittlung zur Dosierstrategieanpassung	128
5.4.5	Zusammenfassung und Diskussion.....	130
5.5	Untersuchungen zum Verhalten einer Ablagerungsbildung infolge Reduktionsmitteldosierung.....	132
5.5.1	Phänomenologische Beschreibung	133
5.5.2	Charakterisierung von Harnstoffablagerungen	137
5.5.3	Abbildung des Ablagerungsverhaltens im Prüfzyklus	140
5.5.4	Entwicklung von Kriterien zur Ablagerungsbewertung	144
5.5.5	Chemisch-physikalische Einflussparameter der Ablagerungsbildung	146
5.5.5.1	Einfluss der Wandtemperatur.....	149
5.5.5.2	Einfluss der Einspritzfrequenz.....	151
5.5.5.3	Einfluss des Einspritzdrucks	153
5.5.5.4	Einfluss des Einspritzwinkels und der Tropfengröße	155
5.5.5.5	Einfluss der Oberflächenspannung	157
5.5.6	Verhalten der Ablagerungsbildung bei Reduktionsmittelalterung	159
5.5.7	Möglichkeiten zur Ablagerungsminderung.....	161
5.5.8	Zusammenfassung und Diskussion.....	163
6	Ergebnisse und Zusammenfassung.....	167
7	Ausblick	174
	Literaturverzeichnis	175
	Anlagen	189

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Veranschaulichung des NO _x -Partikel-Trade-Offs und der Notwendigkeit von Abgasnachbehandlungsmaßnahmen	6
Abbildung 2.2:	Schematische Darstellung der hochdruckseitigen (rot) und niederdruckseitigen (blau) Abgasrückführung an einem Motorenkonzept mit NO _x -Speicherkatalysator	8
Abbildung 2.3:	Komponenten eines NO _x -Speicherkatalysatorsystems am 2,0l TDI Motor im VW Jetta	12
Abbildung 2.4:	Relevante Möglichkeiten zur Ammoniakfreisetzung.....	19
Abbildung 2.5:	Schema eines SCR-Systems mit wässriger Harnstofflösung als Reduktionsmittelträger.....	22
Abbildung 2.6:	SCR-System mit wässriger Harnstofflösung als Reduktionsmittelträger am Fahrzeugbeispiel des Volkswagen BlueTDI Passat	24
Abbildung 2.7:	Phasendiagramm einer wässrigen Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffanteil – Darstellung des Kristallisationsverhaltens bei Verschiebung des Mischungsverhältnisses.....	27
Abbildung 2.8:	Aufzeichnung der Harnstoffzersetzung als Abnahme der Gesamtmasse mittels thermogravimetrischer Analyse und der Bildung von Folgeprodukten mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie nach Schaber et al. (1999).....	30
Abbildung 2.9:	Schematische Darstellung der Zersetzungsmechanismen wässriger Harnstofflösung und Bildung möglicher Harnstofffolgeprodukte.....	35
Abbildung 4.1:	Statistische Auswertung (Chargenanalyse) der Harnstoff-, Ammoniak- und Biuretgehalte nach Daten von SKW (2008)	38
Abbildung 4.2:	Schematische Systembeschreibung des Reduktionsmittelbehälters.....	40
Abbildung 4.3:	Weltweite maximale Monatsdurchschnittstemperaturen in den jeweiligen Sommermonaten der Welthalbkuugel	41
Abbildung 4.4:	Koordinatensystem zur Beschreibung von Fahrzeugbewegungen und Übertragung auf den Reduktionsmitteltank.....	45

Abbildung 4.5:	Dampfdruckkurven von Wasser [Lindner 2006] und wässriger Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffanteil [BASF 2006b].....	46
Abbildung 4.6:	Reaktionsschema einer basischen Hydrolyse mit Hydroxid-Ionen als Katalysator.....	49
Abbildung 4.7:	Relevante Phänomene des Wandkontakts von Tropfen und der Wandfilmbildung	50
Abbildung 5.1:	Komponenten des Reduktionsmittelbehälterkonzepts	52
Abbildung 5.2:	Schematisches Modell einer Entgasungstablette.....	53
Abbildung 5.3:	Druckabbauverhalten im Behälter	55
Abbildung 5.4:	Versuchsfahrt im Heißland – Darstellung von Temperaturverläufen verschiedener Messstellen am Reduktionsmittelbehälter bei gleichzeitiger Betrachtung des Geschwindigkeitsprofils und der Abgastemperatur	58
Abbildung 5.5:	Fahrzeugversuch im Heißland – Hochlastbetrieb des Fahrzeugs bei gleichzeitiger Regeneration des Dieselpartikelfilters und anschließendem Fahrzeugstillstand im Leerlauf – Darstellung von Temperaturverläufen verschiedener Messstellen am Reduktionsmittelbehälter, der Abgastemperatur und des Geschwindigkeits-/Motordrehzahlprofils.....	59
Abbildung 5.6:	Heißland-Dauerlaufversuch im Wintermonat – Darstellung des Temperaturverlaufs der Reduktionsmitteltemperatur und Umgebungstemperatur samt Fahrprofil.....	60
Abbildung 5.7:	Darstellung des Harnstoffgehalts über der Versuchsdauer $t=672$ h unter konstanter thermischer Einwirkung verschiedener Temperaturen am System Probenbehälter.....	63
Abbildung 5.8:	Darstellung der relativen Massen nach einer Belastungsdauer $T=672$ h mit verschiedenen Temperaturen am System Probenbehälter.....	64
Abbildung 5.9:	Ammoniak- und Biuretgehalt über der Versuchsdauer $t=672$ h unter konstanter thermischer Einwirkung verschiedener Temperaturen am System Probenbehälter	65
Abbildung 5.10:	Vereinfachtes Reaktionsschema der Harnstoffzersetzung in Wasser.....	66

Abbildung 5.11:	Arrhenius-Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ für die Bildungsreaktionen von Ammoniak und Biuret bei thermischer Belastung wässriger Harnstofflösung am System Probenbehälter	67
Abbildung 5.12:	Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit k gegen die Temperatur T zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit am System Probenbehälter.....	69
Abbildung 5.13:	Darstellung des Harnstoffgehalts über der Versuchsdauer $t=672$ h unter konstanter thermischer Einwirkung verschiedener Temperaturen am Tanksystem.....	70
Abbildung 5.14:	Ammoniak- und Biuretgehalt über der Versuchsdauer $t=672$ h unter konstanter thermischer Einwirkung verschiedener Temperaturen am Tanksystem	71
Abbildung 5.15:	Prüfzyklus mit der Klimaschranktemperatur als Simulation der Reduktionsmitteltemperatur über der Tageszeit	73
Abbildung 5.16:	Darstellung des Ammoniakgehalts in Abhängigkeit der beaufschlagten Prüfzyklen für Reduktionsmittelqualitäten mit verschiedenen Alterungszuständen	74
Abbildung 5.17:	Darstellung des Ammoniakgehalts für verschiedene Entlüftungsquerschnitte über einer Versuchsdauer von 672 h bei dauerhafter thermischer Belastung von 70°C	75
Abbildung 5.18:	Verhalten der Ammoniakabsorption in Abhängigkeit des Entgasungsvolumenstroms infolge verschiedener Entgasungsquerschnitte bei 70°C mit 100 mbar Überdruck.....	76
Abbildung 5.19:	Beschleunigungsverhalten im Versuchszyklus als relative Häufigkeit	77
Abbildung 5.20:	Veränderung des Ammoniakgehalts nach dynamischer Belastung für verschiedene Alterungsstufen des Reduktionsmittels.....	78
Abbildung 5.21:	Verhalten des Reduktionsmittels im Auslagerungsversuch über einen Zeitraum von zwei Jahren – Darstellung des Harnstoff- Ammoniak-, Biuretgehalts und der Umgebungstemperatur über der Versuchsdauer	81

Abbildung 5.22:	Verschiebung des Kristallisationspunkts und Harnstoffgehalts einer wässrigen Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffmassenanteil im Ausgangspunkt – Auftragung über alterungsproportionalem Ammoniakgehalt – Gültigkeit für Alterung im Fahrzeugtanksystem.....	88
Abbildung 5.23:	Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit einer wässrigen Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffmassenanteil im Ausgangspunkt infolge Alterung – Auftragung über alterungsproportionalem Ammoniakgehalt – Gültigkeit für Alterung im offenen Tanksystem.....	89
Abbildung 5.24:	Verhalten von Dichte, dynamischer Viskosität und Oberflächenspannung bei Alterung von wässriger Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffmassenanteil über der Abnahme des Wassergehalts als Alterungsindikator – Gültigkeit für Alterung im offenen Tanksystem.....	91
Abbildung 5.25:	Verlauf des amerikanischen Fahrzyklus FTP 75 und des neuen europäischen Fahrzyklus	93
Abbildung 5.26:	SCR-Abgasanlage mit einem Katalysatorvolumen $V=2,5 \text{ dm}^3$ als Basisauslegung und Position der Abgasentnahmesonden zur SESAM-Analyse.....	96
Abbildung 5.27:	Relevante Kenngrößen zur Freigabe der Reduktionsmitteldosierung über der Versuchszeit im NEFZ – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand.....	97
Abbildung 5.28:	Mittlere Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemissionen als Summenwert mit $n=6$ Messungen Referenzqualität 1 und $n=9$ Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Aufteilung der Gesamtsumme in gewichtete Anteile Stadt (Phase 1) und Außerorts (Phase 2) im NEFZ – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik CVS.....	99
Abbildung 5.29:	Relative kumulative Darstellung der mittleren Stickoxidemissionen über der Zeit im neuen europäischen Fahrzyklus aus $n=6$ Messungen Referenzqualität 1 und $n=9$ Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Abgasteilstromentnahme vor und nach dem SCR-Katalysator – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM	100

Abbildung 5.30:	Ermittelte Daten zur mittleren NO _x -Konvertierung aus n=6 Messungen Referenzqualität 1 und n=9 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Aufteilung der Gesamtsumme in die gewichteten Anteile Stadt (Phase 1) und Außerorts (Phase 2) im NEFZ – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM.....	102
Abbildung 5.31:	Verhalten der mittleren Distickstoffmonoxidemissionen vor und nach SCR-Katalysator während der zweiten Phase des NEFZ aus n=6 Messungen Referenzqualität 1 und n=9 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM	103
Abbildung 5.32:	Ammoniakemissionen nach SCR-Katalysator in der zweiten Phase des NEFZ mit n=6 Messungen Referenzqualität 1 und n=9 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM	104
Abbildung 5.33:	Schematische Darstellung der Abgasentnahmevorrichtung zur Ermittlung der Ammoniakkonzentration über dem Querschnitt nach SCR-Katalysator mittels Diodenlaser-Spektroskopie [Sarow 2007]	106
Abbildung 5.34:	Ammoniakkonzentrationsverteilung nach dem SCR-Katalysator über dem Katalysatorquerschnitt – Messung in den Stationärpunkten 1–3 mit der Reduktionsmittelqualität 1 und 3 – Messtechnik Diodenlaser-Spektrometer	108
Abbildung 5.35:	Mittlere Ammoniakemission am Austritt zur Umwelt in der zweiten Phase des NEFZ mit n=4 Messungen Referenzqualität 1 und n=4 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM.....	110
Abbildung 5.36:	Modifizierte SCR-Abgasanlage mit Katalysatorteilung in Reihenanordnung – Katalysatorgesamtvolumen von V=3,75 dm ³ und Position der Abgasentnahmesonden zur SESAM-Analyse	111

Abbildung 5.37:	Ammoniakkonzentrationsverteilung nach dem SCR-Katalysator über dem Katalysatorquerschnitt – Vergleich zwischen Abgasanlage mit einem Katalysator und der geteilten Katalysatoranordnung – Messtechnik Diodenlaser-Spektrometer	112
Abbildung 5.38:	Relevante Kenngrößen zur Reduktionsmitteldosierung über der Versuchszeit im NEFZ – Manuelle Aktivierung der Dosierung bei 490 Sekunden – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand	113
Abbildung 5.39:	Mittlere Stickoxidemissionen über der Zeit im NEFZ aus n=9 Messungen Referenzqualität 1 und n=9 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Abgasteilstromentnahme vor und nach SCR-Katalysator – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM.....	114
Abbildung 5.40:	Ermittelte Daten zur mittleren NO _x -Konvertierung aus n=9 Messungen Referenzqualität 1 und n=9 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Aufteilung der Gesamtsumme in die gewichteten Anteile Stadt (Phase 1) und Außerorts (Phase 2) – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM.....	115
Abbildung 5.41:	Mittlere Distickstoffmonoxidemissionen vor und nach SCR-Katalysator im NEFZ aus n=9 Messungen Referenzqualität 1 und n=9 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM	116
Abbildung 5.42:	Ermittelte Daten zur mittleren NO _x -Konvertierung aus n=4 Messungen Referenzqualität 1 und n=4 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Katalysator mit Ammoniakbeladung vor Versuchsbeginn – Aufteilung der Gesamtsumme in die gewichteten Anteile Stadt (Phase 1) und Außerorts (Phase 2) im NEFZ – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM.....	118
Abbildung 5.43:	Ermittelte Daten zur mittleren NO _x -Konvertierung aus n=4 Messungen Referenzqualität 1 und n=4 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Aufteilung der Gesamtsumme in die gewichteten Anteile Kaltphase 1, Stabilisierungsphase 2 und Warmphase 3 – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM.....	120

Abbildung 5.44:	Veranschaulichung der Untersuchungsmethodik und Datenberechnung beispielhaft am Betriebspunkt mit den Kenndaten: $n=2000$ 1/min, $M=200$ Nm, $\alpha_{\text{Red}}=0,75$, $TV_{\text{Red}}=5,8$ %.....	123
Abbildung 5.45:	Verhalten der Stickoxid-, Ammoniak- und Distickstoffmonoxidemissionen in verschiedenen Betriebspunkten in Abhängigkeit des Dosierverhältnisses für die gealterte Reduktionsmittelqualität 4 und die Referenzqualität 1	126
Abbildung 5.46:	Auftragung der NH_3 -Dosier(20)-Zahlen der Reduktionsmittelqualitäten 1 und 4 für die stationären Untersuchungspunkte	128
Abbildung 5.47:	Ablagerungsschwerpunkte in der SCR-Abgasanlage	133
Abbildung 5.48:	Fortschreitende Ablagerungsbildung mit der Flanschverbindung als Ausgangspunkt – Endoskopische Darstellung der Eindosierstelle samt Anbindung des Dosierventils in der Abgasanlage – Fahrzeugdauerlauf mit Entwicklungsstand	134
Abbildung 5.49:	Hypothesen zur Ablagerungsbildung im Bereich der Eindosierstelle.....	136
Abbildung 5.50:	Typische Ablagerungszusammensetzung aus dem Eindosierbereich bei Fahrzeugbetrieb im Schwachlastdauerlauf – Fahrzeuge mit Entwicklungsstand – LC-MS Analyse	137
Abbildung 5.51:	Thermogravimetrische Analyse der Ablagerungssubstanzen – Daten nach ADA (2009)	138
Abbildung 5.52:	Zersetzungsverhalten von typischen Ablagerungen aus dem Bereich der Eindosierstelle bei Fahrzeugbetrieb im Schwachlastdauerlauf – Fahrzeuge mit Entwicklungsstand – Darstellung der thermischen Zersetzungsbereiche – Thermogravimetrische Analyse.....	139
Abbildung 5.53:	Relevante Kenndaten des Basiszyklus zur Ablagerungsbildung	142
Abbildung 5.54:	Kenndaten des gesamten Ablagerungszyklus	143

Abbildung 5.55:	Exemplarische Darstellung einer visuellen Bewertung der Radiusverringerng und Ablagerungsbedeckung des Hohlzylinders der Eindosierstelle	144
Abbildung 5.56:	Schematisches Modell zur Wandfilmbildung und Darstellung der Einflussgrößen	147
Abbildung 5.57:	Einfluss der Wandtemperatur auf die Ablagerungsbildung in der Eindosierstelle – Darstellung der optischen Bewertung und Abhängigkeit der Ablagerungszahl von der mittleren Wandtemperatur für einen Bereich von 50–100 °C im Ablagerungszyklus	149
Abbildung 5.58:	Einfluss der Einspritzfrequenz auf die Ablagerungsbildung in der Eindosierstelle – Darstellung der optischen Bewertung und Abhängigkeit der Ablagerungszahl von der Einspritzfrequenz für einen Untersuchungsbereich von 2–8 Hz im Ablagerungszyklus	151
Abbildung 5.59:	Einfluss des Einspritzdrucks auf die Ablagerungsbildung in der Eindosierstelle – Darstellung der optischen Bewertung und Abhängigkeit der Ablagerungszahl vom Einspritzdruck für einen Untersuchungsbereich von 3000–7000 mbar im Ablagerungszyklus	153
Abbildung 5.60:	Einfluss des Einspritzwinkels und der Tropfengröße auf die Ablagerungsbildung in der Eindosierstelle – Darstellung der optischen Bewertung und Abhängigkeit der Ablagerungszahl von 10° und 16° Einspritzwinkeln sowie Tropfengrößen in einem Größenbereich von 114–192 µm im Ablagerungszyklus	155
Abbildung 5.61:	Einfluss der Oberflächenspannung auf die Ablagerungsbildung in der Eindosierstelle – Darstellung der optischen Bewertung und der Abhängigkeit der Ablagerungszahl von der Oberflächenspannung für einen Bereich von 32,6–71,3 mN/m im Ablagerungszyklus	157
Abbildung 5.62:	Einfluss der Reduktionsmittelalterung auf die Ablagerungsbildung in der Eindosierstelle – Darstellung der optischen Bewertung und der Abhängigkeit der Ablagerungszahl von der Ohnesorge-Zahl als Indikator der Reduktionsmittelalterung im Ablagerungszyklus	160

Abbildung A.1:	Entgasungsvolumenströme in Abhängigkeit des Differenzdrucks für Entgasungsdeckel mit unterschiedlichen Entlüftungsquerschnitten – Darstellung der Volumenströme für den Differenzdruck von 100 mbar als Auslegungskennwert zum Druckausgleich.....	193
Abbildung A.2:	Sechs-Achsen-Prüfstand zur Abbildung fahrdynamischer Zustände	193
Abbildung A.3:	pH-Wert-Abhängigkeit des Gleichgewichts zwischen Ammoniak und Ammoniumionen nach Schleicher (2009).....	194
Abbildung A.4:	Ermittlung der Kennlinie des verwendeten Dosierventils bei 4 Hz Frequenz	198
Abbildung A.5:	Bewertungsmaßstab der relativen maximalen Radiusverringerng durch Ablagerungsbildung	199
Abbildung A.6:	Bewertungsmaßstab der Ablagerungsbildung auf der Innenfläche des Hohlzylinders Dosierstelle.....	200

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Wechselwirkungen und Bewertung von Stickoxidminderungsmaßnahmen	15
Tabelle 2.2:	Qualitätsmerkmale und Prüfverfahren nach [DIN 2005a] und [DIN 2005b].....	26
Tabelle 2.3:	Eigenschaften wässriger Harnstofflösung mit Harnstoffanteil von 32,5 % [BASF 2006b].....	28
Tabelle 5.1:	Abschätzung einer maximalen thermischen Belastung pro Jahr im Heißlandgebiet	62
Tabelle 5.2:	Einzelwerte des Quotienten b_{Real_T} und arithmetischer Mittelwert b_{Real}	72
Tabelle 5.3:	Nomenklatur und Zusammensetzung der verwendeten Reduktionsmittelqualitäten	74
Tabelle 5.4:	Nomenklatur und Zusammensetzung der verwendeten Reduktionsmittelqualitäten	78
Tabelle 5.5:	Gespeicherte Ammoniakmasse der Referenzlösung 1 und der gealterten Reduktionsmittelqualität 4 pro Liter Reduktionsmittel	86
Tabelle 5.6:	Daten der motorischen Betriebspunkte zur Gleichverteilungsmessung	107
Tabelle 5.7:	Relevante Daten der stationären Untersuchungspunkte.....	124
Tabelle 5.8:	Ermittelte Abgas- und Wandtemperaturen eines typischen Versuchsfahrzeugs mit Entwicklungsstand.....	141
Tabelle 5.9:	Einflussgrößen auf die Prozesse der Wandfilm- und Ablagerungsbildung	146
Tabelle A.1:	Statistische Auswertung der Analysedaten nach SKW (2008) zur Reduktionsmittelqualität im Auslieferungszustand	189
Tabelle A.2:	Zusammenstellung maximaler Temperaturen weltweit ausgewählter Regionen nach Daten von Wetter.com AG (2008).....	190
Tabelle A.3:	Darstellung der Berechnungsgrößen zur Ammoniakmasse	196

Abkürzungsverzeichnis

Verzeichnis der physikalischen lateinischen Formelzeichen

A_{Etg}	-	Fläche der Behälterentgasung	[mm ²]
b_{Druck}	-	Druckeinflussfaktor bei Alterung	[-]
b_{dyn}	-	Dynamikeinflussfaktor bei Alterung	[-]
$b_{\text{dyn_Alterung}}$	-	Alterung durch Dynamik als Ammoniak eintrag	[-]
$b_{\text{dyn_Austrag}}$	-	Ammoniak austrag durch Dynamik	[-]
$b_{\text{e, Red}}$	-	Reduktionsmittelverbrauch	[l/1000 km]
$b_{\text{Hydrolyse}}$	-	Hydrolyseeinflussfaktor bei Alterung	[-]
b_{Real}	-	Ausgleichsfaktor für Alterung im Realsystem	[-]
$b_{\text{Real_T}}$	-	Ausgleichsfaktor für Alterung im Realsystem bei bestimmter Temperatur T	[-]
c_{Etg}	-	Gasgeschwindigkeit Behälterentgasung	[m/s]
C	-	Konzentration	[%]
$C_{\text{p, Red}}$	-	Spezifische Heizkapazität Reduktionsmittel	[J/(g·K)]
$C_{\text{p, Wand}}$	-	Wärmekapazität Wand	[J/(g·K)]
d_{Etg}	-	Durchmesser Behälterentgasung	[mm]
D_{Tropfen}	-	Tropfendurchmesser	[mm]
E_A	-	Aktivierungsenergie	[kJ/mol]
f_{Dosier}	-	Dosierfrequenz	[Hz]
G_{Etg}	-	Steigung der Entgasungskennlinie	[m ³ /(Pa·s)]
k	-	Reaktionsgeschwindigkeit	[%/h]
$k_{\text{Labor_T}}$	-	Reaktionsgeschwindigkeit für Alterung im Laborsystem bei bestimmter Temperatur T	[%/h]
$k_{\text{Real_T}}$	-	Reaktionsgeschwindigkeit für Alterung im Realsystem bei bestimmter Temperatur T	[%/h]
K	-	Konvertierungsrate der Stickoxide	[-]
K_{Diff}	-	Differenz der Konvertierungsraten in einem bestimmtem System	[%]
ΔK	-	Relative Änderung der Konvertierungsraten	[%]
l_{Etg}	-	Länge der Behälterentgasung	[mm]
\dot{m}_{AGR}	-	Abgasrückführmassenstrom	[kg/h]
\dot{m}_{Luft}	-	Luftmassenstrom	[kg/h]
\dot{m}_{NOx}	-	Stickoxidmassenstrom	[kg/h]
\dot{m}_{Red}	-	Reduktionsmittelmassenstrom	[kg/h]
m	-	Masse	[kg]
M	-	Molare Masse	[g/mol]
n	-	Stoffmenge	[mol]

Oh	-	Ohnesorge-Zahl	[-]
p	-	Druck	[Pa]
p_{amb}	-	Umgebungsdruck	[Pa]
p_{Dosier}	-	Dosierdruck	[Pa]
p_{Gas}	-	Gasdruck über Reduktionsmittel im Tank	[Pa]
p_m	-	Mittlerer Reduktionsmittelbehälterdruck	[Pa]
p_{Red}	-	Reduktionsmitteldruck	[Pa]
$p_{Red, Dampf}$	-	Dampfdruck Reduktionsmittel	[Pa]
R_a	-	Rauigkeit	[μm]
Re	-	Reynolds-Zahl	[-]
R_{Etg}	-	Durchflusswiderstand Behälterentgasung	[$(\text{Pa}\cdot\text{s})/\text{m}^3$]
R_m	-	Gaskonstante	[$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$]
RG	-	Raumgeschwindigkeit	[1/h]
T	-	Temperatur	[$^{\circ}\text{C}$]
T_{amb}	-	Umgebungstemperatur	[$^{\circ}\text{C}$]
T_{Gas}	-	Gastemperatur im Tank	[$^{\circ}\text{C}$]
$T_{Ksp, Red}$	-	Kristallisationspunkt Reduktionsmittel	[$^{\circ}\text{C}$]
$T_{Sdp, Red}$	-	Siedepunkt Reduktionsmittel	[$^{\circ}\text{C}$]
t	-	Zeit	[s]
t_p	-	Druckausgleichszeit	[s]
T_{Red}	-	Reduktionsmitteltemperatur	[$^{\circ}\text{C}$]
T_{Wand}	-	Wandtemperatur	[$^{\circ}\text{C}$]
TV_{Red}	-	Dosierventilansteuerung	[%]
$u_{Tropfen}$	-	Tropfengeschwindigkeit	[m/s]
V_{Abgas}	-	Abgasvolumenstrom	[m^3/h]
V_{Etg}	-	Volumenstrom der Behälterentgasung	[m^3/h]
V_{Gas}	-	Gasvolumen über Reduktionsmittel im Tank	[m^3]
V_{Red_RL}	-	Rücklaufvolumenstrom Reduktionsmitteltank	[m^3/h]
V_{Red_VL}	-	Vorlaufvolumenstrom Reduktionsmitteltank	[m^3/h]
V	-	Volumen	[m^3]
$V_{Katalysator}$	-	Katalysatorvolumen	[dm^3]
We	-	Weber-Zahl	[-]
X_{Red}	-	Molmengenfaktor aus Harnstoff/Ammoniak	[-]
X_{AGR}	-	Abgasrückführrate	[-]
y_{Red}	-	Konzentrationsfaktor aus Harnstoffanteil	[-]

Verzeichnis der physikalisch griechischen Formelzeichen

α_{20}	-	NH ₃ -Dosier(20)-Zahl	[-]
α_{Red}	-	Dosierverhältnis	[-]
β_{Dosier}	-	Dosierwinkel	[°]
λ	-	Alterungsindex Reduktionsmittel	[%/h]
λ_{L}	-	Laboralterungsindex Reduktionsmittel	[%/h]
λ_{Red}	-	Wärmeleitfähigkeit Reduktionsmittel	[W/(m·K)]
λ_{Wand}	-	Wärmeleitfähigkeit Wand	[W/(m·K)]
σ	-	Elektrische Leitfähigkeit	[mS/cm]
σ_{Red}	-	Oberflächenspannung Reduktionsmittel	[mN/m]
σ_{spez}	-	Spez. Materialkonstante Behälterentgasung	[m ² /(Pa·s)]
ρ	-	Dichte	[kg/m ³]
ρ_{Etg}	-	Materialkonstante Behälterentgasung	[(Pa·s)/m ²]
ρ_{Red}	-	Dichte Reduktionsmittel	[kg/m ³]
ρ_{Wand}	-	Wanddichte	[kg/m ³]
μ_{Red}	-	Dynamische Viskosität Reduktionsmittel	[mPa·s]

Verzeichnis der chemischen Formelzeichen

BaCO_3	-	Bariumcarbonat
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	-	Bariumnitrat
$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$	-	Ammelid
$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$	-	Ammelin
$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	-	Melemin
CO	-	Kohlenmonoxid
CO_2	-	Kohlendioxid
H_2CO_3	-	Kohlensäure
H_2NCN	-	Cyanamid
H_2NCONH_2	-	Harnstoff
$\text{H}_2\text{NCONHCONH}_2$	-	Biuret
H_2O	-	Wasser
HC	-	Kohlenwasserstoffe
HCOOH	-	Ameisensäure
HCOONH_4	-	Ammoniumformiat
HNCO	-	Isocyansäure
$(\text{HNCO})_3$	-	Cyanursäure
$(\text{HNCO})_n$	-	Cyamelid
HNO_3	-	Salpetersäure
N_2	-	Stickstoff
N_2O	-	Distickstoffmonoxid
$(\text{NH}_2)_2(\text{CO})_3(\text{NH})_2$	-	Triuret
$\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$	-	Ammoniumcarbamat
NH_3	-	Ammoniak
$\text{NH}_4^{(+)}$	-	Ammonium-Ion
NH_4NO_2	-	Ammoniumnitrit
NH_4NO_3	-	Ammoniumnitrat
NO	-	Stickstoffmonoxid
NO_2	-	Stickstoffdioxid
NO_x	-	Stickoxide
O	-	Atomarer Sauerstoff
O_2	-	Sauerstoff
O_3	-	Ozon
$\text{OCN}^{(-)}$	-	Cyanat-Ion
$\text{OH}^{(-)}$	-	Hydroxid-Ion

Verzeichnis der Abkürzungen

AGR	-	Abgasrückführung
ATL	-	Abgasturbolader
BUA	-	Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe
CAS	-	Chemical Abstracts Service
CLD	-	Chemilumineszenz-Detektor
CR	-	Common Rail
CVS	-	Constant Volume Sampling
DioLa	-	Diodenlaser-Spektroskopie
DOC	-	Dieseloxydationskatalysator
DPF	-	Dieselpartikelfilter
DPF-Reg.	-	Regeneration des Dieselpartikelfilters
EKAS	-	Einlasskanalabschaltung
FID	-	Flammenionisationsdetektor
FTIR	-	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
FTP	-	Federal Test Procedure
GD-Kat	-	Gesteuerter Dieselmkatalysator
HD-AGR	-	Hochdruckabgasrückführung
HFM	-	Heißfilm-Luftmassenmesser
HPLC	-	High Performance Liquid Chromatography
HWL	-	Harnstoff-Wasser-Lösung
ICP-OES	-	Inductively Coupled Plasma-Optischen Emissionsspektrometer
IR	-	Infrarot-Spektroskopie
LC-MS	-	Liquid chromatography-mass spectrometry
LLVL	-	Ladeluftverteilerrohr
MAK	-	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MPV	-	Multi-Purpose-Vehicle
ND-AGR	-	Niederdruckabgasrückführung
NDIR	-	Nichtdispersiver-Infrarot-Detektor
NEFZ	-	Neuer Europäischer Fahrzyklus
NSC	-	NO _x -Storage-Catalyst
NSCR	-	Nicht selektive katalytische Reduktion
OT	-	Oberer Totpunkt
PE	-	Polyethylen
PE-HD	-	Polyethylen-High Density
SCR	-	Selektive katalytische Reduktion
SESAM	-	System for Emission Sampling and Measurement
SLS	-	Spritzlochscheibe
SMD	-	Sauter Mean Diameter

SOF	-	Soluble Organic Fraction
TGA	-	Thermal Gravimetric Analysis
UT	-	Unterer Totpunkt
VDA	-	Verband der Automobilindustrie
VTG	-	Variable Turbinengeometrie

1 Einleitung und Problemstellung

Das Streben nach individueller Mobilität gehört weltweit zu den elementaren menschlichen Bedürfnissen. Der Personenkraftwagen hat sich als Fortbewegungsmittel mit hohem Stellenwert durchgesetzt, was sich insbesondere bei der Erschließung so genannter neuer Märkte in den letzten Jahren gezeigt hat. Die automobile Elektrifizierung schreitet voran, allerdings in langsamerer Geschwindigkeit als vor wenigen Jahren erwartet. Der Verbrennungsmotor, angetrieben durch fossile oder nachwachsende Rohstoffe, wird daher in den nächsten zwei bis drei Jahrzehnten weiterhin den größten Anteil der vorhandenen Antriebssysteme darstellen. Daraus ergeben sich zwangsläufig Konflikte mit der Schonung von Ressourcen und dem Schutz der Umwelt.

Die emittierten Schadstoffe eines Verbrennungsmotors führen zur Umweltschädigung und Gesundheitsbeeinträchtigung, was der Schadstoffminderung eine außerordentliche Bedeutung verleiht. Eine kurze Zusammenfassung über die für diese Arbeit relevanten Schadstoffe wird in Kapitel 2.1 gegeben. Die Begrenzung von Schadstoffen ist in den letzten Jahrzehnten stetig fortgeschritten. Fahrzeuge mit aktuellem Stand der Technik verfügen neben einer Vielzahl von motorischen Maßnahmen ebenfalls über Systeme zur Abgasnachbehandlung. Den motorischen Maßnahmen sind Grenzen gesetzt, da durch gezielte Senkung eines Schadstoffs oftmals ein anderer ansteigt. Der Einsatz von Abgasnachbehandlungssystemen, die motorisch autark arbeiten, erhöht grundsätzlich die Freiheitsgrade der motorischen Schadstoffminderung. Die Einführung der Dieselpartikelfiltertechnologie bei dieselmotorischer Verbrennung ermöglicht beispielsweise eine motorische Optimierung der Stickoxidemissionen, da die angestiegenen Partikelemissionen über einen Filter abgeschieden werden. Die innermotorische Absenkung der Stickoxidemissionen ist mit Verbrauchsnachteilen verbunden. Ein zusätzliches Abgasnachbehandlungssystem zur Minderung von Stickoxidemissionen gestattet aufgrund autarker Arbeitsweise eine Optimierung des Kraftstoffverbrauchs und damit eine Senkung der Kohlendioxidemissionen. Ein Überblick der relevanten inner- und außermotorischen Maßnahmen zur Stickoxidminderung wird in Kapitel 2.2 erteilt.

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) mit Ammoniak als Reduktionsmittel gehört aktuell zu den bedeutsamen Abgasnachbehandlungssystemen der Stickoxidminderung und ist aus der Entstickung stationärer Großfeuerungsanlagen abgeleitet. Die Mitführung von Ammoniak bei dynamischer Anwendung im automobilen Bereich ist aufgrund des hohen Gefahrenpotentials nicht möglich, also werden vorwiegend Reduktionsmittelträgerstoffe verwendet. SCR-Systeme mit wässriger Harnstofflösung als Reduktionsmittelträger sind aus dem Bereich der Nutzfahrzeuge bereits bekannt. Die notwendigen Grundlagen zur selektiven katalytischen Reduktion sowie zur Ammoniakbereitstellung werden in Kapitel 2.3 geschaffen. Ebenso wird ein typisches SCR-System im Personenkraftwagen zum besseren Verständnis der weiteren Ausführungen vorgestellt.

Die technischen Herausforderungen beim Einsatz wässriger Harnstofflösung mit einem Harnstoffgehalt von 32,5 %, dessen Eigenschaften in Kapitel 2.4 vorgestellt werden, liegen in einem hohen Gefrierpunkt, der begrenzten Alterungsstabilität und der Neigung zur Ablagerungsbildung in der Abgasanlage. Die Anforderungen an ein SCR-System für Nutzfahrzeuge und Personenkraftwagen sind sehr unterschiedlich, was dazu führt, dass dieses System nicht ohne weiteres auf Personenkraftwagen übertragen werden kann.

Das Betankungsintervall ist aufgrund der hohen Fahrleistungen von Nutzfahrzeugen im Vergleich zu Personenkraftwagen sehr hoch, so dass keine signifikante Alterung des Reduktionsmittels auftritt. Nach heutigem Stand der Technik wird der Reduktionsmittel-tank bei Personenkraftwagen so ausgelegt, dass die Menge über die Dauer eines Serviceintervalls ausreicht. Die wässrige Harnstofflösung wird in diesem Betriebszeitraum, der bis zu zwei Jahre andauern kann, verschiedenen Fahrzeug- und Umwelteinflüssen ausgesetzt, was zu einer Verschiebung der Reduktionsmittelqualität führen kann. Dazu ist weder das Ausmaß dieser stofflichen Veränderung bekannt noch sind die Auswirkungen der veränderten Stoffeigenschaften auf das Emissions- und Umweltverhalten ausreichend erforscht. In dieser Arbeit soll einen Beitrag zur Aufklärung des Alterungsverhaltens wässriger Harnstofflösung unter realen Bedingungen im Personenkraftwagen geleistet werden.

Die Dosierung von wässriger Harnstofflösung in der Abgasanlage kann infolge unzureichender Aufbereitung und unvollständiger Harnstoffzersetzung zur Bildung von Harnstoffablagerungen führen. Eine ausführliche Zusammenfassung zum Zersetzungs- und Polymerisationsverhalten von Harnstoff wird in Kapitel 2.5 gegeben. Die Ablagerungsmechanismen bei realer instationärer Anwendung in der Automobilität sind nur unzureichend aufgeklärt. Die Dosiereinrichtungen und Gemischaufbereitungssysteme unterscheiden sich bei Personenkraftwagen grundsätzlich von den bekannten Nutzfahrzeugsystemen. Während den Nutzfahrzeugen Druckluft zur Verfügung steht, die bei der Reduktionsmitteldosierung unterstützend eingesetzt wird, erfolgt der Energieeintrag bei Personenkraftwagen ausschließlich über den Förderdruck des Fluids. Gleichzeitig wirken sich die kleineren Abgasrohrquerschnitte und die bauraumbedingten kurzen Mischstrecken bei Personenkraftwagen nachteilig auf das Verdampfungsverhalten in der Gasphase aus. Die Betriebsweise von Personenkraftwagen ist durch eine starke Dynamik gekennzeichnet, während Nutzfahrzeuge mit hohen Anteilen quasi-stationären Verhaltens betrieben werden. Personenkraftwagen werden dagegen häufiger in ungünstigen kalten Bereichen wie Stadtfahrten betrieben, was zu Nachteilen bei der Reduktionsmittelaufbereitung in der Gasphase führen kann. Insgesamt ergeben sich bei Personenkraftwagen weniger Freiheitsgrade hinsichtlich der Gestaltung von Dosierung und Gemischaufbereitung, was sich nachteilig auf das Ablagerungsverhalten auswirken kann. Diese Arbeit soll einen Beitrag zur Aufklärung des Ablagerungsverhaltens bei Dosierung wässriger Harnstofflösung in Abgasanlagen von Personenkraftwagen leisten.

2 Stand des Wissens

In den folgenden Kapiteln werden die für diese Arbeit relevanten Abgasemissionen beschrieben und Maßnahmen zur Minderung von Stickoxidemissionen erläutert. Das Abgasnachbehandlungssystem, welches bei der Erstellung dieser Arbeit Anwendung findet, wird ebenso dargestellt, wie die Eigenschaften der wässrigen Harnstofflösung als Reduktionsmittelträger in diesem System. Abschließend werden die Reaktionsmechanismen und Folgeprodukte der thermischen Harnstoffzersetzung betrachtet.

2.1 Umweltschädigung durch Abgaskomponenten

Bei vollständiger und idealer Verbrennung reinen Kraftstoffs entstehen Wasser (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2) als Verbrennungsprodukte. Neben diesen Hauptbestandteilen können aufgrund vieler konkurrierender Einzelreaktionen auch unerwünschte Nebenprodukte als Gleichgewichtskonzentrationen auftreten, wie teilverbranntes Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Partikel (PM) und Stickoxid (NO_x). Neben diesen Schadstoffen werden nachfolgend ebenso die Treibhausgase Kohlendioxid (CO_2) und Distickstoffmonoxid (N_2O) betrachtet. Das Verhalten von Ammoniak (NH_3) und Isocyanäure ($HNCO$), die als Schadstoffe dieser vorgestellten Abgasnachbehandlungstechnologie entstehen können, wird dargestellt.

2.1.1 Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Partikel

Die dieselmotorische Verbrennung wird generell mit einem Luftüberschuss betrieben. Die Bildung von Kraftstofftröpfchen oder eine unzureichende Gemischaufbereitung kann zu einem lokalen Luftmangel führen, so dass die Verbrennung unvollständig verläuft.

Kohlenmonoxid ist ein geruchloses, farbloses und toxisches Gas, welches sich im Vergleich zum Sauerstoff 200 bis 300mal stärker an das Hämoglobin im Blut bindet [Joos 2006] und damit zur Vergiftung des Körpers führt. Bei einer Dosis von 2000 ppm in der Atemluft tritt nach etwa drei Stunden der Tod ein [Gruden 2008].

Kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen sind in großer Vielfalt in den Verbrennungsprodukten enthalten und werden unter dem Begriff Kohlenwasserstoffe zusammengefasst. Die aliphatischen Verbindungen, wie Alkane, Alkene und Alkine, sind nahezu geruchlos, während die ringförmigen Aromaten, wie Benzol oder polyzyklische Aromaten, geruchlich wahrnehmbar sind. Unter Dauereinwirkung können Kohlenwasserstoffe Krebs erregend wirken [Bosch 2003].

Die Partikel sind ein Überbegriff für alle festen und flüssigen Teilchen, die von einem Gasstrom getragen werden. Partikel, die aus dieselmotorischer Verbrennung hervorgehen, sind neben Rußpartikeln ebenfalls Tröpfchen aus Kohlenwasserstoffen oder Säuren, Aschepartikeln und Metallabrieb. Die Vielfalt von Partikeln, gekennzeichnet durch

Form, Größe und Zusammensetzung, erschwert eine einheitliche Begriffsbildung [Bechmann et al. 2002]. Zu den Reaktionsmechanismen der Partikelbildung existieren viele Hypothesen. Die Acetylentheorie und die Radikalhypothese werden als geläufigste Bildungshypothesen in Bechmann et al. (2002) anschaulich beschrieben. Partikel stehen im Verdacht, toxikologisch relevant und Krebs erregend zu sein [Gruden 2008].

2.1.2 Kohlendioxid und Distickstoffoxid

Kohlendioxid ist das vollständige Endprodukt kohlenstoffhaltiger Kraftstoffe und wird an der Erdoberfläche von Biomasse über Photosynthese gebunden oder physikalisch in den Ozeanen abgespeichert. Der Anstieg der CO₂-Konzentrationen in der Atmosphäre zeigt, dass die aus fossiler Verbrennung freigesetzten CO₂-Mengen nicht mehr natürlich aufgenommen werden können. Das farblose und gut wasserlösliche Gas trägt zum Treibhauseffekt bei. Der Straßenverkehr hat einen Anteil von 12 % an den globalen anthropogenen CO₂-Emissionen. Die aus Verbrennungsmotoren emittierte Menge Kohlendioxid ist direkt proportional zum Kraftstoffverbrauch [Gruden 2008].

Distickstoffmonoxid ist bekannt unter dem Trivialnamen Lachgas und gehört zu der Gruppe der Stickoxide. Das farblose Gas zählt zu den Treibhausgasen. Gruden (2008) zeigt eine Streubreite für das Treibhauspotential auf und gibt für eine Zeitspanne von 100 Jahren einen Effekt von 290 bis 320fach im Vergleich zu Kohlendioxid an. Die Hauptquellen der anthropogenen N₂O-Emissionen werden nach Gruden (2008) in der Landwirtschaft gesehen. Distickstoffmonoxid kann unter bestimmten Randbedingungen an katalytischen Beschichtungen verschiedener Abgasnachbehandlungssysteme als unerwünschtes Nebenprodukt entstehen, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, und muss bei Untersuchungen an Katalysatoren berücksichtigt werden.

2.1.3 Ammoniak und Isocyansäure

Ammoniak ist ein farbloses, stechend riechendes, reizendes und giftiges Gas mit einem Schmelzpunkt von -77,7°C und einem Siedepunkt von -33,4°C. In Verbindung mit Luft bildet sich ein explosionsfähiges Gemisch aus. Ammoniak ist mit einem Geruchsschwellenwert von 3,5 mg/m³ bis 17,5 mg/m³ (5–25 ppm) leicht wahrnehmbar. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK), als Richtgrenzwert der europäischen Gemeinschaft, beträgt als Acht-Stunden-Mittelwert 14 mg/m³ (20 ppm) und als Kurzzeitgrenzwert 36 mg/m³ (50 ppm). Ammoniak wird bei selektiver katalytischer Reduktion von Stickoxidemissionen als Reduktionsmittel verwendet und kann daher infolge von Überdosierung oder unsachgemäßer Aufbewahrung freigesetzt werden [Gestis 2009].

Isocyansäure entsteht als Zwischenprodukt bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff und Harnstofffolgeprodukten, wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben. Die farblose, stechend riechende sowie reizende Isocyansäure neigt bei Temperaturen oberhalb von T=0°C zur Polymerisation [Ullmann 1976b] und kann Feststoffe ausbilden.

2.1.4 Stickoxide

Der Begriff Stickoxide ist ein Sammelbegriff für alle Oxide des Stickstoffs. Die Stickoxide aus der motorischen Verbrennung bestehen neben Stickstoffdioxid (NO_2) zum großen Anteil aus Stickstoffmonoxid (NO), welches nach längerem Verweilen unter atmosphärischen Bedingungen in Stickstoffdioxid umgewandelt wird [Merker et al. 1999]. Stickstoffmonoxid entsteht bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen oder bei sehr hohen Temperaturen durch Reaktion mit Luftsauerstoff. Bei motorischer Verbrennung wird Stickstoffmonoxid auf drei verschiedenen Wegen [Merker et al. 1999] gebildet und nachfolgend kurz beschrieben:

- Thermisches-NO wird bei sehr hohen Temperaturen durch direkte Oxidation des Luftstickstoffs durch Sauerstoff nach dem Zeldovich-Mechanismus gebildet.
- Promptes-NO entsteht nur unter brennstoffreichen Bedingungen in der Flammfront durch Oxidation gebildeter CN-Verbindungen nach dem Fenimore-Mechanismus.
- Brennstoff-NO bildet sich durch Oxidation von im Brennstoff gebundenen Stickstoff aus.

Das in der Atmosphäre aus Stickstoffmonoxid gebildete Stickstoffdioxid ist ein bräunliches, toxisches Gas, welches über eine große Stabilität bei Raumtemperatur und einen intensiven Geruch verfügt [Gruden 2008].

Die schädigende Wirkung der Stickoxide für die Umwelt ist sehr vielschichtig und tritt in direkter Weise an Gebäuden und Anlagen durch erhöhte Korrosion auf. Zusammen mit Schwefeldioxyden (SO_2) leisten die Stickoxide einen Beitrag zum sauren Regen, welcher wiederum beim Waldsterben durch Bodenversauerung eine Rolle spielt. Die Aufnahme von Nitraten im Boden aus der Atmosphäre führt zu erhöhter Grund- und Trinkwasserbelastung. Ebenso stellt sich diese Überdüngung aus der Atmosphäre für Meere und Seen ein. Dieser erhöhte Nitrat-Stickstoffgehalt führt zur vermehrten Bildung bestimmter Algen, die wiederum beim Absterben durch den Verrottungsprozess dem Gewässer Sauerstoff entziehen. Die Stickoxide sind zusammen mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen Vorläufersubstanzen für die Ozonbildung. Das Sonnenlicht spaltet Stickstoffdioxid (NO_2) zu Stickstoffmonoxid (NO) und atomarem Sauerstoff (O) auf, der sehr reaktionsfreudig ist und mit dem molekularen Sauerstoff (O_2) das Ozon (O_3) ausbildet [Ueck 2001].

Die jährlichen globalen Stickoxidemissionen werden nach Gruden (2008) zu etwa 58 % durch den Menschen und seine Aktivitäten verursacht. Die Hauptquelle dieses anthropogenen Anteils sind die Verbrennungsprozesse aus thermischen Kraftwerken, Industrieanlagen und Verkehrsmitteln sowie die Landwirtschaft [Gruden 2008].

2.2 Maßnahmen zur Minderung von Stickoxidemissionen

Die Maßnahmen zur Minderung der Schadstoffemissionen von Verbrennungsmotoren unterscheidet man grundsätzlich in innermotorische und außermotorische Maßnahmen. Nach dem heutigen Stand der Technik ist bei vielen Antriebskonzepten im Pkw-Segment eine Kombination der Maßnahmen erforderlich. Bei der Auslegung eines Emissionsminderungskonzeptes ergeben sich Zielkonflikte zwischen den ausgewählten Maßnahmen. Daher gibt es je nach Fahrzeug- und Motorenkonzept unterschiedliche Kompromisse bei Schadstoffminderungsstrategien. Während bei Personenkraftwagen der Komfort in Form von Laufruhe und niedrigem Geräusch einen großen Stellenwert besitzt, dominiert bei den motorischen Anwendungen im Nutzfahrzeug- sowie Industriebereich ein geringer Kraftstoffverbrauch. Die Mehrkosten zur Umsetzung und der Wirkungsgrad einzelner Maßnahmen steigen nach heutigem Stand zumeist parallel an. In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten Maßnahmen zur Senkung der Stickoxidemissionen sowie deren Zielkonflikte vorgestellt.

2.2.1 Innermotorische Maßnahmen

Innermotorische Maßnahmen zur Stickoxidsenkung führen zu keiner gleichzeitigen Senkung der anderen limitierten Schadstoffe. Der größte Zielkonflikt ergibt sich zwischen den Stickoxid- und den Rußemissionen, dem so genannten NO_x -Partikel-Trade-Off. In der folgenden Abbildung 2.1 wird diese Problematik verdeutlicht.

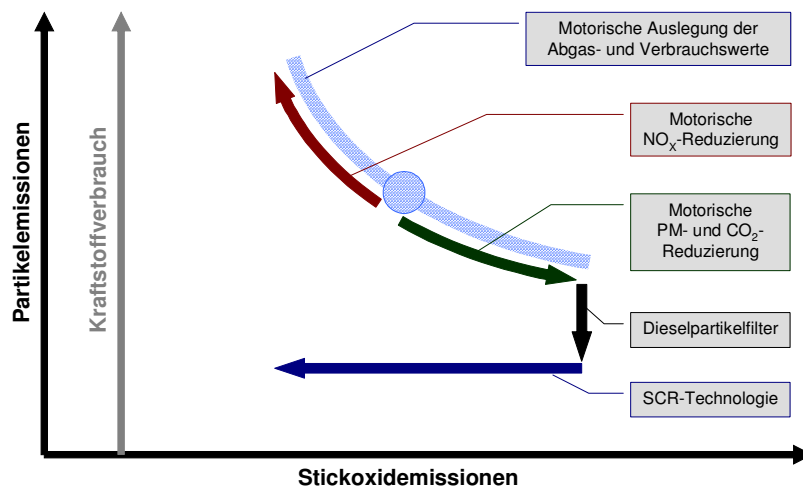


Abbildung 2.1: Veranschaulichung des NO_x -Partikel-Trade-Offs und der Notwendigkeit von Abgasnachbehandlungsmaßnahmen

Zu den bedeutenden innermotorischen Stickoxidminderungsmaßnahmen zählen die späte Kraftstoffeinspritzung nach dem oberen Totpunkt (OT) und die Rückführung von Abgasen (AGR) zur Frischluft vor der Gemischbildung, was nachfolgend beschrieben wird. Im Anschluss werden die weniger bedeutenden Maßnahmen kurz dargestellt.

2.2.1.1 Variation der Einspritzparameter

Unter den verschiedenen Einspritzsystemen hat das direkt einspritzende System mit kontinuierlicher Hochdruckerzeugung, das so genannte Common-Rail-System (CR), eine hohe Verbreitung. Bei diesem System wird der Einspritzdruck über eine Hochdruckpumpe erzeugt, in einem Gleichdruckbehälter gespeichert und mittels elektronisch angesteuerten Injektoren dem Brennraum direkt zugeteilt. Diese Anordnung ermöglicht in weiten Bereichen eine nahezu betriebspunktunabhängige Variation des Einspritzdrucks, der Einspritzdauer und des Einspritzzeitpunkts [Pischinger 2004].

Eine verbrauchsoptimierte Verbrennung zeichnet sich durch einen isochoren Prozess aus. Diese wird näherungsweise durch eine Einspritzung nahe dem oberen Totpunkt realisiert, da der Druckanstieg im Zylinder bei dieser schnellen Verbrennung über einen großen Gradienten verfügt. Der langsame Druckanstieg bei späterer Einspritzung ähnelt einem isobaren Prozess und führt somit zu einer Verbrauchsverschlechterung [Mollenhauer et al. 2007].

Eine Verlagerung der Haupteinspritzung nach dem oberen Totpunkt führt zu niedrigeren Stickoxidemissionen. Bei späterer Verbrennung verringert sich der Druckanstieg im Zylinder, welcher auf dessen fortschreitende Expansion zurückzuführen ist. Die Expansion führt zu niedrigeren Brennraumtemperaturen und damit zu einer langsamer ablaufenden Verbrennung. Die bei der Verbrennung entstehende Wärme hat somit mehr Zeit sich von den direkten Verbrennungszonen zu entfernen. Infolge dieser besseren Verteilung entstehen weniger lokale Spitzentemperaturen, welche nach Kapitel 2.1.4 einen großen Beitrag zur Stickoxidentstehung leisten.

Eine späte Einspritzung im Expansionstakt führt infolge geringerer Gemischdichte zu einer abnehmenden Güte der Gemischaufbereitung, welche zum Anstieg der Partikelemissionen beiträgt. Gleichzeitig nimmt die Nachoxidation der Partikel durch ein niedrigeres Temperaturniveau im Brennraum ab.

Die abnehmende Güte der Gemischaufbereitung führt zum Anstieg der Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemissionen. Gleichzeitig erhöht sich bei sehr später Einspritzung die Benetzung der Zylinderwand, was beim nachfolgenden Ausstoßtakt über die Kolbenringe zu einem Kraftstoffeintrag ins Motorenöl führt. Nach heutigem Stand der Technik ist insbesondere bei Verwendung von umgeesterten Pflanzenölen (Biodiesel), die höhere Siedelagen als Kraftstoffe haben, eine Qualitätsabnahme des Schmiermediums zu erwarten.

Die Erhöhung des Einspritzdrucks führt durch höhere lokale Spitzentemperaturen zum Anstieg der Stickoxidemissionen. Eine Reduzierung der Kohlenwasserstoff- und Partikelemissionen sowie eine Optimierung des Verbrauchs lassen sich bei hohem Druck durch bessere Zerstäubung des Kraftstoffs realisieren.

2.2.1.2 Abgasrückführung

Die Abgasrückführung (AGR) wird in eine interne und externe Rückführung unterteilt. Die interne Rückführung wird über die Ventilüberschneidung im Zylinder erreicht. Ein Teil der Abgase kann dabei in das Ansaugrohr strömen oder aus dem Auslasskanal im Ansaugtakt wieder zurückgesaugt werden. Bei heutiger Dieselmotorentechnik ist die externe Abgasrückführung das bestimmende Element zur Stickoxidminderung. Bei dieser Rückführung muss zwischen der Hochdruckabgasrückführung (HD-AGR) und der Niederdruckabgasrückführung (ND-AGR) unterschieden werden. In der folgenden Abbildung 2.2 werden die beiden Systeme schematisch dargestellt.

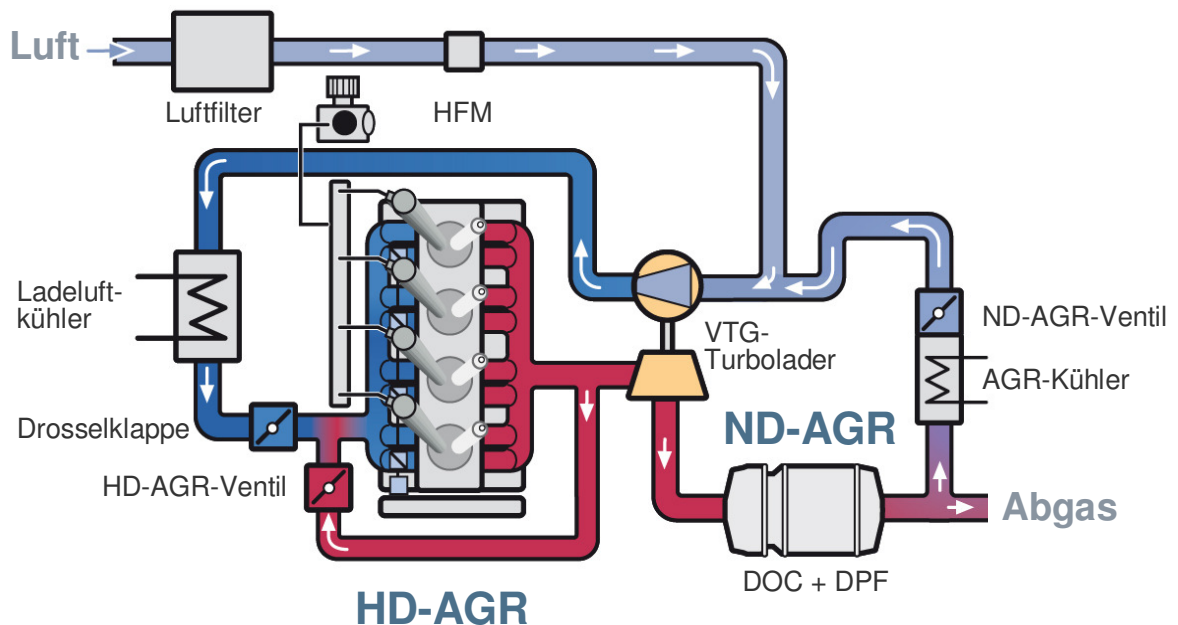


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der hochdruckseitigen (rot) und niederdruckseitigen (blau) Abgasrückführung an einem Motorenkonzept mit NO_x-Speicherkatalysator

Bei der Hochdruckabgasrückführung wird eine Teilmenge des Abgases über ein pneumatisch oder elektrisch gesteuertes Ventil zwischen Abgaskrümmer und Abgasturbolader entnommen und der Frischluft auf der Hochdruckseite vor dem Ansaugkrümmer wieder zugeführt. Mittels Drosselklappe kann das Druckgefälle zwischen Frischluft und Abgas beeinflusst werden. Das System der Niederdruckabgasrückführung entnimmt in einer typischen Ausführung das bereits durch Oxidationskatalysator (DOC) und Dieselpartikelfilter (DPF) gereinigte Abgas und führt dieses vor Abgasturbolader (ATL) niederdruckseitig der Frischluft zu. Eine Abgasklappe dient zur Erhöhung des Druckgefälles. Die Abgasteilströme können unabhängig der Anordnung je nach Betriebspunkt des Motors gesteuert über einen Wärmetauscher geleitet werden, was die Einlasstemperatur absenkt.

Die Abgasrückführtrate X_{AGR} wird als das Verhältnis von rückgeführtem Abgasmassenstrom zu Gesamtmassenstrom im Ansaugtakt definiert [Mollenhauer et al. 2007]:

$$X_{AGR} = \frac{\dot{m}_{AGR}}{\dot{m}_{AGR} + \dot{m}_{Luft}} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

Der rückgeführte Abgasmassenstrom steht in Abhängigkeit zu den Verhältnissen in der Ansaug- und Abgasleitung. Das Druckgefälle ist bei der Niederdruckabgasrückführung im Vergleich zur Hochdruckabgasrückführung über einen weiten Bereich größer. Dadurch können höhere Abgasrückführraten erreicht werden [Tüber et al. 2006]. Die Durchmischung des Abgases mit der Frischluft und die damit verbundene Gleichverteilung der rückgeführten Abgase auf die Zylinder kann bei der Niederdruckabgasrückführung aufgrund längerer Mischungsstrecken besser realisiert werden. Da die Abgasentnahme bei der Hochdruckabgasrückführung vor der Turbine geschieht, verringert sich der Abgasmassenstrom, was sich unvorteilhaft auf die Energieumwandlung an der Turbine auswirkt [Müller et al. 2005, Tüber et al. 2006]. Nach heutigem Stand der Technik ist bei der Niederdruckabgasrückführung die stärkere Belastung des Verdichters durch ein erhöhtes Temperaturniveau und höhere Strömungsverhältnisse als nachteilig anzusehen [Müller et al. 2005, Münz et al. 2008]. Beschädigungen am Verdichterrad infolge Tropfenschlags durch Kondenswasser, Korrosion durch saures Abgaskondensat [Müller et al. 2005, Münz et al. 2008] und durch Partikel vorwiegend aus Abgasreinigungskomponenten [Sparfeldt 2006] erschweren die Serienentwicklung dieses Konzepts.

Die folgenden Mechanismen wirken bei Rückführung von Abgasen zur Verbrennung reduzierend auf die Verbrennungsspitzentemperaturen und somit ebenfalls auf die Stickoxidemissionen:

- Verlangsamung der Verbrennung durch Zuführung reaktionsträger Inertgase [Bosch 2004]
- Vergrößerung der spezifischen Wärmekapazität durch den höheren Anteil an dreiatomigen Gasen in der Zylinderfüllung [Mollenhauer et al. 2007]
- Spätverschiebung des Brennbeginns durch Vergrößerung der Zündverzugszeit [Mollenhauer et al. 2007] infolge verringerter Sauerstoffkonzentration im Brennraum

Der Zielkonflikt zwischen Stickoxidminderung und Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs sowie Abnahme der Partikelemissionen begrenzt den Einsatz dieser innermotorischen Maßnahme in vielen Anwendungen. Die Verschiebung des Verbrennungsschwerpunkts nach spät erhöht den Kraftstoffverbrauch. Die Verringerung des Sauerstoffanteils begrenzt die Rußoxidation und führt somit zu höheren Rußemissionen [Mollenhauer et al. 2007].

2.2.1.3 Weitere Einflussparameter und Maßnahmen

Die geometrische Optimierung der Kolbenmulde sowie der Drallführung nehmen Einfluss auf die Rohemissionen eines Motors. Ein erhöhtes Drallniveau kann insbesondere in Teillastbereichen zu einer Optimierung des NO_x-Partikel-Trade-Offs führen [Pischinger 2004]. Das Drallniveau kann bei aktuellen Dieselmotoren mittels Einlasskanalabschaltung (EKAS) im Ladeluftverteilerrohr (LLVL) betriebspunktabhängig variiert werden.

Mittels einer Absenkung des Verdichtungsverhältnisses lässt sich die Maximaltemperatur während der Verbrennung herabsetzen, was zu einer geringeren Stickoxidbildung führt. Diese zumeist langsamere Verbrennung führt allerdings trotz verringerter Reibung zu einem höheren Kraftstoffverbrauch [Merker et al. 1999].

Die Homogenisierung des Brennverfahrens, auch bekannt unter HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition), beruht auf einem langen Zündverzug und führt zur Reduzierung der Stickoxidemissionen. Bei dieser Ladungshomogenisierung ist idealerweise das Brennstofftröpfchen von Verbrennungsgasen umgeben [Onishi 1979], was zu einer räumlich gleichmäßigen Verbrennung führt. Die Verbrennungstemperatur verbleibt somit unter dem kritischen Temperaturbereich der Stickoxidbildung [Figer et al. 2003].

Die Zuführung von Wasser zum Verbrennungsprozess ist eine weitere Methode zur Stickoxidsenkung. Die Verdampfungsenthalpie des Wassers entzieht dem Prozess Wärme und senkt damit die Verbrennungsspitzentemperaturen ab [Rauscher et al. 1996; Merker et al. 1999]. Das Wasser kann nach Rauscher et al. (1996) sowohl direkt in den Abgaskrümmen oder Brennraum eingespritzt werden als auch als Beimischung zum Kraftstoff oder Emulsion eingebracht werden. Eine geschichtete Wassereinspritzung, bei welcher das Wasser in der Einspritzdüse zwischen zwei Kraftstoffschichten eingelagert wird [Rauscher et al. 1996], kann eine Stickoxidreduktion um etwa die Hälfte bewirken [Rauscher et al. 1996; Takasaki 1998; Pauls et al. 2004; Dörksen et al. 2007]. Untersuchungen von Rauscher et al. (1996), Pauls et al. (2004) und Dörksen et al. (2007) zeigen eine weitgehende Neutralität gegenüber Kraftstoffverbrauch, Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemissionen sowie Rußbildung. Takasaki (1998) beobachtet eine Senkung der Rußemissionen und Verbesserung des spezifischen Kraftstoffverbrauchs. Gegen einen Serieneinsatz im Pkw-Segment sprechen die hohen Kosten zur technischen Umsetzung sowie die Notwendigkeit eines zweiten Betriebsstoffs [Merker et al. 1999]. Zusätzlich wirkt sich Aschebildung durch Verunreinigungen negativ auf den Wirkungsgrad der Abgasnachbehandlungssysteme aus.

2.2.2 Abgasnachbehandlungsmaßnahmen

Die außermotorischen Maßnahmen zur Senkung der Stickoxidemissionen können generell in motorbetriebspunktabhängige und autarke Abgasnachbehandlungskonzepte unterteilt werden. Insbesondere die betriebspunktabhängigen Systeme, welche durch motorische Eingriffe gekennzeichnet sind, führen bei Stickoxidsenkung zur Erhöhung der Kohlenwasserstoffemissionen sowie zum Anstieg des Kraftstoffverbrauchs. Im folgenden Abschnitt wird das Speicherkatalysatorkonzept, das Verfahren zur nicht selektiven katalytischen Reduktion mit Kohlenwasserstoffen und das Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion mit Ammoniak vorgestellt.

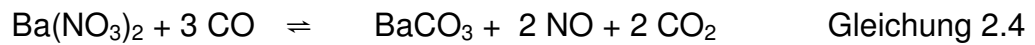
2.2.2.1 Speicherkatalysatoren

Die NO_x-Speicherkatalysatoren, auch NSC (NO_x-Storage-Catalyst) genannt, bestehen aus einer Träger-, Aktiv- und Speicherkomponente. Der NO_x-Speicherkatalysator gehört zu den betriebspunktabhängigen Verfahren und wird über eine Einspeicherungsphase (30–300 s) mit Sauerstoffüberschuss ($\lambda > 1$), eine Regenerationsphase (2–10 s) und eine Desulfatisierungsphase (ca. 300 s) mit Sauerstoffmangel ($\lambda < 1$) beschrieben. Während der mageren Betriebsweise wird Stickstoffdioxid durch Nitratbildung nach Gleichung 2.3 an der Speicherkomponente gebunden. Bei dieser Beschichtung werden Oxide und Karbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle verwendet, welche bevorzugt mit Stickoxiden eine feste, reversible Verbindung eingehen. Dabei werden überwiegend Bariumverbindungen aufgrund des Temperaturverhaltens gewählt. Bei Temperaturen größer 450 °C ist das Nitrat instabil und es erfolgt eine thermische Desorption [Mollenhauer et al. 2007]. Die Voraussetzung zur Nitratbildung besteht nach Gleichung 2.2 in der Oxidation des NO zu NO₂ an der aktiven katalytischen Komponente, zumeist Platin.

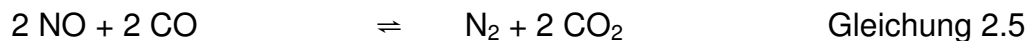


Wenn die Speicherfähigkeit erschöpft ist, wird die Regenerationsphase, in welcher die eigentliche Stickoxidreduktion stattfindet, eingeleitet. Während dieser fetten Betriebsweise stehen Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Wasserstoff als Reduktionsmittel zur Verfügung. Die Reaktion mit Wasserstoff verläuft am schnellsten, ist aber bei den meisten Konzepten in zu geringer Menge vorhanden. Da Kohlenmonoxid im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen schneller abläuft [Pischinger et al. 2003], wird Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel bevorzugt verwendet. Untersuchungen von Pischinger et al. (2003) zeigen, dass durch Einsatz eines Oxidationskatalysators vor dem Speicherkatalysator die hohen Kohlenwasserstoffemissionen reduziert werden können. Die unvollständige Oxidation aufgrund des geringen Restsauerstoffs führt bei gleichzeitiger Abnahme des

Sauerstoffgehalts zum Anstieg der Kohlenmonoxidemissionen. Die Ausspeicherung mittels Kohlenmonoxid erfolgt nach Gleichung 2.4 durch Reduzierung des Bariumnitrats zu Stickstoffmonoxid und Bildung des ursprünglich vorliegenden Bariumkarbonats.



Das Stickstoffmonoxid wird anschließend an einer Rhodiumbeschichtung nach Gleichung 2.5 reduziert.



Die Verwendung von nahezu schwefelfreien Kraftstoffen ist bei dieser Abgasnachbehandlungsmaßnahme eine Voraussetzung, da die große Bindungsstärke der Speicherkomponente des Katalysators zum Sulfat sich nachteilig auf die NO_x -Speicherfähigkeit auswirkt. Die Schwefelverbindungen aus Kraftstoff und Schmiermedium führen mittels Oxidation zu Schwefeldioxid SO_2 , welches zur Sulfatbildung an der Speicherkomponente führt. Selbst ein Betrieb mit schwefelfreiem Kraftstoff, welcher per Definition über eine Konzentration kleiner 10 mg/kg verfügt, führt zur Abnahme der NO_x -Speicherfähigkeit. Nach einer Fahrstrecke zwischen 500–2500 km ist eine Schwefelregeneration, auch Desulfatisierungsphase genannt, notwendig. Der Katalysator wird dabei über einen Zeitraum von 5 min in der fetten Phase auf eine Temperatur von 650 °C bis 750 °C aufgeheizt. Eine pulsierende Beaufschlagung mit fettem Abgas führt zur Umwandlung des Bariumsulfats zu Bariumcarbonat [Mollenhauer et al. 2007]. Die Komponenten der NO_x -Speicherkatalysator-technologie werden nachfolgend dargestellt.

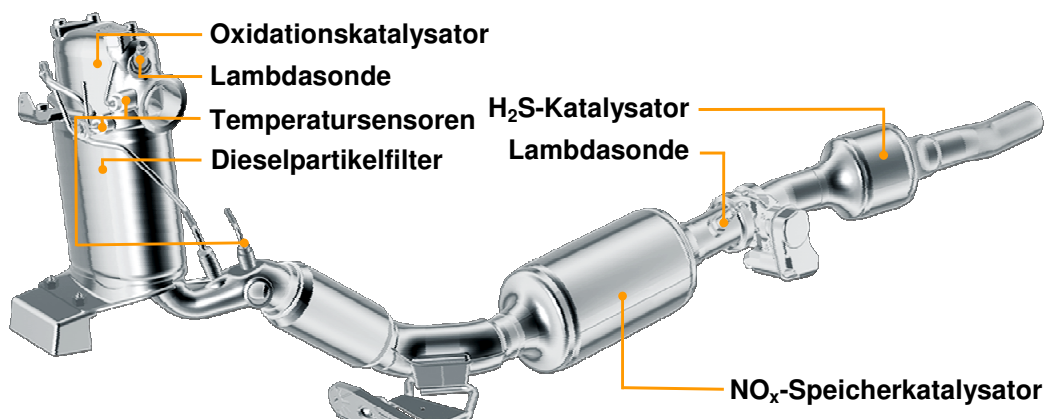
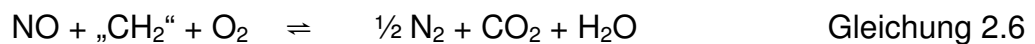


Abbildung 2.3: Komponenten eines NO_x -Speicherkatalysatorsystems am 2,0l TDI Motor im VW Jetta

Beide Regenerationsphasen sind bedingt durch Anfettung mit einem Kraftstoffmehrerverbrauch verbunden. Dieser Mehrverbrauch kann nach Brogan et al. (1997) unter stationären Bedingungen bei einer NO_x -Konvertierung von etwa 90 % auf 3 % begrenzt werden. Die Speicherkatalysatoren erlauben nach Mollenhauer et al. (2007) über die Lebensdauer eine Stickoxidminderung von 50–80 %.

2.2.2.2 Nicht selektive katalytische Reduktionsverfahren

Bei den nicht selektiven katalytischen Reduktionsverfahren dominiert bei dieselmotorischer Verbrennung mit sauerstoffhaltigem Abgas die Stickoxidreduktion mittels Kohlenwasserstoffen. Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine sehr geringe Selektivität aus. Zur Reduktion eines Stickoxidteilchens wird etwa die 15–20fache Menge an Kohlenwasserstoffen benötigt [Wahl 1995]. Das Reduktionsmittel wird durch Nacheinspritzung von zusätzlichem Kraftstoff in das Abgassystem eingebracht. Eine externe Kraftstoffdosierung über ein zusätzliches Einspritzventil direkt vor dem edelmetallhaltigen Katalysator ist möglich aber kostenintensiv. Die Stickoxide werden bei diesem Verfahren beispielsweise über die Aktivkomponente aus Platin nach Gleichung 2.6 umgesetzt.

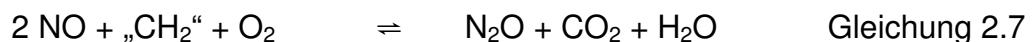


Dieses Reduktionsverfahren kann je nach Auslegung der Strategie oder Kombination mit anderen Emissionsminderungsmaßnahmen autark oder betriebspunktabhängig vorliegen.

Die Anreicherung des Reduktionsmittels Kohlenwasserstoff ist mit der Erhöhung des Kraftstoffverbrauchs verbunden. Schöppe et al. (1996) berichten von einer Erhöhung um 3 %, während Gruden (2008) von bis zu 15 % schreibt.

Ferner liegt ein weiterer Nachteil in dem begrenzten Arbeitsbereich von etwa 200–250 °C [Gruden 2008]. Käfer (2004) zeigt für Platin einen Arbeitsbereich von etwa 210–260 °C und für Kupfer-Zeolithen ab etwa 325 °C auf.

Zahlreiche Nebenreaktionen nach Gleichung 2.7 bilden zudem im höheren Ausmaß Distickstoffmonoxid (N₂O) aus [Walz 2000], welches nach Kapitel 2.1.2 zum Treibhaus-effekt beiträgt.



Weiterhin weist dieses Verfahren nach heutigem Stand der Technik geringe NO_x-Umsatzraten auf. Nach Gruden (2008) sind Umsatzraten von 15–65 % möglich. Die maximal erreichbaren Umsätze im neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) liegen in einer Größenordnung von etwa 30 % [Heer 2004].

Insgesamt ist diese Technik aus heutiger Sicht nicht geeignet, um die zukünftigen Emissionsgrenzwerte von Personenkraftwagen zu erfüllen. Ein Einsatz im Bereich von Stationärmotoren, die über einen entsprechenden Arbeitsbereich verfügen, kann unter Umständen zweckmäßig sein.

2.2.2.3 Selektive katalytische Reduktionsverfahren

Bei einem selektiven katalytischen Reduktionsverfahren von Stickoxiden wird in das sauerstoffhaltige Abgas des Dieselmotors ein Reduktionsmittel eingebracht. Das ausgewählte Reduktionsmittel reduziert die Stickoxide möglichst selektiv an einem Katalysator zu Stickstoff. Zu den relevanten katalytisch wirksamen Schichten gehören die Vanadium-, Molybdän-, Wolfram-, Mangan- und Eisenoxide, erstmalig in der Patentschrift DE-PS 1253685 nach Hackstein et al. (1963) und in der Patentschrift US-PS 3279884 nach Nonnenmacher et al. (1966) beschrieben. Die Selektivität dieses Verfahrens bedeutet, dass die Oxidation des Reduktionsmittels trotz Gegenwart von molekularem Sauerstoff mit dem Sauerstoff der Stickoxide erfolgt. Ammoniak wird als Reduktionsmittel eingesetzt, da nur dieses Reduktionsmittel einer selektiven Umsetzung der Stickoxide gerecht wird [Weisweiler 2000]. Es reagiert im Idealfall mit Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid zu Stickstoff und Wasser. Im nachfolgenden Kapitel 2.3 werden die Grundlagen zur selektiven katalytischen Reduktion mit Ammoniak beschrieben.

Das Reduktionsverfahren mit Ammoniak ist von der katalytischen Entstickung stationärer Großfeuerungsanlagen abgeleitet. Die ersten Patentanmeldungen DE 2436683 [Shiraishi et al. 1974a], DE 2417636 [Uchino et al. 1974], DE 2460681 [Moriguchi 1974] und DE 2436683 [Shiraishi et al. 1974b] beschreiben SCR-Verfahren mit jeweils unterschiedlichen Zusammensetzungen der aktiven Katalysatorschicht. Die Übertragung auf eine instationäre Anwendung ist erstmals im Jahre 2005 serienmäßig im Nutzfahrzeugbereich erfolgt [Frank et al. 2004]. Das Reduktionsmittel Ammoniak verfügt nach Kapitel 2.1.3 über toxische Eigenschaften. Daher ergeben sich bei instationären Systemen Probleme hinsichtlich Reduktionsmittelführung. Das Reduktionsmittel wird bei automobilischer Anwendung aus Trägersubstanzen gewonnen, wobei sich die wässrige Harnstofflösung nach heutigem Stand der Technik durchgesetzt hat. Die verschiedenen möglichen Trägersubstanzen zur Ammoniakfreisetzung werden in Kapitel 2.3.2 vorgestellt. Die Mitführung sowie Aufbereitung von Ammoniakträgersubstanzen führt insbesondere im Segment der Personenkraftwagen zur Kostenerhöhung, Gewichtserhöhung und Verbrauchserhöhung.

Die autarke und kontinuierliche Arbeitsweise dieses Reduktionsverfahrens ist vorteilhaft, da motorische Eingriffe wie das Wechseln von Einspritzstrategie zu Regenerationszwecken nicht notwendig sind. Der maximale Wirkungsgrad dieses Verfahrens liegt unter idealen Bedingungen bei etwa 90–95 % [Matsuda et al. 1978].

Die einzelnen Komponenten und Funktionen eines SCR-Systems mit wässriger Harnstofflösung als Reduktionsmittelträger werden im Kapitel 2.3.3 ausführlich beschrieben.

2.2.3 Bewertung der Stickoxidminderungsmaßnahmen

In diesem Kapitel werden die vorgestellten Stickoxidminderungsmaßnahmen hinsichtlich Potential und Wechselwirkungen abschließend kurz betrachtet und sind in der nachfolgenden Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Tabelle 2.1: Wechselwirkungen und Bewertung von Stickoxidminderungsmaßnahmen

Maßnahmen zur Stickoxidsenkung	Wechselwirkungen											
	Schadstoffemissionen							Kraftstoffverbrauch	Komfort	Geräusch	Bauraum	Kosten
	NO _x	HC	CO	PM	N ₂ O	NH ₃	CO ₂					
Einspritzbeginn spät	+	-	-	-	0	0	-	-	0	+	0	0
Abgasrückführung	+	-	-	-	0	0	-	-	0	+	0	-
NSCR mit HC	+	--	-	0	--	0	-	-	0	0	-	--
NO _x -Speichkatalysator	++	-	-	0	-	0	-	-	0	0	-	--
SCR mit NH ₃	+++	0	0	0	-	-	0	0	-	0	--	--

Legende:	+ Positiver Einfluß	- Negativer Einfluß	0 Neutrales Verhalten
----------	---------------------	---------------------	-----------------------

Die innermotorischen Maßnahmen Abgasrückführung und Einspritzbeginnvariation werden kontinuierlich betriebspunktabhängig zur Stickoxidminderung eingesetzt. Zukünftige Emissionsgrenzwerte lassen sich jedoch nur durch Kombination mit einer Abgasnachbehandlung realisieren. Nach heutigem Stand der Technik sind die Konzepte der NO_x-Speicherkatalysatoren und die selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak hinsichtlich Serieneinsatz richtungweisend. Im Vergleich zum SCR-System verfügt der diskontinuierliche NO_x-Speicherkatalysator über ein leicht geringeres NO_x-Konvertierungspotential. Das SCR-System arbeitet autark, während der NO_x-Speicherkatalysator auf Regenerationsphasen angewiesen ist, welche sich im Bereich der Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemissionen sowie des Kraftstoffverbrauchs als nachteilig erweisen. Das SCR-System bewahrt sich dazu im Gegensatz eine CO₂-Neutralität. Allerdings besteht bei unzureichender Dosierstrategie die Gefahr des Ammoniakdurchbruchs nach Katalysator sowie der erhöhten Lachgasbildung (N₂O). Weiterhin ergeben sich bedingt durch das mitgeführte Reduktionsmittel Nachteile bei Gewicht und Bauraum. Das wartungsbedürftige SCR-System wirkt sich negativ auf das Komfortbewusstsein des Kunden aus. Bei kleineren Fahrzeugen kann die Auslegung bedingt durch geringere Bauräume und höherer Kostenrelevanz zu Gunsten des NO_x-Speicherkatalysators erfolgen. Insgesamt verfügt das SCR-System aber über ein höheres Schadstoffminderungspotential und höhere Neutralität gegenüber anderen Schadstoffen.

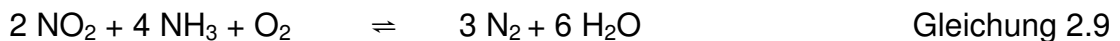
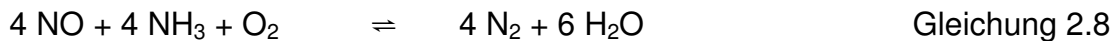
2.3 Grundlagen selektiver katalytischer Reduktion mit Ammoniak

Die Stickoxidemissionen werden bei diesem Verfahren selektiv an einem Katalysator reduziert. In diesem Kapitel werden zunächst die möglichen Reaktionsmechanismen sowie deren Abhängigkeitsverhältnisse beschrieben. Die verschiedenen für automobiler Anwendung relevanten Möglichkeiten zur Freisetzung des notwendigen Reduktionsmittels Ammoniak werden dargestellt. Das SCR-System mit wässriger Harnstofflösung als Reduktionsmittelträger, welches für die Untersuchungen in dieser Arbeit Verwendung findet, wird grundlegend vorgestellt.

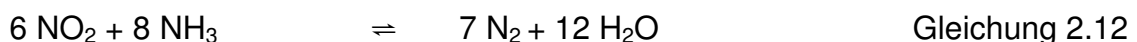
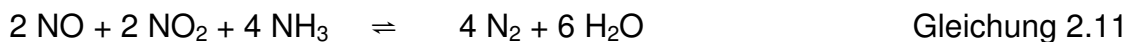
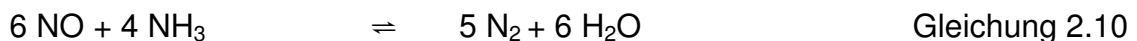
2.3.1 Mechanismen selektiver katalytischer Reduktion mit Ammoniak

Die Reaktionsmechanismen zur Umsetzung von Stickoxidemissionen mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasser stehen neben der Wahl eines geeigneten Katalysators ebenfalls in Abhängigkeit zur Temperatur und Gaszusammensetzung. Die möglichen Reaktionsmechanismen werden nachfolgend vorgestellt.

Die Umsetzungen in Anwesenheit von Sauerstoff nach Gleichung 2.8 und 2.9 benötigen einen Temperaturbereich von 250 °C bis 450 °C [Grassian 2005].



Die Reaktion nach Gleichung 2.9 trägt aufgrund ihrer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig zur Umsetzung bei, während die Reaktion nach Gleichung 2.8 einen großen Anteil besitzt [Horn 2007]. Diese wird auch als „Standard-SCR-Gleichung“ bezeichnet. Die Reaktionsgleichungen in Abwesenheit von Sauerstoff nach Gleichung 2.10–2.12 lauten:



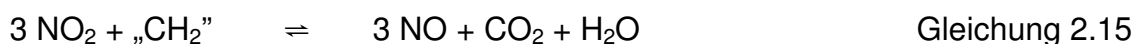
Die Reaktion nach Gleichung 2.10 verläuft mit langsamer Reaktionsgeschwindigkeit und erzielt geringe Umsätze [Horn 2007]. Die Vorbehandlung des Rohgasgemisches mittels Oxidationskatalysator nach folgender Gleichung 2.13 führt zur Erhöhung der Umsatzaktivität [Matsuda et al. 1978], [Jacob et al. 1998], [Koebel et al. 2001].



Diese Angleichung des NO/NO₂-Verhältnisses führt nach Matsuda et al. (1978) dazu, dass die Stickoxidumsetzung nach Gleichung 2.11 mit einer um Faktor 4–10 schnelleren Reaktionsgeschwindigkeit verläuft als nach Gleichung 2.8. Bei gleicher Umsatzrate ist die Reaktionstemperatur von Gleichung 2.11 um 100 °C bis 150 °C niedriger als bei Gleichung 2.8 [Matsuda et al. 1978]. Koebel et al. (2001) berichtet von einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um Faktor 13. In der Literatur wird die Gleichung 2.11 auch als „Schnelle-SCR-Gleichung“ bezeichnet.

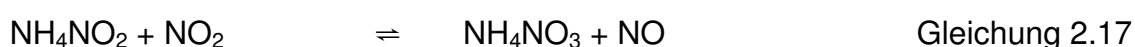
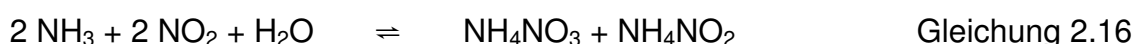
Eine Erhöhung des NO₂-Anteils über den optimalen Zustand von 50 % hinaus führt zu einer Umsatzabnahme, da die langsamer ablaufende Reaktion nach Gleichung 2.12 Anteile an der Reaktion erhält [Jacob et al. 1998]. Gleichzeitig wird beim Stickoxidumsatz nach Gleichung 2.12 mehr Ammoniak verbraucht [Jacob et al. 1998]. Weisweiler et al. (2000) berichten von einer Umsatzverringerung um 20 % bei einer Steigerung des NO₂-Anteils von 50 % auf 100 %. Ein ungünstigerer Reduktionsmittelverbrauch zeichnet sich bei diesen Untersuchungen ebenfalls ab.

Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxide in erhöhter Menge beeinflussen bei Abgas-temperaturen unter 200 °C die Konversion nach Gleichung 2.13 [Weisweiler et al. 2000], [Koebel et al. 2001]. Das Stickstoffdioxid wird nach Gleichung 2.14 und 2.15 zur Oxidation der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids verwendet.



Dieser Effekt lässt sich durch kleine vorgeschaltete Katalysatoren vor dem Oxidationskatalysator mindern, was beispielsweise Jacob et al. (2000) als Turboladerkatalysator beschreibt.

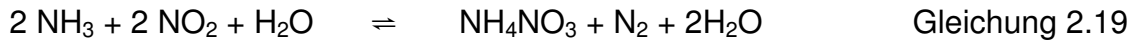
Ein hoher NO₂-Anteil bei tiefen Temperaturen unter 200 °C kann nach Walz (2000) zur Bildung von Ammoniumnitrit NH₄NO₂ und Ammoniumnitrat NH₄NO₃ führen. Untersuchungen von Koebel et al. (2001) und Madia G. (2002) bestätigen diese Ergebnisse. Die nachfolgenden Reaktionsgleichungen beschreiben die Ammoniumnitratbildung über Ammoniumnitrit als Zwischenstufe [Walz 2000].



Ein irreversibler Zerfall des Ammoniumnitrits nach Gleichung 2.18 ist aufgrund der Instabilität bei Temperaturen T > 70 °C wahrscheinlich [Walz 2000].



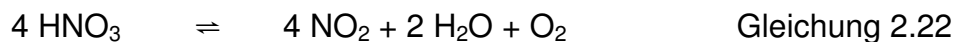
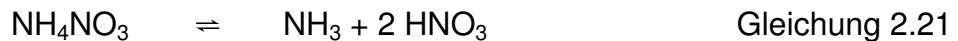
Die Ammoniumnitratbildung ergibt sich folglich aus den Gleichungen 2.16 und 2.18 zu folgender Gleichung 2.19. Untersuchungen nach Koebel et al. (2001) zeigen eine kritische Temperatur von 180 °C, bei welcher die Ammoniumnitratbildung ansteigt und dessen Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur zunimmt.



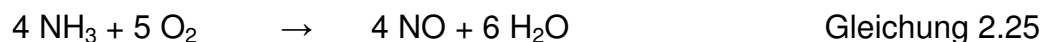
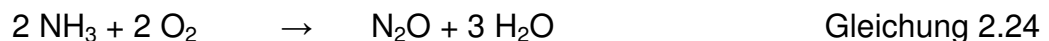
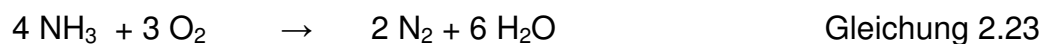
Ammoniumnitrat wird abgeschieden und lagert sich reversibel in den Poren des Katalysators ein, was zu einer Deaktivierung des Katalysators führt [Walz 2000], [Koebel et al. 2001]. Der Zerfall des Ammoniumnitrats wird ab Temperaturen größer 200 °C beobachtet und weist nach Gleichung 2.20 die unerwünschte Bildung des Distickstoffmonoxids auf [Walz 2000], [Madia 2002].



Bei langsamer Erhitzung kann der Zerfall nach Gleichung 2.22 mit Salpetersäure als Vorläufersubstanz nach Gleichung 2.21 erfolgen [Madia 2002].



Neben den erwünschten Reaktionen des Stickoxidumsatzes zu Stickstoff und Wasser ergeben sich je nach Reaktionsbedingungen unerwünschte Nebenreaktionen nach Gleichung 2.23–2.26.



Die zunehmende Abnahme der Selektivität durch Oxidation des Reduktionsmittels wird bei Temperaturen ab 350 °C bis 400 °C beobachtet [Jacob et al. 1998], [Maurer et al. 1999], [Weisweiler et al. 2000]. Während die Gleichung 2.23 mit den unbedenklichen Produkten Stickstoff und Wasser eine selektive Oxidation von Ammoniak beschreibt, verlaufen die Reaktionen nach Gleichung 2.24–2.26 nicht selektiv [Brauer 1996]. Die Produkte dieser Reaktionen bestehen neben Wasser aus den eigentlich zu reduzierenden Stickoxiden. Die Entstehung des Distickstoffmonoxids nach Gleichung 2.24 ist besonders kritisch.

2.3.2 Ammoniakfreisetzung

Ammoniak kann als Reduktionsmittel der selektiven katalytischen Reduktion durch verschiedene Substanzen geliefert werden. In der Abbildung 2.4 werden die relevanten Möglichkeiten zur Ammoniakfreisetzung dargestellt und nachfolgend beschrieben.

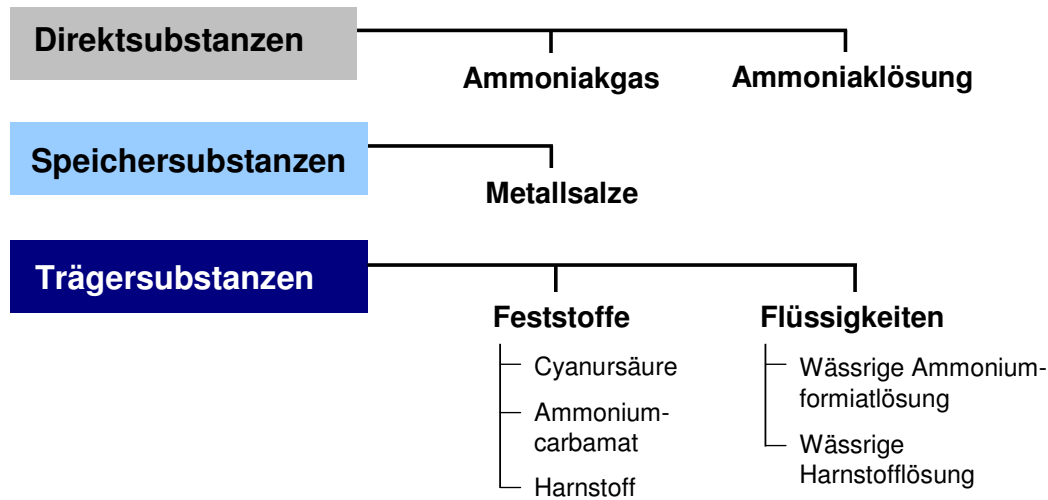


Abbildung 2.4: Relevante Möglichkeiten zur Ammoniakfreisetzung

Die selektive katalytische Reduktion mit Direktsubstanzen wird seit den 80er Jahren bei der Entstickung von Rauchgasen aus Kraftwerken und Großfeuerungsanlagen eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird Ammoniak direkt als Gas oder Lösung in das System eingebracht. Die Übertragung des Verfahrens aus dem stationären Bereich auf die automobilen Anwendung wird nach heutigem Stand der Technik mittels Ammoniakvorläufersubstanzen realisiert. Eine Zuführung von Ammoniak als Direktsubstanz scheidet aufgrund der toxischen und stark reizenden Wirkung aus. Das Gefahrenpotenzial für Mensch und Umwelt bei Austritt im Falle eines Unfalls ist zu hoch.

Ammoniakspeichersubstanzen sind Metallsalze, die Ammoniak reversibel einlagern können, bei Raumtemperatur sicher speichern und diesen bei vertretbarem Energieaufwand wieder abgeben [Kröcher 2008]. Marko et al. (1997) berichten von einem Verfahren mit einem beheizbaren Behälter, welcher eine regenerierbare Ammoniakspeichersubstanz beinhaltet. Die Zahl der Regenerationszyklen kann bis zu 1000 betragen. Das Strontiumchlorid (SrCl_2) weist nach Untersuchungen von Marko et al. (1997) eine hohe Ammoniakspeicherfähigkeit auf. In Stieger (2000) werden verschiedene Metallchloride hinsichtlich ihres Ammoniakspeichervermögens untersucht. Dabei zeigt sich, dass lediglich Nickel(II)-chlorid eine Alternative zu den Ammoniakträgersubstanzen darstellt. Elmøe et al. (2006) berichten von einem vorteilhaften Verfahren mit Magnesiumchlorid $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ als Ammoniakspeichersubstanz. Die Notwendigkeit zur Einrichtung eines Druckbehälters aufgrund der dynamischen Anforderungen und die Empfindlichkeit von Katalysatoren gegenüber Metallen, die möglicherweise vom Abgasstrom mitgetragen werden, sind als nachteilig zu sehen [Kröcher et al. 2008].

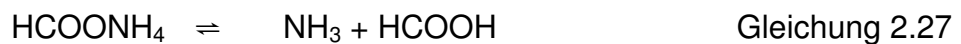
Ammoniakträgersubstanzen können in fester oder flüssiger Form vorliegen. Bei den Feststoffen werden die für automobilen Anwendung relevanten Substanzen Ammoniumcarbamat und Festharnstoff betrachtet. Zu den wichtigen flüssigen Reduktionsmittelträgern zählen wässrige Ammoniumformiatlösung und Harnstofflösung.

Ammoniumcarbamat ist eine kristalline, weiße Substanz, welche stark hygroskopisch ist. Die Zersetzung von Ammoniumcarbamat zu Ammoniak und Kohlendioxid beginnt bereits ab Temperaturen von 40 °C und ist bei 125 °C vollständig zersetzt [Mayer 2005]. Zur Aufbereitung der Substanz sind verschiedene Systeme möglich. Ein Dosiersystem der Firma HJS verwendet zum Wärmeeintrag die Kühlflüssigkeit des Motors, wobei durch Sublimation ein Druckanstieg im Behälter erfolgt [HJS 1997]. Stieger (2000) berichtet ebenfalls von einem Ammoniak-Generator, bei welchem der Reaktorraum mittels Wärmetausch der motorischen Kühlflüssigkeit über die Reaktorwand beheizt wird. Zur Systemoptimierung hinsichtlich dynamischer Anforderung wird ein Zwischenbehälter installiert, der als Reduktionsmittelreservoir bei sich ändernden Betriebsbedingungen fungiert. Der Einsatz des Ammoniumcarbamats in Pulverform ist bei der Wärmeübertragung über Reaktorwände der Befüllung mit Prills oder Pellets vorzuziehen [Weisweiler et al. 1999]. Herrmann et al. (2002) berichten von einem System, bei welchem ein Öl als Wärmeträgerfluid elektrisch beheizt und zur Sublimation des Ammoniumcarbamats direkt auf das gepresste Schüttgut gespritzt wird. Mayer (2005) beschreibt ein kombiniertes System zum Wärmeeintrag aus Nutzung der Kühlflüssigkeitsenergie und einem elektrisch beheizbarem Stempel, der direkt mit dem Schüttgut in Verbindung steht. Dieses System wird nach Mayer (2005) den dynamischen Anforderungen der automobilen Anwendung gerecht. Das in den jeweiligen Druckkammern entstandene Gasgemisch aus Ammoniak und Kohlendioxid kann entnommen werden und über ein Bypasssystem dem Abgasstrang zugeführt werden. Ammoniumcarbamat hat sich nach heutigem Stand der Technik nicht durchgesetzt. Die Substanz zerfällt bereits bei tiefen Temperaturen nahe Raumtemperatur und neigt zur Hydrolyse. Daher wird für die Bevorratung und Dosierung im Fahrzeug ein Druckbehälter erforderlich sein, was einen hohen technischen Aufwand bedeutet [Kröcher et al. 2008].

Festharnstoff ist in seiner Struktur dem Ammoniumcarbamat sehr ähnlich. Die genauen Eigenschaften sowie das Umweltverhalten werden im Kapitel 2.4 beschrieben. Harnstoff mit einem Schmelzpunkt von 132,7 °C [Ullmann 1976c] zersetzt sich im Vergleich zu Ammoniumcarbamat bei höheren Temperaturen. Weisweiler et al. (2000) verwenden bei Modellgasuntersuchungen zur Feststoffdosierung einen Bürstendosierer, welcher eine definierte Menge verdichteten Harnstoff mittels einer rotierenden Bürste abnimmt. Das Harnstoffpulver wird einem Trägergasstrom zugeführt und über eine Breitmauldüse im Thermolysereaktor dispergiert. Herr (2004) und Käfer (2004) berichten von einem praxistauglichen Zellenraddosierer für den Einsatz im Personenwagensegment. Die Harnstoffpellets werden mittels Förderluftstrom über eine Schlauchverbindung aus der

Zelle zur Harnstoffaufbereitungsanordnung geführt. Der elektrisch beheizte Thermolyse-Reaktor kann im Hauptstrom [Müller et al. 2006] oder im Abgasnebenstrom [Müller et al. 2002] angeordnet werden. Bei letzterer Anordnung wird ein Hydrolysekatalysator verwendet, welcher die Bildung von Nebenprodukten durch die reaktive Isocyanat-Säure verhindert. Die Problematik zur Bevorratung des hygroskopischen Harnstoffgranulats ist nach Kröcher et al. (2008) beherrschbar. Eine nicht vorhandene Infrastruktur sowie der hohe technische Aufwand zur Bevorratung und Dosierung führen nach heutigem Stand der Technik nicht zu einer Serieneinführung dieser festen Reduktionsmittelträger im SCR-System.

Das Reduktionsmittel Ammoniumformiat (HCOONH_4) kann sowohl als 40 %ige wässrige Lösung als auch als Gemisch aus 20 % Harnstoff und 26 % Ammoniumformiat in Wasser eingesetzt werden. Letzteres ist im Handel unter Denoxium-30 bekannt. Gefrierpunktuntersuchungen zum Denoxium-30 von Lahti (2004) zeigen einen vergleichsweise niedrigen Kristallisationspunkt von etwa -30°C auf. Thermogravimetrische Analysen von Solla et al. (2005) zum Ammoniumformiat nach Gleichung 2.27 zeigen eine beginnende Zersetzung ab 115°C , welche bei 210°C beendet ist.



Untersuchungen am Motorenprüfstand zur NO_x -Konvertierung mit Denoxium-30 als Reduktionsmittel zeigen im Vergleich zur wässrigen Harnstofflösung Vorteile im niedrigen Temperaturbereich [Solla et al. 2005]. Koebel et al. (1998) stellen bei der Dissoziation des Ammoniumformiats die Bildung der Ameisensäure (HCOOH) nach Gleichung 2.27 fest. Modellgasuntersuchungen von Kröcher et al. (2006) bestätigen dieses und zeigen, dass die Ameisensäure erst ab Temperaturen von 300°C nach Gleichung 2.28 wieder zu Wasser und Kohlenmonoxid zerfällt. Die korrosive Wirkung der Ameisensäure gegenüber Metallen ist bekannt [Ullmann 1976aa]. Experimentelle Untersuchungen mit Denoxium-30 bei diesem vorgestellten SCR-System bestätigen im Vorfeld dieser Arbeit die korrosive Wirkung gegenüber Bauteilen der Dosiereinrichtung, was einen Serieneinsatz mit diesem System nicht ermöglicht.

Flüssige Reduktionsmittelträger zeichnen sich durch einfache Handhabung und Dosierbarkeit aus. Die wässrige Harnstofflösung, die bereits aus dem Nutzfahrzeugbereich bekannt ist, wird bei diesem vorgestellten SCR-System als Reduktionsmittelträger eingesetzt. Diese Synergieeffekte sowie die vorhandene Infrastruktur und die relativ gefahrlose Handhabung bei automobilischer Anwendung führen zum Serieneinsatz der wässrigen Harnstofflösung als NO_x -Reduktionsmittel. Die Eigenschaften und das Umweltverhalten dieses Reduktionsmittels werden in Kapitel 2.4 detailliert beschrieben.

2.3.3 SCR-System mit wässriger Harnstofflösung

Das SCR-System mit wässriger Harnstofflösung als Reduktionsmittelträger wird in diesem Kapitel zunächst grundlegend vorgestellt. Anschließend wird das für diese Arbeit verwendete System am Beispiel des Fahrzeugs Volkswagen Passat hinsichtlich spezieller Komponenten und Softwarefunktionen beschrieben.

Das SCR-System, schematisch in der Abbildung 2.5 dargestellt, lässt sich grundsätzlich in die Bereiche der abgas- und fluidführenden Komponenten sowie der Software- und Regelungsfunktionen unterteilen. Die Gestaltung dieser Komponenten orientiert sich an den gegebenen Randbedingungen des Fahrzeugs und ist daher sehr vielfältig. Die bedeutenden Variationen nach heutigem Stand der Technik werden nachfolgend kurz vorgestellt.

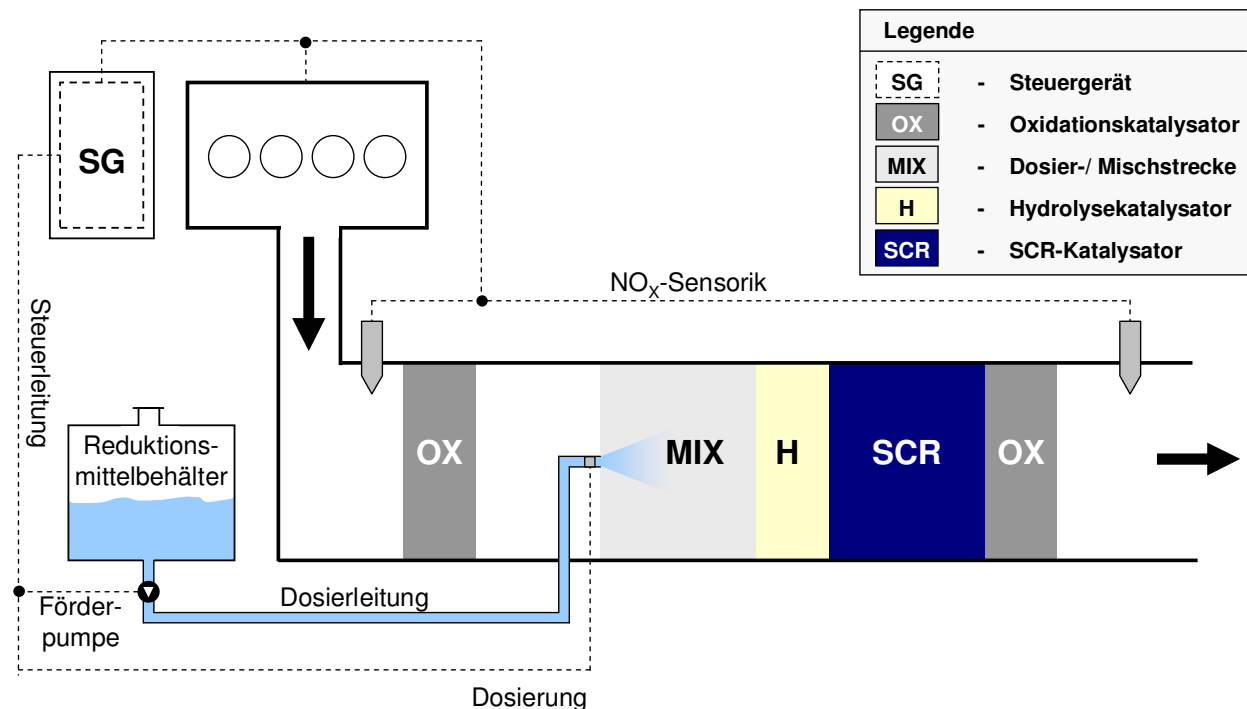


Abbildung 2.5: Schema eines SCR-Systems mit wässriger Harnstofflösung als Reduktionsmittelträger

Das Fluidsystem besteht aus einem Reduktionsmittelbehälter, einem Fördersystem aus Pumpe sowie Leitung und einer Dosiereinrichtung. Der Reduktionsmittelbehälter wird im Allgemeinen dem vorhandenen Bauraum angepasst, so dass ebenfalls geteilte Systeme Verwendung finden können. Dieses hat den Vorteil, dass hinsichtlich Kältestabilität nur ein kleiner Tank beheizt werden muss, steht aber der erhöhten Komplexität und den Mehrkosten gegenüber. Ein Tankfüllstandsgeber muss aufgrund der Überwachungsvorschrift abgasrelevanter Bauteile in das Behältersystem integriert werden, Temperatursensoren und Elemente der Heizung sind optional. Die Dosierleitungen werden hinsichtlich des Querschnitts den notwendigen Fördermengen angepasst und sind in der Regel mit Heizwendeln ausgestattet. Die Förderpumpe kann beidseitig ausgelegt sein und

baut den notwendigen Systemdruck auf oder entleert durch Rücksaugen die Dosierleitung. Die Anordnung der Förderpumpe wird flexibel zwischen Tankbehälter und Dosiersystem gewählt. Die Dosiereinrichtung ist nach heutigem Stand der Technik im Personwagensegment ohne Druckluftunterstützung im Gegensatz zu einigen Systemen im Nutzfahrzeugbereich. Die meisten Systeme verwenden Dosierventile, die direkt mit der Abgasanlage über eine Flanschverbindung verbunden sind. Die Verbindungsart, Anordnung in der Abgasanlage und Ausgestaltung der Eindosierstelle stehen in Abhängigkeit zu den verfügbaren Bauräumen, der Katalysatorenanordnung und der Beschaffenheit sowie Beständigkeit des Dosierventils. Die Kühlung der Ventile ist sowohl passiv über Kühlrippen als auch aktiv über eine Fluidzirkulation der Motorkühlflüssigkeit oder des Reduktionsmittels möglich.

Das Abgassystem besteht mindestens aus einem SCR-Katalysator und einem vorgeschalteten Dosier- und Mischbereich. Die Reduktionsmitteleinbringung kann direkt in diesen Bereich erfolgen oder über Vorkammersysteme realisiert werden. Die Verwendung eines Mischerelements zur besseren Homogenisierung ist bei kurzen Mischstrecken notwendig. Die Ausgestaltung des Mischerelements ist sehr variantenreich und steht im Zielkonflikt zwischen einem hohen Homogenisierungsgrad und der Erhöhung des Abgasgedrucks. Das Volumen sowie die Anzahl der SCR-Katalysatoren werden den Anforderungen angepasst. Die Verwendung eines Katalysators zur Beschleunigung der Hydrolyse ist insbesondere bei niederlastiger dynamischer Betriebsweise notwendig und wird über einen gesonderten Katalysator oder eine zusätzliche katalytische Beschichtung auf dem SCR-Katalysator realisiert. Die Anhebung des NO_2 -Verhältnisses erhöht nach Kapitel 2.3.1 den Wirkungsgrad und wird durch einen Oxidationskatalysator verwirklicht, welcher zur Oxidation der NO-Rohemissionen vor dem SCR-Katalysator angeordnet werden muss. Dieser Oxidationskatalysator erfüllt je nach Lage ebenfalls die Aufgabe der Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffoxidation. Ein nachgeschalteter Oxidationskatalysator, auch bekannt unter dem Namen Sperrkatalysator, kann optional verbaut werden, um überschüssiges Ammoniak in Wasser und Stickoxid zu zerlegen. Ein Durchbruch der toxischen Ammoniakemissionen wird dadurch verhindert, führt allerdings zur Erhöhung der Stickoxidemission.

Die Überwachung von abgasrelevanten Bauteilen und Funktionen mittels Fehlerlampe, akustischer und visueller Warnung sowie Wiederstartverbot ist gesetzlich vorgeschrieben. Daher werden die Funktionen der NO_x -Sensorik, des Tankfüllstands und der Dosierung elektronisch über die Software geregelt und überwacht. Systemfehler, die die Reduktionsmitteldosierung verhindern, müssen ebenso wie der Reduktionsmangel, eine Verbrauchsabweichung und die falsche Qualität des Reduktionsmittels erkannt werden. Die Umsetzung dieser Anforderungen erfolgt fahrzeugspezifisch.

In der folgenden Abbildung 2.6 wird eine mögliche Systemintegration im Personenkraftwagen dargestellt und anschließend erläutert.

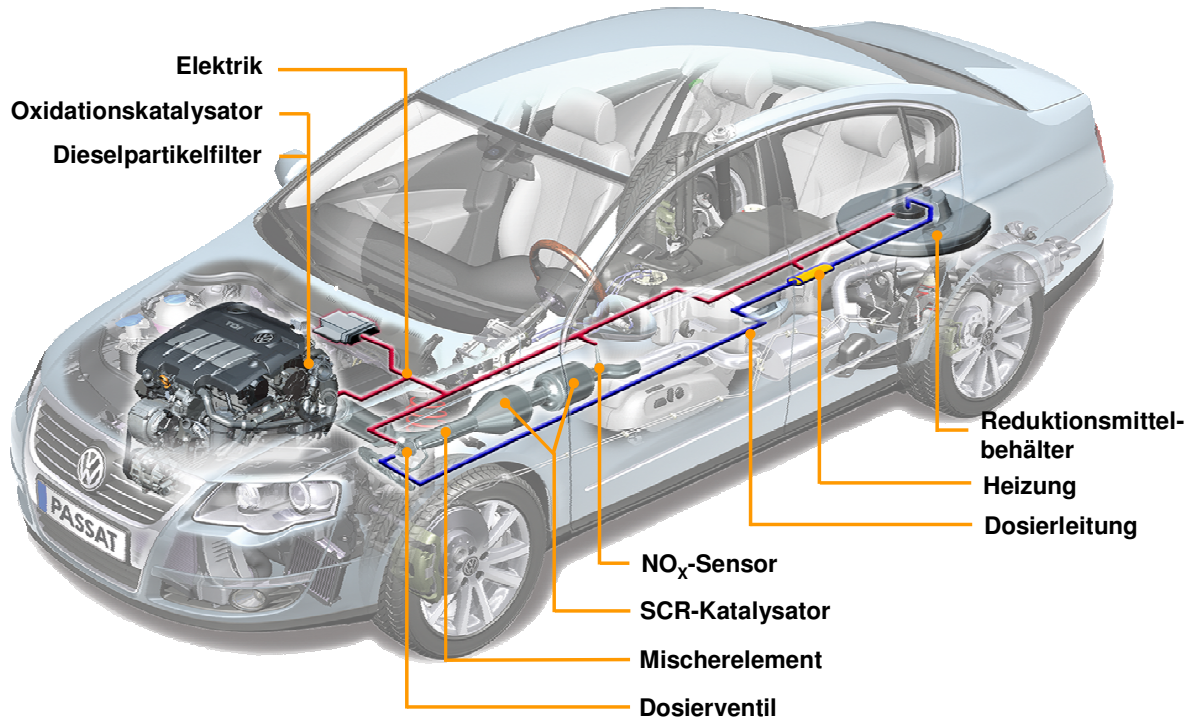


Abbildung 2.6: SCR-System mit wässriger Harnstofflösung als Reduktionsmittelträger am Fahrzeugbeispiel des Volkswagen BlueTDI Passat

Der Reduktionsmittelbehälter samt Fördermodul ist in der ehemaligen Reserveradmulde untergebracht und verfügt über ein Volumen von etwa 17 Litern. Die Befüllöffnung ist oberhalb des Tanks positioniert und über den Kofferraum zugänglich. Das Tankvolumen wird so ausgelegt, dass während des Serviceintervalls das Reduktionsmittel gewartet wird. Die Befüllung außerhalb des Kundendienstes ist über ein patentiertes Flaschensystem möglich, welches im Handel erworben werden kann. In dem Reduktionsmittel-tank ist ein Innentopf integriert, an dem oberhalb nach Abbildung 5.1 das Fördermodul befestigt ist. Der Innentopf ist mit einer elektrischen Widerstandsheizung ausgestattet, so dass das Reduktionsmittel während des Betriebes nicht gefrieren kann und nach Standzeit ein rasches Auftauen gewährleistet wird. Ein Temperatursensor im Tank ist so positioniert, dass die Heizstrategie damit sicher gesteuert wird. Die Heizstrategie ist dahingehend ausgelegt, zunächst eine kleine Volumenmenge im Innentopf aufzutauen. Die Menge ist zur Systembefüllung ausreichend, so dass die Dosierbereitschaft schnellstmöglich hergestellt wird. Der Innenbehälter ist als Schwapptopf ausgelegt, so dass diese kleine Volumenmenge über Verbindungsschlitze das Gesamtvolumen sukzessive auftaut. Die Füllstandsensorik mittels Levelsensoren nach dem Messprinzip der elektrischen Leitfähigkeit ist ebenfalls in dem Innentopf untergebracht. Bei Reduktionsmittel-mangel wird der Fahrzeugführer über eine Anzeige im Schalttafelinstrument infor-

miert und zur Nachfüllung aufgefordert. Wird kein Reduktionsmittel nachgefüllt, erfolgt nach ausreichender akustischer und visueller Warnung ein Wiederstartverbot. Die Dosierleitung verfügt über eine Isolierung und eine elektrische Heizung, die bei Erreichung der Grenztemperatur über das Steuergerät eingeschaltet wird. Ein Einfrieren des Reduktionsmittels während des Betriebs ist daher nicht möglich. Das Reduktionsmittel wird nach Abstellen des Fahrzeugs in den Tank zurückgesaugt. Dieses verhindert neben einer eingefrorenen Leitung auch die Bauteilschädigung infolge Volumenausdehnung beim Einfrieren. Nach Fahrzeugstart wird die Dosierung freigegeben, sobald das System die notwendige Betriebstemperatur erreicht hat. Eine Pumpe mit integriertem Drucksensor fördert das Medium mit ca. 5 bar in die Dosierleitung. Die Dosierung wird über ein im Motorsteuergerät abgelegtes NO_x-Rohemissionsmodell geregelt, welches den Einsatz eines NO_x-Sensors zur Messung der NO_x-Rohemissionen einspart. Auf Basis der somit bekannten Stickoxidrohmissionen wird das Dosierventil elektronisch angesteuert und dosiert über eine Dreilochdüse in den Abgasstrang ein. Die Positionierung des Dosierventils steht aufgrund der Einhaltung maximal zulässiger Temperaturen im Zielkonflikt mit der Forderung nach hohen Abgastemperaturen zur optimalen Verdampfungsrates des Reduktionsmittels. Die Verwendung einer Rohrführung im S-Format ermöglicht eine koaxiale Anbringung des Dosiermoduls zur Abgasströmung. Die Anbindung wird aufgrund der maximal zulässigen Dosierventiltemperatur über einen Stutzen realisiert. Das eingespritzte Reduktionsmittel wird vom Abgas aufgenommen und trifft auf einen Mischer. Dieses Mischerelement führt zu einer besseren Aufbereitung des Reduktionsmittels, so dass sich eine optimale Gleichverteilung einstellt. Das Reduktionsmittel wird somit schneller in die Gasphase überführt und trifft möglichst homogen auf den SCR-Katalysator. Der SCR-Katalysator besteht aus insgesamt zwei in Reihe geschalteten Katalysatoren, wobei der vordere über ein kleineres Volumen verfügt. Dieses führt zum schnelleren Erreichen der Betriebstemperatur. Zusätzlich wird die Strömung durch die Einschnürung erneut verwirbelt, so dass der Ammoniakanteil homogenisiert auf den zweiten SCR-Katalysator trifft. Die Fehlerüberwachung wird über eine SCR-Katalysator-Wirkungsgraddiagnose sichergestellt. Dabei werden die Stickoxidemissionen nach SCR-Katalysator mit einem NO_x-Sensor gemessen, der Wirkungsgrad unter Bezug auf das Rohemissionsmodell im Steuergerät berechnet und anschließend mit dem Schwellwert verglichen.

Weiterführende Informationen zur Umsetzung und Integration eines SCR-Systems in Fahrzeugen kann den Ausführungen nach Breitbach et al. (2007), Dorenkamp et al. (2008), Frisse et al. (2008), Gruber et al. (2008), Middelhauve et al. (2008), Schommers (2008), Brüne et al. (2009) und Lueckert (2009) entnommen werden.

2.4 Umweltverhalten und Eigenschaften wässriger Harnstofflösung

Die wässrige Harnstofflösung mit einem Harnstoffgehalt von 32,5% wird international unter anderem unter der Produktbezeichnung „AdBlue“ vertrieben. Dieser Name wurde gemeinsam von Vertretern der Mineralölwirtschaft, der chemischen Industrie, der Fahrzeugindustrie und deren Zulieferern als eingetragenes Warenzeichen auf der VDA-Sitzung vom 15.11.2001 geschaffen [DGMK 2003]. Die Qualitätsanforderungen dieses NO_x-Reduktionsmittels sind in der deutschen Norm DIN 70070 und der internationalen Norm ISO 22241 definiert. In der folgenden Tabelle 2.2 werden die genormten Qualitätsmerkmale sowie deren Prüfverfahren dargestellt.

Tabelle 2.2: Qualitätsmerkmale und Prüfverfahren nach [DIN 2005a] und [DIN 2005b]

Prüfmerkmal	Einheit	Grenzwert		Prüfverfahren
		min.	max.	
Harnstoffgehalt	% (m/m)	31,8	33,2	Verbrennung
				Bestimmung der Brechzahl
Dichte bei T = 20 °C	kg/m ³	1087,0	1093,0	Aräometer
				U-Rohr-Oszillation
Brechzahl bei T = 20 °C	-	1,3814	1,3843	Bestimmung der Brechzahl
Alkalität als NH ₃	% (m/m)	0,0	0,2	Potentiometrische Titration
Biuret	% (m/m)	0,0	0,3	Photometrisches Verfahren
Aldehyde	mg/kg	0,0	5,0	Photometrisches Verfahren
Unlösliche Bestandteile	mg/kg	0,0	20,0	Gravimetrisches Verfahren
Phosphat (PO ₄)	mg/kg	0,0	0,5	Photometrisches Verfahren
Calcium	mg/kg	0,0	0,5	ICP-OES
Eisen	mg/kg	0,0	0,5	ICP-OES
Kupfer	mg/kg	0,0	0,2	ICP-OES
Zink	mg/kg	0,0	0,2	ICP-OES
Chrom	mg/kg	0,0	0,2	ICP-OES
Nickel	mg/kg	0,0	0,2	ICP-OES
Aluminium	mg/kg	0,0	0,5	ICP-OES
Magnesium	mg/kg	0,0	0,5	ICP-OES
Natrium	mg/kg	0,0	0,5	ICP-OES
Kalium	mg/kg	0,0	0,5	ICP-OES
Identität	-	Vergleichsmuster identisch		FTIR-Spektrometrie

Die wässrige Harnstofflösung (32,5 %) ist eine farblose, alkalische Flüssigkeit und verfügt über einen schwachen ammoniakhaltigen Eigengeruch. Die Lösung ist nicht entzündlich und nicht explosionsgefährlich [BASF 2006a], kann aber beim Erhitzen Ammoniak freisetzen, welches nach Kapitel 2.1.3 als gefährlich eingestuft wird. Die Lösung ist nicht toxisch, weder Gefahrstoff noch Gefahrgut und wird in die niedrigste Wassergefährdungsklasse 1 eingeordnet [DGMK 2003]. Genaue Angaben zur Toxikologie und Ökologie können BASF (2006a) entnommen werden. Insgesamt sind keine besonderen Gefahren für Mensch und Umwelt bekannt und nach der EU-Chemikalien-Richtlinie 67/548/EU gilt die wässrige Harnstofflösung (32,5 %) als ungefährlich.

AdBlue besteht aus 32,5 % technisch reinem Harnstoff und 67,5 % demineralisiertem Wasser. Dieses Mischungsverhältnis wird aufgrund des Eutektikums nach Abbildung 2.7 gewählt. Bei dieser Konzentration hat der Kristallisationspunkt mit $-11,5^{\circ}\text{C}$ ein Minimum erreicht. Eine Verschiebung des Mischungsverhältnisses führt zu einem veränderten Kristallisationsverhalten und wird nachfolgend beschrieben.

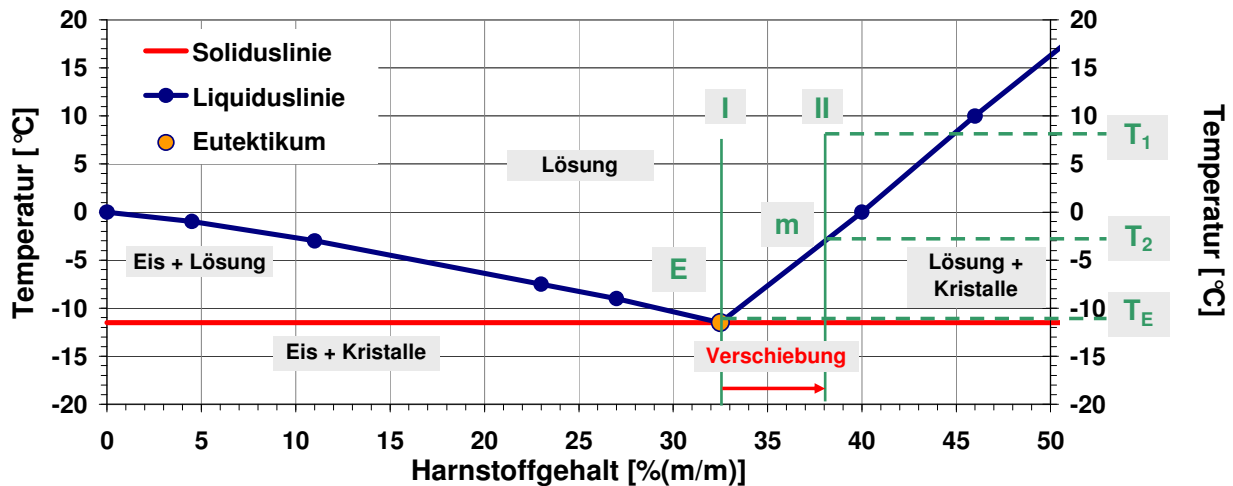


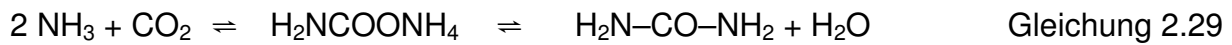
Abbildung 2.7: Phasendiagramm einer wässrigen Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffanteil – Darstellung des Kristallisationsverhaltens bei Verschiebung des Mischungsverhältnisses

Die Zusammensetzung I entspricht der genormten Reduktionsmittellösung. In diesem Beispiel wird von einem Wasseraustrag ausgegangen, so dass ein Mischungsverhältnis von 38 % Harnstoff erreicht wird. Diese Lösung mit der Zusammensetzung II und der Temperatur $T_1=8^{\circ}\text{C}$ wird kontinuierlich abgekühlt. An dem Punkt m mit einer Temperatur $T_2=-3^{\circ}\text{C}$ beginnt der Harnstoff zu kristallisieren. Damit liegen feste Harnstoffkristalle in der Reduktionsmittellösung vor. Während der weiteren Abkühlung scheidet immer mehr Harnstoff aus, welches zur Anreicherung des Wassers entlang der Liquiduslinie führt. Bei Erreichen der Temperatur T_E hat die Lösung wieder die Zusammensetzung des eutektischen Punkts. Eine weitere Abkühlung führt zur gleichzeitigen Kristallisation von Harnstoff und Wasser.

Zwecks Aufbewahrung und Transport von wässriger Harnstofflösung sind ausschließlich beständige Materialien zu verwenden, wie legierte Stähle und ausgewählte Polymere (Polyethylen, Polypropylen). Insbesondere unlegierte Stähle, Zink überzogener Stahl, Kupfer und Kupferlegierungen sind bedingt durch ihre schwache Resistenz gegenüber wässriger Harnstofflösung nicht geeignet [ISO 2006a]. Beispielsweise wird Kupfer in Verbindung mit Ammoniak gelöst und bildet sich zu Tetramin-Komplexen aus, was an einer blauen Verfärbung erkennbar wird [Holleman et al. 2007].

Harnstoff mit der chemischen Formel $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ist eine farblose, geruchlose, kristalline, hygroskopische und leicht wasserlösliche Substanz. Harnstoff wird technisch in geschlossenen Anlagen bei erhöhtem Druck und Temperatur aus Kohlendioxid CO_2 und Ammoniak NH_3 über Ammoniumcarbamat $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$ als Zwischenstufe nach Gleichung

chung 2.29 hergestellt. Harnstoff ist das Endprodukt des Eiweißstoffwechsels aller Säugetiere. Der Mensch scheidet täglich 20–35 g dieser Substanz über seinen Urin aus [BUA 1991].



Der Harnstoff wird neben seiner Weiterverarbeitbarkeit zu Melamin und Formaldehyd-Kondensaten in der chemischen Industrie als Düngemittel sowie Futtermittelzusatz in der Landwirtschaft verwendet. Dieses liegt an der leichten biologischen Abbaubarkeit, da viele Bakterien und Pilze Harnstoff enzymatisch in Ammoniak und Kohlendioxid aufspalten können. Der Ammoniak liegt im Boden als Ammonium NH_4^+ vor, welches über bakterielle Nitrifikation der Pflanze als Stickstoff zur Verfügung steht. Untersuchungen zeigen, dass Harnstoff aus biologischen Kläranlagen mit einem Eliminationsgrad von 96% innerhalb von 16 Tagen abgebaut wird. Die ökotoxikologischen und toxikologischen Wirkungsdaten ergeben keinen Hinweis auf eine Gefährdung [BUA 1991]. Gleichmaßen sind weder sensibilisierende, krebserregende noch mutagene Wirkungen bekannt [DGMK 2003]. Harnstoff ist nach Anhang VI der Gefahrstoffverordnung [GefStoffV 1990] nicht als Gefahrstoff aufgeführt. Daher besteht gemäß Chemikaliengesetz keine Verpflichtung zur Kennzeichnung [DGMK 2003]. Nach Einstufung durch [GBML 1990] wird Harnstoff als schwach wassergefährdend (Wassergefährdungsklasse 1) eingestuft. Insgesamt wird Harnstoff der Stoffgruppe III zugeordnet – Stoffe mit nach derzeitigem Kenntnisstand geringem Gefährdungspotential für die Allgemeinbevölkerung und die Umwelt [BUA 1991]. Die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften von wässriger Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffgehalt werden in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Eigenschaften wässriger Harnstofflösung mit Harnstoffanteil von 32,5 % [BASF 2006b]

Chemische / Physikalische Eigenschaften			
Art	Formelzeichen	Einheit	Wert
CAS-Nr. (Harnstoff)	-	[-]	57-13-6
Chemische Formel (Harnstoff)	$\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$	[-]	-
Molmasse (Harnstoff)	M	[g/mol]	60,06
pH-Wert	pH	[-]	9,0 - 9,5
Siedepunkt	$T_{\text{Sdp, Red}}$	[°C]	>100
Kristallisationspunkt	$T_{\text{Ksp, Red}}$	[°C]	-11,5
Viskosität [25 °C]	μ_{Red}	[mPa·s]	1,4
Wärmeleitfähigkeit [25 °C]	λ_{Red}	[W/(m·K)]	0,57
Oberflächenspannung [20 °C]	σ_{Red}	[mN/m]	>65
Spezifische Heizkapazität [25 °C]	$C_{p, \text{Red}}$	[J/(g·K)]	3,51
Spezifische Heizkapazität [-30 °C]	$C_{p, \text{Red}}$	[J/(g·K)]	1,59
Dampfdruck [20 °C]	$p_{\text{Red, Dampf}}$	[hPa]	23

2.5 Thermische Zersetzung von wässriger Harnstofflösung

Die Temperaturen des Abgases eines Verbrennungsmotors stehen in Abhängigkeit zu dem jeweiligen Betriebspunkt des Motors. Der Lastzustand wird von dem Fahrer über die Fahrpedalstellung und die Gangwahl festgelegt. Bei modernen Verbrennungsmotoren wird der Betriebspunkt in Abhängigkeit des Lastzustandes, der Energiezufuhr und der Fahrwiderstände des Fahrzeugs in einem Steuergerät elektronisch berechnet. Die Betriebspunkte sind in einem so genannten Kennfeld hinterlegt. An der Messstelle T_5 (Temperatur nach Dieselpartikelfilter) können maximale Temperaturen von 650°C auftreten. Die Temperaturen der nachfolgenden Bauteile der Abgasanlage können aus konstruktiven Gründen stark variieren. Die Reduktionsmitteldosierung erfolgt innerhalb dieser Arbeit direkt in das heiße Abgas. Das Wasser als Bestandteil der zugeführten Lösung geht unter atmosphärischem Normaldruck bei 100°C in den gasförmigen Aggregatzustand über. In den folgenden Abschnitten werden zunächst die gewünschten primären Zersetzungsmechanismen dargestellt und anschließend wird die Harnstoffzerersetzung anhand bekannter thermogravimetrischer Analysen betrachtet. Daraus werden mögliche Folgereaktionen abgeleitet und erläutert.

2.5.1 Primäre Zersetzungsprodukte des Harnstoffs

Harnstoff zersetzt sich bei Zuführung der thermischen Energie des Abgases idealisiert zu gleichen Teilen in Ammoniak NH_3 und Isocyanensäure HNCO . Der Schmelzpunkt von Harnstoff liegt bei $132,7^\circ\text{C}$ [Ullmann 1976c]. Die Zersetzung von Harnstoff beginnt bei langsamen Erhitzen bereits ab Temperaturen von etwa 80°C [Kobel et al. 2003, Kunz 1996]. Die Zersetzung aus der Schmelze tritt bei 152°C ein [Schaber et al. 1999]. Dieser erste reversible [Kunz 1996] Reaktionsschritt nach Gleichung 2.30 wird als Thermolyse bezeichnet.



Die beim Primärzerfall gebildete Isocyanensäure HNCO wird nach Gleichung 2.31 mittels Wasser H_2O zu Ammoniak NH_3 und Kohlendioxid CO_2 hydrolysiert.



Die farblose, stechend sowie reizende Isocyanensäure verfügt über einen Schmelzpunkt von -86°C [Ullmann 1976c]. Diese wenig beständige Cyansauerstoffsäure neigt bei Temperaturen oberhalb von 0°C zur Polymerisation [Ullmann 1976b]. Die wichtigsten Folgereaktionen der Harnstoffzersetzungsprodukte werden in dem anschließenden Kapitel beschrieben, da die erwünschten Reaktionen nach Gleichung 2.30 und 2.31 nicht ausschließlich auftreten.

2.5.2 Thermogravimetrische Analyse der Harnstoffzerersetzung

Die Betrachtung bekannter Analysen zum Harnstoffzersetzungsprozess sowie der Derivate gibt Aufschluss, in welchen Temperaturbereichen und Umfängen sowohl mit einer Bildung als auch mit der Zersetzung von Folgeprodukten zu rechnen ist.

In der folgenden Abbildung 2.8 wird die Zersetzung von Harnstoff und die Bildung der Folgeprodukte nach Schaber et al. (1999) dargestellt. Die Daten basieren auf einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) und einer Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC). Bei der Thermogravimetrie wird die Masse oder Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur T oder Zeit t in einem offenen System gemessen, während die Proben­temperatur mit konstanter Heizrate $\beta = dT/dt$ erhöht wird [Cammenga 1989]. Die HPLC ist ein Verfahren der Säulen-Flüssigkeitschromatographie bei der die Probe durch eine flüssige mobile Phase unter hohem Druck über eine feste stationäre Phase transportiert wird. Je nach Art der Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase und Probe unterscheidet man folgende Trennmechanismen: Adsorptions-, Verteilungs-, Ionenaustausch-, Ionenpaar- und Ausschlusschromatographie [Otto 2000; Unger et al. 1995].

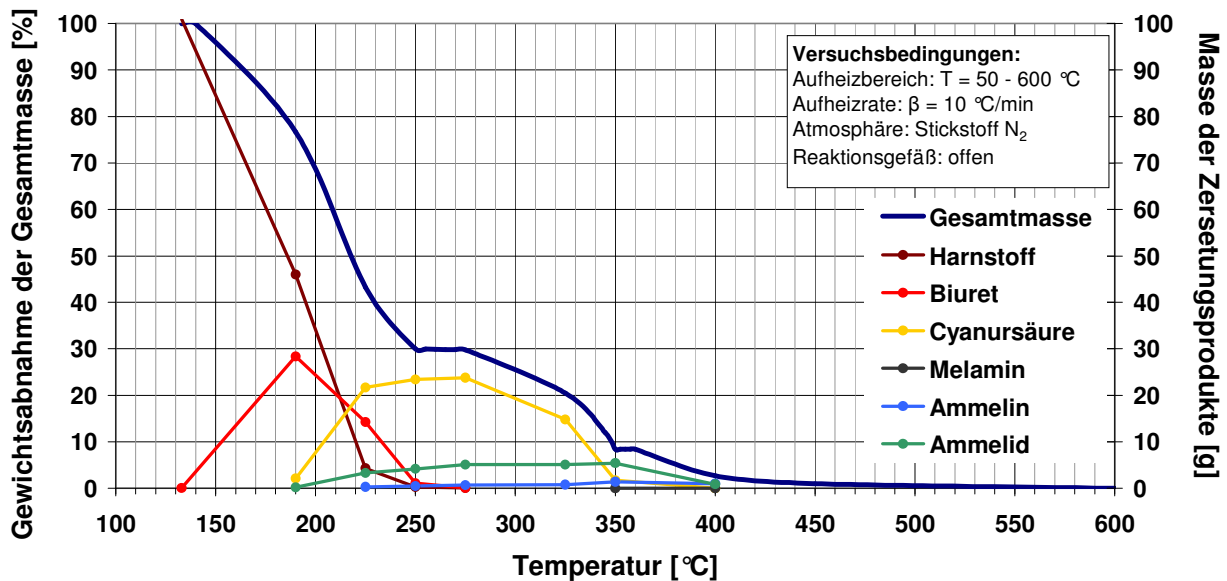


Abbildung 2.8: Aufzeichnung der Harnstoffzerersetzung als Abnahme der Gesamtmasse mittels thermogravimetrischer Analyse und der Bildung von Folgeprodukten mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie nach Schaber et al. (1999)

Das Zersetzungsverhalten und die Bildung der Harnstofffolgeprodukte stehen in Abhängigkeit der gewählten Reaktionsbedingungen. Dabei sei insbesondere auf den Aufheizbereich, die Heizrate, die Art des Reaktionsgefäßes und auf die Beschaffenheit der Atmosphäre hinsichtlich Druck und Zusammensetzung verwiesen. Im Folgenden werden verschiedene Analysen aus der Literatur dargestellt.

Schaber et al. (1999) führen thermogravimetrische Analysen im offenen Gefäß mit einer Heizrate von 10°C/min über einen Temperaturbereich von 50°C bis 600°C unter Stickstoffatmosphäre durch. Ein dreistufiger Zersetzungsprozess mit zwei Ebenen ist nach Abbildung 2.8 erkennbar. Die erste Stufe mit einem Massenverlust von 70 % wird bei einer Temperatur von 250°C erreicht. Bis zum Beginn der zweiten Zersetzungsstufe mit einer Temperatur von 275°C liegt kein merklicher Massenverlust vor, während am Ende dieser Stufe bei 350°C ein Verlust von 21,6 % zu verzeichnen ist. Das zweite Plateau liegt zwischen 350°C und etwa 360°C und wird von der dritten Zersetzungsstufe mit einem Verlust von 8,4 % gefolgt. Ein merklicher Massenverlust wird insgesamt erst ab einer Temperatur von 140°C beobachtet. In einem zweiten Bericht von Schaber et al. (2004) werden unter gleichen Bedingungen die grundsätzlichen Ergebnisse mit leicht veränderten Zersetzungsstufen von 71 % Massenverlust bis 250°C, 24 % Massenverlust bis 350°C und 5 % Massenverlust über 350°C hinaus bestätigt.

Die Analysen von Fang et al. (2003) werden bei verschiedenen Temperaturniveaus mit einem Intervall von 20 min durchgeführt. Dabei werden zwei Ebenen des Masseverlaufs mit Beginn bei 250°C und 360°C beobachtet. Daraus wird ebenfalls ein dreistufiger Zersetzungsprozess deutlich. Bis zum Erreichen der ersten Ebene werden 50 % Masseverlust angegeben und weitere 40 % bis zur zweiten Ebene.

Die TGA von Stradella et al. (1993) wird mit einer Heizrate von 10°C/min unter Zuführung von Argon durchgeführt. Es wird auch ein dreistufiger Prozess beschrieben. Die erste Stufe zwischen 135°C und 220°C wird mit 69 % Massenverlust angegeben, die zweite Stufe erreicht von 224°C bis 257°C einen Verlust von 13,3 % und die dritte Stufe beginnt ab 307°C bis 372°C mit 17,5 % Massenverlust.

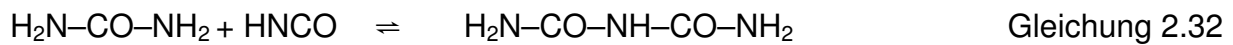
Die thermogravimetrischen Analysen zeigen grundsätzlich eine Harnstoffzerersetzung bestehend aus drei Stufen auf. Die Masseverluste und die Temperaturbereiche der einzelnen Stufen weichen teilweise voneinander ab, was mit unterschiedlichen Versuchsbedingungen in Verbindung steht. Die erste Stufe besteht nach Abbildung 2.8 aus der Zersetzung des Harnstoffs und des gebildeten Biurets sowie der Entstehung der Cyanursäure. Während der zweiten Stufe wird der überwiegende Anteil an Cyanursäure wieder zersetzt und leichte Anteile an Ammelid bilden sich aus. Diese werden neben den geringen Anteilen an Ammelin und Melamin im dritten Schritt wieder zersetzt. Diese grobe Korrelation zu den Harnstofffolgeprodukten wird neben den Untersuchungen nach Schaber et al. (1999) und (2004) ebenfalls von Stradella et al. (1993) und Fang et al. (2003) bestätigt.

Die genauen Reaktionsmechanismen zur Bildung von Harnstofffolgeprodukten werden in dem nachfolgenden Kapitel 2.5.3 behandelt.

2.5.3 Folgereaktionen der Harnstoffzersetzungsprodukte

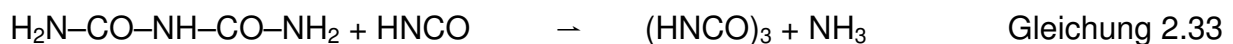
Die beim Primärzerfall gebildete Isocyan Säure ist in der Gasphase bei Anwesenheit von Wasserdampf bis zu Temperaturen von 700 °C bis 1000 °C für mehrere Sekunden stabil [Herr 2004]. Daher können unter bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen neben der erwünschten Hydrolyse nach Gleichung 2.31 auch unerwünschte Folgereaktionen verlaufen.

Die Isocyan Säure kann nach Gleichung 2.32 mit Teilen des unzeretzten Ausgangsstoffes reversibel [Kunz 1996] zu Biuret reagieren. Die langsame Bildung von Biuret beginnt bereits ab einer Temperatur von 100 °C [Ullmann 1976c]. Nach Schaber et al. (1999) bildet sich ab 152 °C Biuret merklich aus.

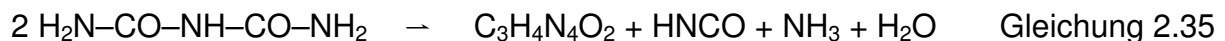


Der Feststoff Biuret besteht aus farblosen, hygroskopischen Kristallen [Jakupke et al. 1987]. Biuret ist in siedendem Wasser gut löslich und verfügt über eine Schmelztemperatur von 193 °C [Ullmann 1976c]. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes zerfällt Biuret wieder in Harnstoff und Isocyan Säure [Stradella et al. 1993, Schaber et al. 1999]. Der Harnstoff ist bei dieser Temperatur nicht stabil und zerfällt nach Gleichung 2.30 zu Ammoniak und Isocyan Säure.

Biuret kann in einem Temperaturbereich von 175 °C bis 190 °C mit Isocyan Säure nach Gleichung 2.33 Cyanursäure $(\text{HNCO})_3$ und nach Gleichung 2.34 Ammelid $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ unter Abspaltung von Ammoniak bzw. Wasser ausbilden [Schaber et al. 1999]. Die Reaktionsgeschwindigkeiten dabei sind sehr gering.



Bei der Biuretzersetzung kann ab Temperaturen von 193 °C aus der Schmelze nach Gleichung 2.35 sehr langsam Ammelid $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ gebildet werden [Schaber et al. 1999].



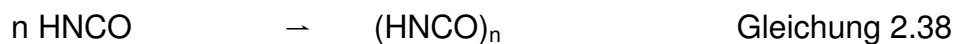
Die Bildung von Ammelin $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$ kann erstmals bei einer Temperatur von 225 °C nach Gleichung 2.36 beobachtet werden [Schaber et al. 1999].



Biuret kann nach Gleichung 2.37 mit einem weiteren Molekül Isocyan Säure zu Triuret $(\text{NH}_2)_2(\text{CO})_3(\text{NH})_2$ reagieren [Lienhard 1954, Kunz 1996]. Die Bildung von Triuret erfolgt bei der Harnstoffzersetzung aus dünner Schicht (0,1–1,0 mm) in einem Temperaturbereich 120 °C bis 125 °C [Jakupke 1987]. Triuret verfügt über einen Schmelzpunkt von 231 °C [Lienhard 1954] und ist in Wasser schwer löslich [Hays et al. 1973].



Die Isocyan Säure kann nach Gleichung 2.38 in einem Temperaturbereich von 130 °C bis 150 °C durch Polymerisation Cyamelid ausbilden [Kunz 1996].



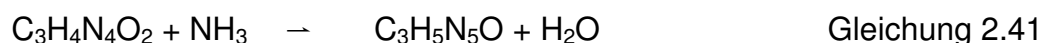
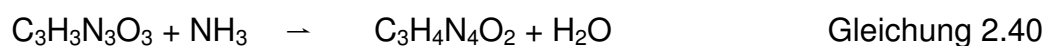
Das Cyamelid liegt kettenförmig vor und ist schwer zersetzbar [Kern et al. 1954]. Cyamelid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure, während die Löslichkeit in organischen Medien nicht gegeben ist [Hantzsch 1905].

Bei Temperaturen ab $T=150\text{ °C}$ kann die Isocyan Säure nach Gleichung 2.39 zu Cyanursäure trimerisieren [Kunz 1996]. Die Cyanursäurebildung findet nach Ullmann (1976b) in einem Temperaturbereich von 200 °C bis 280 °C statt. Nach Schaber et al. (1999) erreicht die Massebildung bei 250 °C ein Maximum, während die Reaktionsgeschwindigkeit ab 193 °C zunimmt.



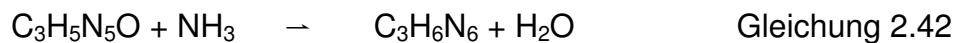
Dieses Trimerisationsprodukt der Isocyan Säure ist ein farbloses Kristall mit einem Schmelzpunkt zwischen 320 °C und 330 °C und ist in Wasser wenig löslich [Ullmann 1976b, Schaber et al. 1999].

Bei hohen Temperaturen ab 325 °C können die Feststoffe Ammelid, Ammelin und Melamin entstehen. Die Entstehung von Ammelid und Ammelin nach Gleichung 2.35 und 2.36 ist in diesem Temperaturbereich auszuschließen, da nach Schaber et al. (1999) weder Harnstoff noch Biuret bei Temperaturen ab 325 °C vorhanden sind. Daher ist die Bildung von Ammelid und Ammelin auf die Aminierung unter Abspaltung von Wasser nach Gleichung 2.40 und 2.41 zurückzuführen. Die Aminierung wird ebenfalls von Fang et al. (2003) beschrieben.



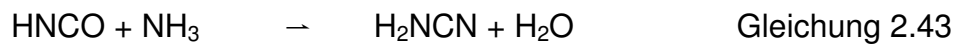
Die Stoffe Cyanursäure, Ammelid, Ammelin und Melamin werden durch ihre funktionellen Gruppen unterschieden. Die Cyanursäure verfügt über drei Hydroxylgruppen, Ammelid besitzt zwei Hydroxylgruppen und eine Aminogruppe, Ammelin hat eine Hydroxylgruppe und zwei Aminogruppen und das Melamin weist drei Aminogruppen auf. Die Stoffe Ammelid und Ammelin zersetzen sich nach Schaber et al. (1999) bei Temperaturen größer 410 °C und 435 °C.

Die Bildung von Melamin kann nach Schaber et al. (1999) in geringen Mengen erstmals bei Temperaturen zwischen 325 °C bis 350 °C beobachtet werden. Die Aminierung von Ammelin nach Gleichung 2.42 ist eine mögliche Reaktion.



Nach Das-Cupta (1933) findet diese Reaktion unter hohem Druck oder nach Schiltknecht (1963) unter sehr hohen Temperaturen statt.

Ein weiterer Bildungsmechanismus wird nach Ostrogovich et al. (1965) durch eine Trimerisation von Cyanamiden H_2NCN nach Gleichung 2.44 beschrieben. Cyamide können in geringen Mengen in der Gasphase nach Gleichung 2.43 durch eine Reaktion der Isocyanensäure HNCO mit Ammoniak NH_3 entstehen [Schaber et al. 1999].



Das weiße, geruchlose Melamin beginnt in geringen Mengen ab 280 °C unter Ammoniakabspaltung zu sublimieren [BUA 1992]. Dieses führt zu Schwierigkeiten bei der Schmelzpunktbestimmung, so dass nach [Ullmann 1976d] unterschiedliche Angaben von 354 °C und 357 °C vorliegen. Formaldehyd reagiert leicht mit den Aminogruppen des Melamins, so dass Aminoplaste entstehen [Ullmann 1976d, BUA 1992], welche sich leicht vernetzen [Ullmann 1976a].

Die beschriebenen Mechanismen der Harnstoffzersetzung und die Bildung von Folgeprodukten werden in der Abbildung 2.9 als Übersicht zusammengestellt. Die Isocyanensäure HNCO ist eine wichtige Ausgangsbasis für die Bildung von Harnstofffolgeprodukten. Neben der gewünschten Hydrolyse zu Ammoniak wird der Reaktionsweg der Polymerisation zu Cyamelid, der Trimerisierung zu Cyanursäure sowie dessen Folgeprodukte und der Biuretbildung dargestellt. Die möglichen Reaktionen, die sich aus der Schmelze von Biuret bei langsamer Reaktionsgeschwindigkeit ergeben können, werden ebenfalls dargestellt.

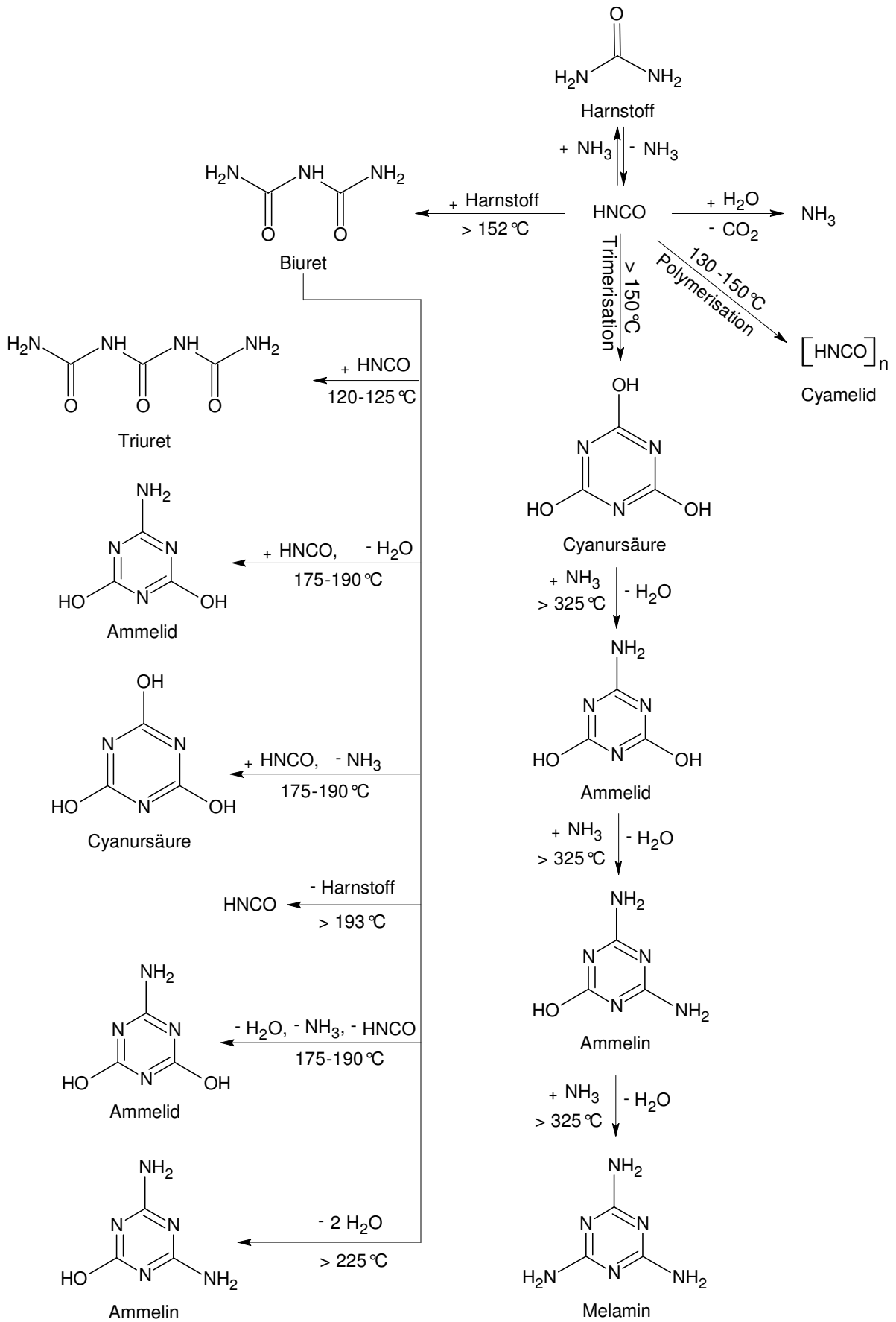


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Zersetzungsmechanismen wässriger Harnstofflösung und Bildung möglicher Harnstofffolgeprodukte

3 Abgrenzung und Ziele dieser Arbeit

In dieser Arbeit werden Problemstellungen des Reduktionsmittels behandelt, zu denen bekanntermaßen die begrenzte Kältestabilität, die Reduktionsmittelalterung und die Neigung zur Ablagerungsbildung gehören. Während das Kälteverhalten mittels beheizter Leitungen und Behälter verbessert wird, ergeben sich für das Alterungs- und Ablagerungsverhalten im Bereich der Personenkraftwagen besondere Probleme.

Das Alterungsverhalten wässriger Harnstofflösung soll unter realen Bedingungen im Personenkraftwagen untersucht werden. Grundlegende chemische und physikalische Einflussparameter sollen zunächst theoretisch bewertet werden und anschließend experimentell ermittelt werden. Auf Basis dieser Identifikation und Bewertung von Alterungsmechanismen soll ein mathematisches Modell erstellt werden, welches eine Bestimmung des Alterungszustandes einer Reduktionsmittellösung näherungsweise erlaubt. Ferner sollen im Rahmen dieser Arbeit die veränderten Eigenschaften bei Reduktionsmittelalterung bestimmt werden, so dass gleichzeitig die möglichen Wechselwirkungen zwischen der veränderten Reduktionsmittelqualität und den Komponenten zur Systemfunktionalität, dem Wirkungsgrad und den Emissionen bewertet werden können. Aus einer Beeinträchtigung des Abgasnachbehandlungssystems können erhöhte oder unerwünschte Emissionsbestandteile resultieren, welche Umwelt und Gesundheit belasten. Die Betrachtung der Emissionen soll einen hohen Stellenwert erhalten. Gegebenenfalls sollen Möglichkeiten und Maßnahmen entwickelt und diskutiert werden, die zur Kompensation der jeweiligen Systembeeinträchtigung führen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll weiterhin ein Beitrag zur Aufklärung des Ablagerungsverhaltens bei Dosierung wässriger Harnstofflösung in Abgasanlagen von Personenkraftwagen geleistet werden. Dazu sollen durch Versuche mit realen Fahrzeugsystemen Hypothesen zu den Ablagerungsmechanismen entwickelt werden. Das Vorkommen von Ablagerungen in der Abgasanlage soll ebenso Bestandteil dieser Untersuchungen sein wie die Charakterisierung realer Ablagerungen hinsichtlich Zusammensetzung und Zersetzungsverhalten. Grundlegend sollen relevante chemisch-physikalische Einflussparameter untersucht werden, die bei einer Ablagerungsbildung bedeutsam sein können. Ferner soll in dieser Arbeit geklärt werden, inwiefern sich eine Reduktionsmittelalterung auf den Prozess der Ablagerungsbildung auswirken kann. Abschließend sollen auf Basis der gesamten Untersuchungsergebnisse Möglichkeiten zur Vermeidung und Verringerung von Harnstoffablagerungen abgeleitet und diskutiert werden.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit sollen unter Berücksichtigung einer realen Anwendung durchgeführt werden, so dass eine weitere Aufgabe in der nachvollziehbaren Übertragung von der realen Anwendung auf Systeme im labortechnischen und zeittraffenden Maßstab besteht.

4 Theoretische Überlegungen

In diesem Kapitel wird zunächst die Alterung der wässrigen Harnstofflösung für die vorliegende Arbeit definiert. Anschließend wird theoretisch dargelegt, inwiefern äußere Faktoren Einfluss auf den chemischen und physikalischen Zustand der wässrigen Harnstofflösung nehmen können. Diese Überlegungen dienen als Grundlage für die weiterführenden experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit. Abschließend wird die notwendige Versuchssystematik entwickelt und betrachtet.

4.1 Definition des Alterungszustandes wässriger Harnstofflösung

Eine Alterung wird innerhalb der Werkstoffkunde nach Brockhaus (2006) als mit der Zeit zunehmende, irreversible Veränderung der Struktur und Eigenschaft von Materialien durch Gebrauch und Lagerung bezeichnet.

Die wässrige Harnstofflösung als Reduktionsmittel zur Abgasnachbehandlung von Stickoxidemissionen unterliegt aus technischen Gesichtspunkten einem hohen qualitativen Standard. Die Spezifikationen sind nach Tabelle 2.2 in der ISO 22241-1 festgelegt. Die Einhaltung von Qualitätsmerkmalen ist eine Voraussetzung zur Beständigkeit und Funktionalität einzelner Komponenten in modernen Abgasnachbehandlungssystemen der Fahrzeugindustrie. Der Harnstoffgehalt des Reduktionsmittels wird auf einen Bereich von 31,8 % bis 33,2 % festgelegt, da sich die Lösung nach Abbildung 2.7 in einem Eutektikum befindet und nur in diesem Punkt über spezielle Eigenschaften, wie z.B. Kältebeständigkeit, verfügt. Die Alkalität und der Biuretgehalt sind neben dem Harnstoffgehalt als Indikatoren für den Prozess der Harnstoffzersetzung zu verstehen. Eine Normung dieser Parameter ist hinsichtlich thermischer Einflussnahme unumgänglich. Unlösliche Bestandteile sowie Metalle können die Funktionalität der Dosier- und Fördereinrichtung gefährden. Anorganische Substanzen führen durch Verstopfung oder Vergiftung an den aktiven Schichten eines Katalysators zu irreversiblen Schädigungen.

In der aktuellen Norm ISO 22241 werden für die einzelnen Parameter Wertebereiche festgelegt. Eine Alterungsdefinition über Wertebereiche ist nicht hinreichend genau, daher werden Untersuchungen zu den Toleranzen bei der Reduktionsmittelherstellung durchgeführt. Die typischen Parameter des Reduktionsmittels werden somit ermittelt. Die Auswertung erfolgt nach Daten eines Reduktionsmittelherstellers [SKW 2008], welcher das in dieser Arbeit experimentell verwendete Reduktionsmittel AdBlue[®] hergestellt und geliefert hat. Die Auswertung umfasst nach eigenen Angaben 70 Einzelproben aus dem Produktionszeitraum 2007/2008, welche ausschließlich bei der Produktionsendkontrolle entnommen wurden. Die Bestimmungsmethoden entsprechen denen der ISO 22241-2 [SKW 2008]. Aus der Auswertung werden die einzelnen Mittelwerte mit Standardabweichung sowie der Maximal- und Minimalwert der gesamten Analysen deutlich.

Die vollständige Auswertung als Tabelle A.1 ist der Anlage 1 zu entnehmen. In der folgenden Abbildung 4.1 werden die für diese Arbeit besonders relevanten Ergebnisse des Harnstoff-, Ammoniak- und Biuretgehalts dargestellt.

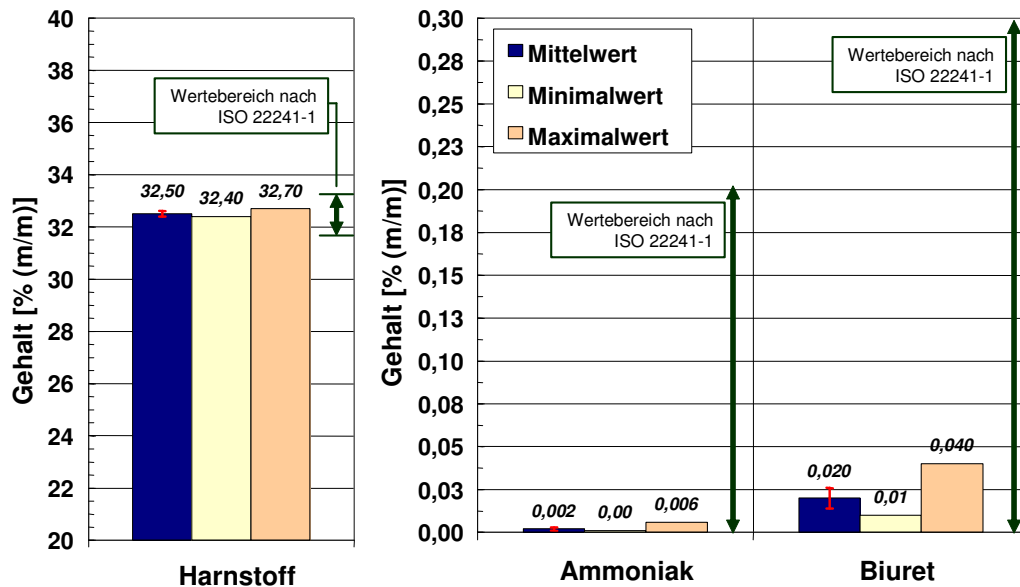


Abbildung 4.1: Statistische Auswertung (Chargenanalyse) der Harnstoff-, Ammoniak- und Biuretgehalte nach Daten von SKW (2008)

Der mittlere Harnstoffgehalt liegt mit einer Konzentration von 32,5 % im mittleren Wertebereich der ISO 22241. Der mittlere Ammoniakgehalt liegt nach ISO (2006b) unter der Nachweisgrenze von 0,01%. Der Gehalt an Biuret liegt im Mittel bei 0,02 %. Aus der Anlage 1 ist zu entnehmen, dass der mittlere Gehalt an unlöslichen Bestandteilen bei 9,5 % liegt, während alle weiteren Parameter nicht nachweisbar sind oder an der Nachweisgrenze liegen. Diese Werte geben eine typische Zusammensetzung einer wässrigen Harnstofflösung nach ISO (2006a) wieder.

Die Alterung der genormten wässrigen Harnstofflösung wird innerhalb dieser Arbeit über die folgenden Zustandsänderungen definiert:

- Änderung des Harnstoffgehalts von 32,5%
- Erhöhung des Ammoniakgehalts von 0,01 %
- Erhöhung des Biuretgehalts von 0,02 %
- Erhöhung der unlöslichen Bestandteile von 9,5 %
- Nachweisbarkeit der weiteren Parameter nach ISO (2006a).

Eine Veränderung von Zusammensetzung und Eigenschaft der wässrigen Harnstofflösung kann sowohl vor der Befüllung des Fahrzeugtanks infolge nicht adäquater Herstellung und Lagerung als auch im Fahrbetrieb durch verschiedene Fahrzeug- und Umwelteinflüsse auftreten. In den folgenden beiden Kapiteln werden mögliche Alterungsursachen beschrieben.

4.2 Ursachen der Alterung während der Herstellung und Lagerung

Neben der Herstellung von wässriger Harnstofflösung durch Mischung von technisch reiner Harnstoffschmelze aus geschlossenem System und demineralisiertem Wasser ist ein Auflösen von festem Harnstoff in Wasser ebenfalls möglich. Dieser Festharnstoff kann aufgrund seines Einsatzzwecks in Industrie oder Agrarbau über qualitativ nicht hochreine Eigenschaften verfügen. Eine Mischung mit Leitungswasser kann aufgrund eines hohen Mineralienanteils zu Qualitätseinbußen führen.

Eine Lagerung oder ein Transport von wässriger Harnstofflösung in Gebinden aus nicht zugelassenen Materialien oder Beschichtungen können zu starken Verunreinigungen führen. Beispielsweise neigen zinkbeschichtete Innenwände bestimmter Gebinde zur Auflösung. Ein Transport in kupferhaltigen Leitungen führt infolge Lösung ebenso zur Kontamination der wässrigen Harnstofflösung wie die Verwendung eines Dosierkopfes aus Messing. Diese Verunreinigungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen sowie mit Metallen können durch mechanische Blockierung, irreversible Adsorption und Sinterung der Aktivzentren zur chemischen Deaktivierung von SCR-Katalysatoren führen. Die Katalysatorvergiftung kann für die verschiedenen Beschichtungsarten sehr unterschiedlich sein. Nach Kröcher et al. (2008b) zeigen sich bei einem $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysator starke Vergiftungen durch Kalzium und Kalium. Aus den Ergebnissen wird eine maximale Verunreinigung des Reduktionsmittels mit Kalium von einem mg/kg bei 500.000 km Laufleistung ermittelt. Ebenso wird von der deaktivierenden Wirkung des Zinks berichtet. Kupfer und Chrom fungieren nach Untersuchungen von Klimczak et al. (2008) nicht als Katalysatorgifte.

Eine Reinigung von Behältern mit phosphathaltigen Reinigungsmitteln kann bei Wiederauffüllung der Behälter ebenfalls zur Qualitätsverschlechterung einer wässrigen Harnstofflösung führen. Chen et al. (1990) und Klimaczak et al. (2008) bestätigen die Vergiftungswirkung des Phosphors auf SCR-Katalysatoren.

Bei der Lagerung von Trockenharnstoff werden unter Umständen Aldehyde als Anti-backmittel eingesetzt. Aldehyde können bei Zugabe zum dieselmotorischen Abgas zur Erhöhung bestimmter nicht limitierter Komponenten führen, daher erfolgt eine Reglementierung nach ISO 22241.

Ein Lagerort mit Temperaturen $T > 30^\circ\text{C}$ führt infolge sehr langsamer Harnstoffthermolyse zur Bildung von den Zersetzungsprodukten Biuret und Ammoniak. Ein Entweichen von Wasser führt zu übereutektischen Mischungsverhältnissen.

Bei nicht sachgerechter Handhabung oder Lagerung ist ein Einwirken von biologischen Mikroorganismen nicht auszuschließen. Insbesondere das Enzym Urease führt zu einer Zersetzung des Harnstoffs mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit, was in Kapitel 4.4 beschrieben wird.

4.3 Ursachen der Alterung während des Betriebes im Fahrzeug

Das Reduktionsmittel wird in einem Vorratsbehälter mitgeführt. Die Auslegung sowie bauliche Anordnung dieses Behälters hat Auswirkungen auf das Alterungsverhalten des Reduktionsmittels. Im Folgenden werden grundlegende Zusammenhänge theoretisch beschrieben, welche als Basis zur Auslegung der experimentellen Untersuchungen dienen. Der Vorratsbehälter wird während des Fahrzeugbetriebes diversen physikalischen Einflüssen ausgesetzt, während das Medium bedingt durch Fahrzeug- und Umwelteinflüsse verschiedene Zustandänderungen erfährt. Die Einflüsse werden nachfolgend in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt.

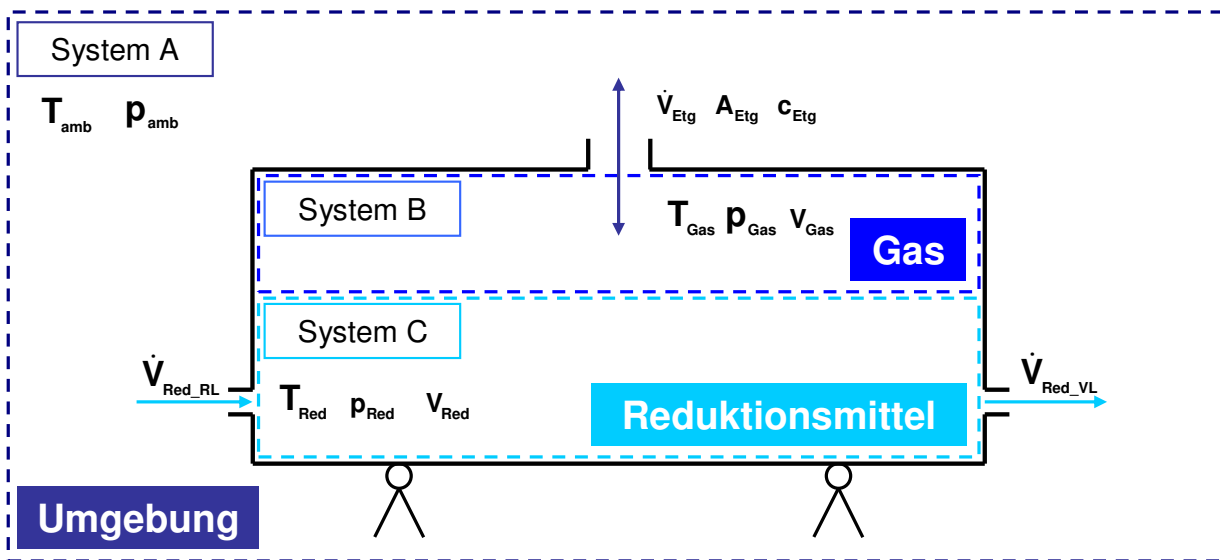


Abbildung 4.2: Schematische Systembeschreibung des Reduktionsmittelbehälters

Aus dem Befüllungsgrad des Reduktionsmittelbehälters mit dem Medium (System C) resultiert die Gasmenge (System B) oberhalb des Fluids. Die Ventilation erlaubt einen Transport zwischen dem Gas im Reduktionsmittelbehälter und der Umgebungsluft (System A). Diese vereinfachte Darstellung der Systeme erlaubt nachfolgend die theoretische Betrachtung der Einflussparameter zur Reduktionsmittelalterung. In dieser Arbeit sollen die folgenden Parameter untersucht werden:

- Temperatur und Wärmeeintrag
- Gasströmungen infolge Behälterentlüftung
- Einfluss der Fahrdynamik
- Änderung von Druckverhältnissen

Im Folgenden werden Untersuchungen und Theorien dargestellt, inwieweit die genannten physikalischen Einflüsse in Realität auftreten können und entsprechend zu einer Alterung des Reduktionsmittels führen können.

Temperatur:

Die vorliegenden Temperaturbedingungen der einzelnen Systeme nach Abbildung 4.2 beeinflussen sich gegenseitig. Temperaturänderungen werden durch Wärmeströme zwischen den Systemen hervorgerufen. Die Systemtemperatur T_{amb} wird durch die klimatischen Umweltbedingungen und die jeweiligen Fahrzeugeinflüsse bestimmt.

Eine Einwirkung von Wärmequellen im Fahrzeug, wie die Abgasanlage, die Bremsanlage oder elektrische Verbraucher ist bauraumbedingt nicht vermeidbar. Je nach baulicher Lage des Reduktionsmittelbehälters treten die genannten Wärmequellen in unterschiedlicher Intensität auf. Insbesondere bei der Regeneration des Dieselpartikelfilters ist die thermische Wirkung der Abgasanlage auf die Systemtemperatur T_{amb} besonders groß. Im experimentellen Teil soll unter realitätsnahen Bedingungen das Aufwärmverhalten der einzelnen Systeme untersucht werden.

Während Fahrzeugeinflüsse besonders im Fahrbetrieb wirken, führen außerordentliche Umweltbedingungen zu einer dauerhaften Systemeinwirkung, was eine Qualitätsverschiebung des Reduktionsmittels verursachen kann. Im Folgenden werden klimatische Verhältnisse ausgewählter Regionen betrachtet, welche über maximale Umgebungstemperaturen verfügen oder für den Vertrieb von Automobilen relevant sind.

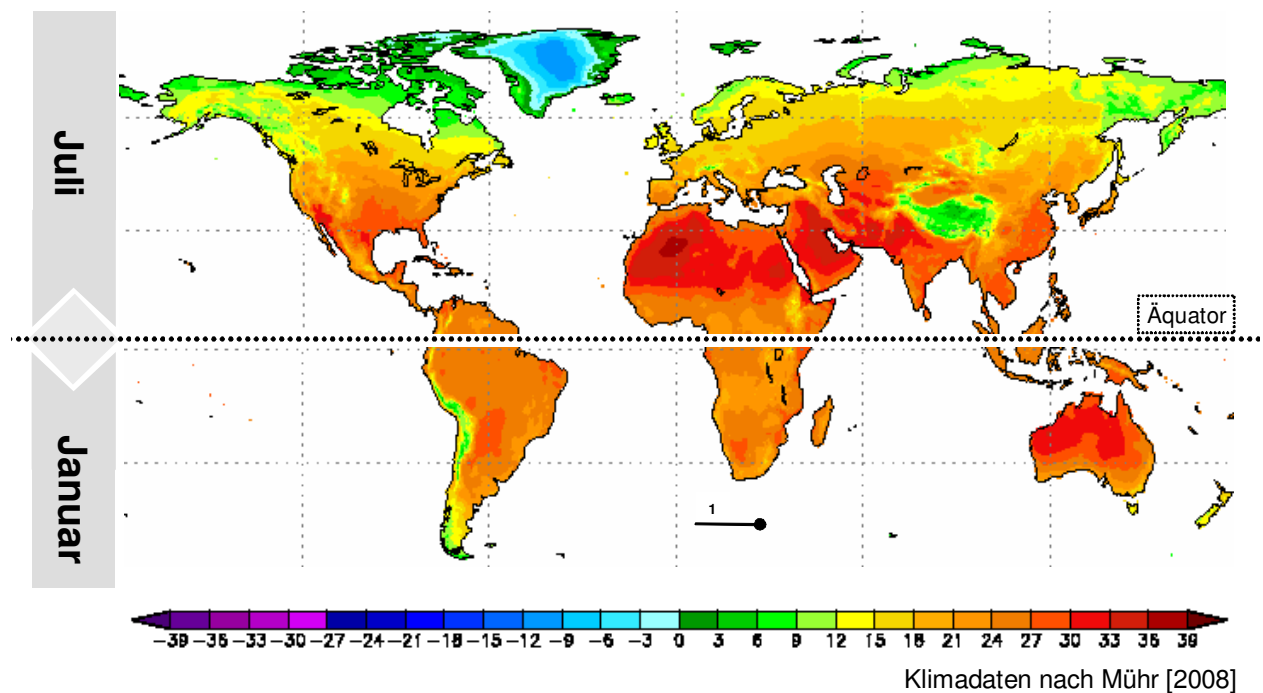


Abbildung 4.3: Weltweite maximale Monatsdurchschnittstemperaturen in den jeweiligen Sommermonaten der Welthalbkuugel

In den Sommermonaten der jeweiligen Halbkugel nach Abbildung 4.3 können viele Regionen als Heißlandgebiete bezeichnet werden. Neben den durchschnittlichen Maximaltemperaturen müssen ebenso die Minimaltemperaturen betrachtet werden, um das Abkühlverhalten des Mediums in der Nacht zu beurteilen. Daraus lässt sich die Dauer der

thermischen Einwirkung ableiten. Weiterhin lässt sich anhand der Jahresmitteltemperatur abschätzen, welchen Stellenwert die Sommermonate vergleichsweise bei der Reduktionsmittelalterung erhalten. In der Anlage 2 werden ausgewählte Regionen dahingehend dargestellt.

Hohe durchschnittliche Maximaltemperaturen größer 35°C im Schatten werden nach Anlage 2 weltweit nicht nur in entlegenen Wüstengebieten sondern auch in Ballungszentren wie beispielsweise Neu Dehli oder Phoenix erreicht. Die Relevanz der thermischen Alterung ist somit ebenfalls in Gebieten mit hoher Verkehrsdichte gegeben.

Während im europäischen Raum die Alterung des Mediums aufgrund der Jahresmitteltemperaturen größer 20°C überwiegend in den Sommermonaten zu erwarten ist, liegen in einzelnen Gebieten anderer Kontinente ganzjährig höhere Temperaturen vor. Bei der Betrachtung der minimalen Temperaturen in den Sommermonaten wird deutlich, dass eine Abkühlung unter $T=20^{\circ}\text{C}$ in diesen Gebieten nicht gegeben ist. Daraus folgt eine dauerhafte Temperaturbeaufschlagung des Reduktionsmittels mit Spitzentemperaturen tagsüber und geringer Abkühlung nachts.

Die maximale Erwärmung des Mediums ist auf Basis dieser klimatischen Datenauswertung nur bedingt abschätzbar. Die Daten zeigen lediglich den Wärmeeintrag im Schatten auf. Die zusätzliche Erwärmung der Systemtemperatur A bei direkter Sonneneinstrahlung oder Einwirkung eines aufgeheizten Erdbodens wird nicht berücksichtigt. Daher können die Spitzentemperaturen des Mediums die nach Anlage 2 angegebenen Maximaltemperaturen im Schatten übersteigen. Im experimentellen Teil soll das Aufwärmverhalten bei Abstellen des Fahrzeugs untersucht werden.

Die Thermolyse des Harnstoffs beginnt nach Kapitel 2.5.1 merklich ab Temperaturen von $T>80^{\circ}\text{C}$. Zersetzungsprozesse des Harnstoffs verlaufen allerdings mit einer sehr langsamen Reaktionsgeschwindigkeit bereits bei tieferen Temperaturen ab. Nach der Arrhenius-Gleichung 4.1 nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion bei zunehmender Temperatur zu [Atkins 2001].

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

Es ergibt sich für viele Reaktionen eine lineare Abhängigkeit, wenn man $\ln k$ gegen $1/T$ aufträgt. Die Arrhenius-Beziehung wird oft auch in folgender Form nach Gleichung 4.2 dargestellt und beschrieben [Atkins 2001].

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Die Gleichung besteht aus den so genannten Arrhenius-Parametern A als Frequenzfaktor bzw. präexponentieller Faktor und E_A als Aktivierungsenergie der Reaktion. Die em-

pirischen Größen erlauben die Diskussion von Temperaturabhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Aktivierungsenergie ist die Energie, die die Reaktanten besitzen müssen, damit sie miteinander reagieren und Produkte bilden können. Die Anzahl von Zusammenstößen der Reaktanten ist hoch, allerdings erfolgt nur ein sehr geringer Teil so heftig, dass die Reaktion ausgelöst wird. Der Exponentialfaktor A aus Gleichung 4.2 kann daher als Bruchteil aller reaktionsauslösenden Stöße interpretiert werden. Der Frequenzfaktor gibt die Gesamtzahl der Zusammenstöße an [Atkins 2001].

Eine thermische Einwirkung kann zur chemischen Reaktion führen und somit zu einer stofflichen Veränderung. Neben der Zersetzung des Harnstoffanteils kann die Temperaturbeaufschlagung eine Verdampfung des Wassers bewirken. Damit stellen sich nicht eutektische Mischungsverhältnisse in der Lösung ein, was zur Veränderung der Eigenschaften des Mediums führt. Nach Definition für diese Arbeit liegt damit eine Alterung der wässrigen Harnstofflösung vor.

Im experimentellen Teil sollen maximal erreichbare Reduktionsmitteltemperaturen im Realversuch ermittelt werden. Auf Basis dieser Ergebnisse soll der thermische Einfluss auf die Alterung des Reduktionsmittels sowohl im labortechnischen Maßstab als auch im realen System untersucht werden.

Die Untersuchung des thermischen Einflusses auf die Alterung des Reduktionsmittels soll neben hohen Temperaturen ebenfalls Temperaturen unter dem Gefrierpunkt beinhalten. Die wässrige Harnstofflösung kann in Kaltlandgebieten Temperaturen $T \leq -11,5^\circ\text{C}$ ausgesetzt sein und bei längerer Standzeit des Fahrzeugs den Aggregatzustand von flüssig in fest wechseln. Der Kristallisationsbereich von -11°C bis -12°C dieses Reduktionsmittels ist von dem definierten Mischungsverhältnis abhängig und demzufolge bekannt. Daher soll auf eine Betrachtung und Bewertung von Kaltlandgebieten verzichtet werden. In Kapitel 2.3.3 werden die notwendigen Heiz- und Auftaumaßnahmen bei kristallisiertem Reduktionsmittel beschrieben. Im so genannten Heiztopf wird zunächst ein kleines Volumen von etwa einem Liter aufgetaut. Es besteht daher die Möglichkeit, dass das Reduktionsmittel mehrmals die Phase wechselt. Die Auswirkung von ständigem Wechsel des Aggregatzustands auf das Reduktionsmittel ist nicht bekannt. Thermisch gealterte Reduktionsmittel verfügen theoretisch über ein abweichendes Kristallisationsverhalten, da es sich nicht mehr um das bekannte binäre Gemisch handelt, sondern ein Mehrstoffgemisch ist. Dieses könnte zu einem vorzeitigen Ausfall von Kristallisationsprodukten oder zur Veränderung der Zusammensetzung führen.

Untersuchungen mit tiefen Temperaturen soll ebenfalls Gegenstand der experimentellen Untersuchungen sein. Dabei soll untersucht werden, inwiefern tiefe Temperaturen und Phasenwechsel einen Einfluss auf die Reduktionsmittelzusammensetzung ausüben. Das Verhalten bereits gealterter Lösung soll ebenfalls untersucht werden.

Strömung:

Unter dem Begriff Strömung soll hier die Gasströmung in Form der Behälterventilation verstanden werden. Gasströmungen ergeben sich bei Druckunterschieden zwischen der Umgebung (System A) und der Luft über dem Reduktionsmittel (System B). Für die weiteren Überlegungen wird das Gas im System B als ideales Gas behandelt.

Nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz (Gleichung 4.3) verhält sich eine Volumenänderung eines idealen Gases bei konstanter Temperatur und Stoffmenge umgekehrt proportional zum Druck. Daher führen Volumenänderungen im System B, hervorgerufen durch Zu- oder Abführung des Reduktionsmittels im System C, zu einer Druckänderung im System B.

$$p_{\text{Gas}} \cdot V_{\text{Gas}} = \text{const} \quad \text{mit} \quad p_{\text{Gas}} \sim \frac{1}{V_{\text{Gas}}} \quad \text{Gleichung 4.3}$$

Eine Änderung des Umgebungsdrucks in System A durch Höhenunterschiede führt zum Druckausgleich und somit zur Gasströmung. Temperaturerhöhungen im System B führen nach dem Gay-Lussacschen Gesetz (Gleichung 4.4) bei gleich bleibendem Druck und konstanter Stoffmenge zu einem proportionalen Anstieg des Volumens, was als Gasströmung zwischen den Systemen A und B auftritt.

$$\frac{V_{\text{Gas}}}{T_{\text{Gas}}} = \text{const} \quad \text{mit} \quad T_{\text{Gas}} \sim V_{\text{Gas}} \quad \text{Gleichung 4.4}$$

Strömungen werden im Allgemeinen durch die Geschwindigkeit und den Querschnitt definiert. Bei gleichmäßiger Geschwindigkeitsverteilung über einen Querschnitt gilt Gleichung 4.5.

$$\dot{V}_{\text{Etg}} = A_{\text{Etg}} \cdot c_{\text{Etg}} \quad \text{Gleichung 4.5}$$

Der Strömungsquerschnitt eines Vorratsbehälters kann konstruktiv beeinflusst werden. Bei der Auslegung eines Vorratsbehälters ist sowohl ein geschlossenes System mit einem Druckventil denkbar als auch ein offenes System mit Entgasungsmöglichkeit. In dieser Arbeit soll primär ein offenes System mit unterschiedlichen Entgasungsquerschnitten untersucht werden. Im experimentellen Teil soll geklärt werden, inwiefern die Entgasungsmöglichkeit Einfluss auf die Transportvorgänge bei Alterung entstehender gasförmiger Produkte hat. Gleichzeitig soll durch die Versuchsergebnisse ein allgemeiner Ansatz entwickelt werden, um ein Alterungsverhalten näher zu bestimmen und gegebenenfalls zu beeinflussen.

Fahrdynamik:

Der Reduktionsmittelbehälter ist mit dem Fahrzeugaufbau verbunden. Die translatorischen und rotatorischen Bewegungen des Fahrzeugs nach Abbildung 4.4 werden ebenfalls auf den Reduktionsmittelbehälter samt Medium übertragen.

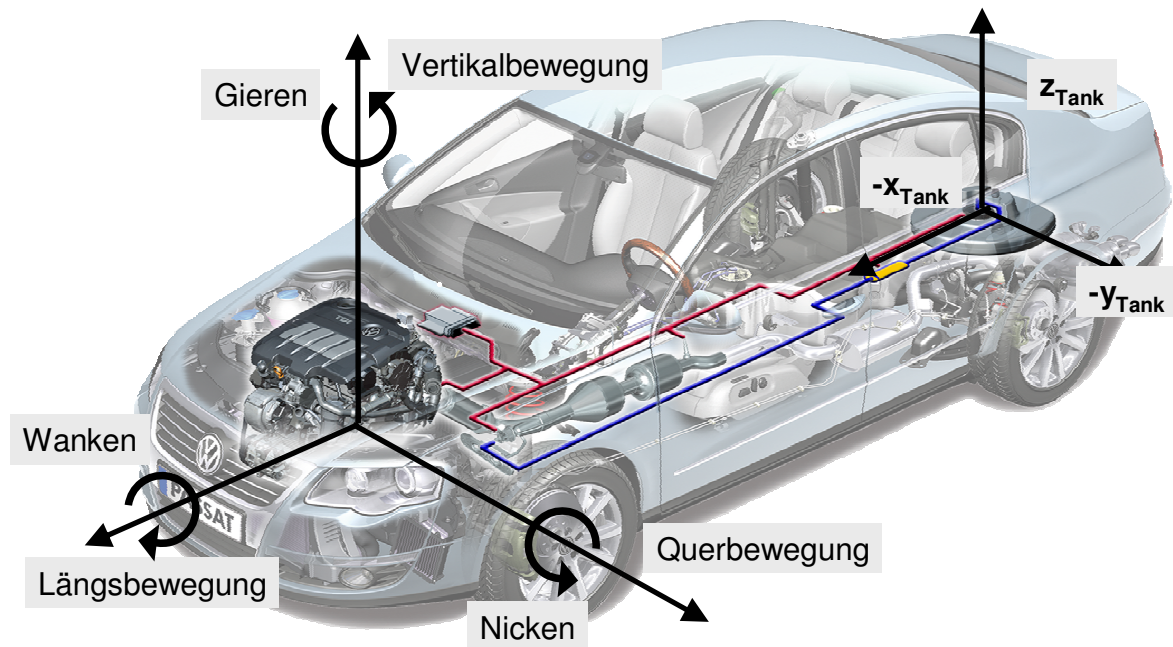


Abbildung 4.4: Koordinatensystem zur Beschreibung von Fahrzeugbewegungen und Übertragung auf den Reduktionsmittelbehälter

Die Beschleunigungen, die im Personenkraftwagen maximal 2 g betragen können, sind bei konstanter Reduktionsmittelmasse proportional zu den auftretenden Schwallkräften des Mediums. Die Kräfte treten in Längs-, Quer- und Vertikalrichtung auf und führen zu einer ständigen Durchmischung analog zum Rühren oder Schütteln eines Mediums. Die Auswirkungen dieses Energieeintrags sind nicht bekannt und sollen im experimentellen Teil untersucht werden. Eine unerwünschte Energiezufuhr kann zur Alterung des Reduktionsmittels führen.

Die Bewegungen des Mediums können zum Lufteinschluss führen und damit Schaum ausbilden. Verschiedene Reduktionsmittelqualitäten sollen experimentell hinsichtlich Schaumbildung untersucht werden.

Zersetzungsbestandteile des Harnstoffs, die alterungsbedingt im Medium vorliegen, können bei ständiger Durchmischung in höherem Maße aus der Lösung transportiert werden und damit in die Umgebung gelangen. Der Einfluss von dynamischen Verhältnissen auf die Zusammensetzung bereits gealterter Reduktionsmittelqualitäten soll im experimentellen Teil untersucht werden.

Druck:

Unter der Bezeichnung Druck soll hier sowohl die Einflussnahme von Umgebungsdrücken bedingt durch Höhenlagen als auch Druckverhältnisse während des Fahrbetriebs verstanden werden.

Ein weltweiter Vertrieb von Fahrzeugen erfordert neben der Absicherung von verschiedenen klimatischen Verhältnissen auch Untersuchungen in verschiedenen Höhenlagen. Die Berechnung nach der barometrischen Höhenformel [Kurzweil et al. 2008] ergibt für eine Höhe von 3000 m einen Luftdruck von etwa 700 mbar. Das Verdampfungsverhalten von Stoffen verändert sich in Abhängigkeit des Umgebungsdrucks. In der folgenden Abbildung 4.5 sind die Dampfdruckkurven von Wasser und wässriger Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffanteil dargestellt.

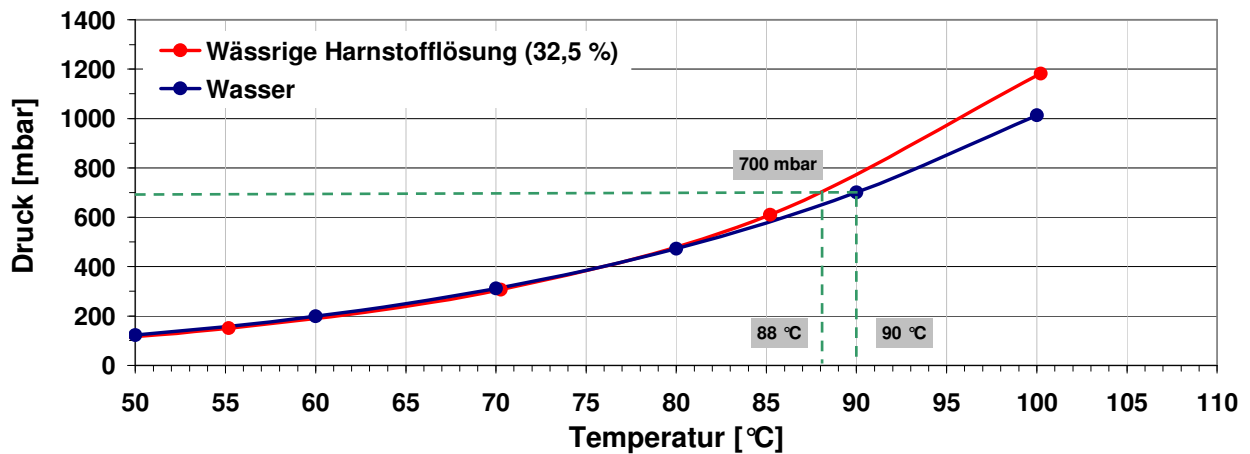


Abbildung 4.5: Dampfdruckkurven von Wasser [Lindner 2006] und wässriger Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffanteil [BASF 2006b]

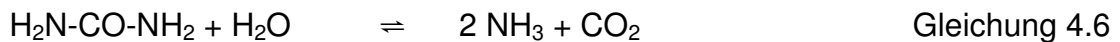
Das Verdampfungsverhalten beider Stoffe ist bis zu einer Temperatur von 85°C nahezu identisch. Bei einem Umgebungsdruck von 700 mbar siedet Wasser etwa 10°C früher als bei Normaldruck. Die wässrige Harnstofflösung siedet bereits bei 88°C. Falls Reduktionstemperaturen größer 80°C im Tank erreicht werden können, soll im experimentellen Teil die Einflussnahme des unterschiedlichen Verdampfungsverhaltens in Höhenlagen untersucht werden.

Der Reduktionstank verfügt über eine Behälterentlüftung, welche den Innenraum über eine gesinterte Entgasungstablette sowie eine Schlauchführung mit der Umgebung an der Fahrzeugunterseite verbindet. Im experimentellen Teil sollen die Druckverhältnisse im Bereich der Tankentlüftung hinsichtlich Druckgefälle überprüft werden. Ein Druckstau könnte zum erhöhten Lufteintrag führen, was insbesondere bei hoher Luftfeuchtigkeit zu Kondensationseffekten führen könnte. Ein Unterdruck könnte zu einem erhöhten Stofftransport aus dem Behälterinnenraum führen, so dass eine große Menge Wasser oder Ammoniak über die Systemgrenze transportiert werden könnte.

4.4 Harnstoffspaltung durch Hydrolyse

Die Zersetzung des Harnstoffs durch Thermolysereaktionen ist im Kapitel 2.5 zur Beschreibung der Reaktionen im Abgasstrang hinreichend dargestellt. Eine erdenkliche Einwirkung von Umgebungstemperaturen auf das Reduktionsmittel in Heißlandgebieten ist im Kapitel 4.3 diskutiert worden. In diesem Kapitel soll die Spaltung des Harnstoffs durch Reaktion mit Wasser, der so genannten Hydrolyse, betrachtet werden. Die für diese Arbeit relevanten Reaktionsmechanismen werden vorgestellt und hinsichtlich des Auftretens unter den Systemrandbedingungen bewertet. Gleichzeitig werden aus diesen Überlegungen Versuche für den experimentellen Teil abgeleitet.

Harnstoff ist als Diamid der Kohlensäure sehr hydrolysebeständig. Die Halbwertszeit in wässriger Lösung bei 38 °C beträgt 3,6 Jahre [Kaim et al. 2005]. Die Spaltung des Harnstoffs erfolgt summarisch nach folgender Gleichung 4.6.



Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion kann mittels Katalysatoren herabgesetzt werden. Das Enzym Urease ist der bekannteste Katalysator der Harnstoffhydrolyse. Die Katalyseaktivität der Urease erhöht die Geschwindigkeit der Hydrolyse um einen Faktor von etwa 10^{14} [Kaim et al. 2005], [Nelson et al. 2005]. Die Urease ist in der Natur weit verbreitet und kann von Pflanzen, Algen, Pilzen und Bakterien gebildet werden. Im aktiven Zentrum der Urease befinden sich zwei komplex gebundene Nickel(II)-Ionen, die jeweils ein Molekül Harnstoff und Wasser binden, ausrichten und polarisieren. Es erfolgt letztendlich ein nucleophiler Angriff der an Nickel gebundenen $\text{OH}^{(-)}$ -Gruppe. Dieser Reaktionsschritt wird bei der alkalischen Hydrolyse im weiteren Verlauf noch näher erläutert. Das genaue Reaktionsschema zur katalysierten Harnstoffhydrolyse mit Urease kann aus Blume (2004) und Bützer (2007) entnommen werden. Die Einwirkung der Urease auf die wässrige Harnstofflösung als SCR-Reduktionsmittel kann während des Betriebes oder der Lagerung generell nicht ausgeschlossen werden. Ein bakterieller Befall infolge nicht adäquater Lagerung oder eine Zugabe kontaminierter Substanzen während des Betriebes ist grundsätzlich denkbar. Diese Kontaminationswege werden für diese Arbeit als grob fahrlässiges Verhalten eingestuft und sollen daher nicht näher betrachtet werden.

Die unkatalysierte Hydrolyse erfolgt nach Vollhardt (1990) nur bei langem Erhitzen in stark saurer oder basischer wässriger Lösung. Die Zugabe von Natronlauge zum Harnstoff und gleichzeitig langsamer Erhitzung führt zum Entweichen von Ammoniak, was leicht mittels Indikatorpapier feststellbar ist. Bei diesem Mechanismus handelt es sich ebenfalls um einen nucleophilen Angriff an der Carbonyl-Gruppe. Es liegt die basische Spaltung von Amiden zugrunde. Ein Einwirken starker Säuren oder Laugen auf das Reduktionsmittel ist unter regulären Umständen auszuschließen und soll daher in dieser

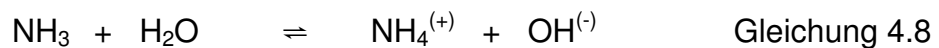
Arbeit nicht weiter behandelt werden. Allerdings liegt die wässrige Harnstofflösung mit pH=8–10 im alkalischen Bereich und hat somit eine basische Wirkung. Die bekannten Reaktionen in wässriger basischer Lösung werden nachfolgend beschrieben.

Der Harnstoff unterliegt in wässriger Lösung einer Umwandlung in Ammoniumcyanat und ist nach Shaw et al. (1955) als Gleichgewichtsreaktion nach Gleichung 4.7 zu formulieren.



Das Gleichgewicht setzt erst nach längerer Zeit ein, wenn das gebildete Cyanat-Ion nicht hydrolysiert wird. Die Gleichgewichtsreaktion ist temperaturabhängig und verschiebt sich mit zunehmender Temperatur nach rechts [Horsch et al. 1985].

Ammoniak kann als Zersetzungsprodukt des Harnstoffs in der wässrigen Harnstofflösung vorliegen und dissoziiert in einer Protolysereaktion nach Gleichung 4.8, so dass neben Ammonium-Ionen $\text{NH}_4^{(+)}$ ebenfalls Hydroxid-Ionen $\text{OH}^{(-)}$ vorliegen [Holleman et al. 2007].



Die nach Gleichung 4.7 gebildeten Cyanat-Ionen liegen mit den Molekülen Cyansäure und Ammoniak im Gleichgewicht nach Gleichung 4.9 [Horsch et al. 1985].



Aus diesem Gleichgewicht ergeben sich ionische und molekulare Reaktionsgleichungen zur Hydrolyse des Ammoniumcyanat-Ions in Abhängigkeit vom pH-Bereich. Aufgrund der basischen Wirkung wässriger Harnstofflösung mit pH=8-10 werden hier nur die basischen Reaktionen nach Horsch et al. (1985) betrachtet.



Aus dem nahezu neutralen Harnstoff entstehen über Ammoniumcyanat als Endprodukte zwei Moleküle Ammoniak und ein Molekül Kohlensäure, was den Anstieg des pH-Wertes bei der Harnstoffzersetzung erklärt. Das System, welches dieser Arbeit zu Grunde liegt, ist ein offenes System mit der Einschränkung, dass die Entgasungsmöglichkeit über einen Widerstand in Form einer gesinterten Tablette erfolgt. Untersuchungen nach Wolf et al. (1986e) zeigen durch Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten eine schnellere Harnstoffhydrolyse bei offenen Proben auf. Dieses steht mit dem Aus-

trag von Ammoniak in Verbindung, was zu einer Verschiebung des Gleichgewichts nach Gleichung 4.9 auf die rechte Seite führt. Längere Standzeiten zwischen Fahrzeugproduktion und Verkauf an den Endkunden sind teilweise nicht vermeidbar und können demzufolge zu einer erhöhten Reduktionsmittelalterung führen, da die Tankbehälter offen sind.

Die Möglichkeit zur basischen Katalyse wird über das Intermediat nach Lynn (1965) im folgenden Reaktionsschema der Abbildung 4.6 beschrieben.

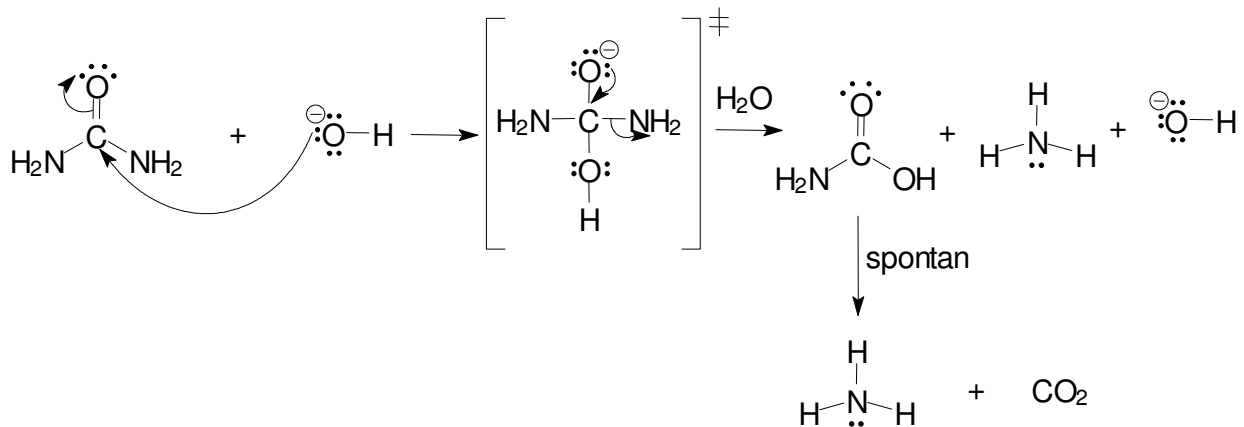


Abbildung 4.6: Reaktionsschema einer basischen Hydrolyse mit Hydroxid-Ionen als Katalysator

Die Hydroxid-Ionen können das positiv polarisierte Kohlenstoffatom des Harnstoffs nucleophil angreifen. Die Doppelbindung des C-Atoms zum O-Atom wird hierdurch gelöst und klappt zum O-Atom um, wodurch an dieser Stelle eine negative Ladung entsteht. Das gebildete Zwischenprodukt ist ein tetraedrisches Intermediat mit der Bezeichnung Diamino(hydroxy)methanolat. Die NH₂-Gruppe erhält aus dem Wasser ein H⁽⁺⁾-Ion und wird aus dem Intermediat als Ammoniak abgespalten. Neben diesem Ammoniak und dem durch Protonenabgabe entstandenen Hydroxid-Ion entsteht durch Abspaltung der NH₂-Gruppe Carbaminsäure, welche spontan zu Ammoniak und Kohlendioxid zerfällt. Die Hydroxid-Ionen sind an der Reaktion direkt beteiligt, entstehen aber als Endprodukt erneut und erfüllen damit eine katalytische Funktion. Die Wirkung einer basischen Katalyse kann in einem offenen Tanksystem mit Ammoniakaustrag und Gleichgewichtsverschiebung höher sein und damit die Reduktionsmittelalterung fördern.

Das Hydrolyseverhalten wässriger Harnstofflösung soll im experimentellen Teil mittels Langzeitversuch untersucht werden. Dabei sollen sowohl statische als auch dynamische Systeme betrachtet werden. Die Randbedingungen des Versuchs sollen möglichst realitätsnah ausgelegt werden. Die Behälterentlüftung kann nach Kapitel 4.3 Einfluss auf den Stofftransport nehmen und soll daher der realen Entlüftung entsprechen.

4.5 Harnstoffablagerungen durch Wandfilmbildung

Bei der Entstehung von Harnstoffablagerungen wird die Wandfilmbildung in dieser Arbeit als Vorläuferprozess angenommen. Der Harnstoff kristallisiert durch Wasserverdunstung aus dem Wandfilm heraus und bildet sich zu einer festen Ablagerung aus, die in einem weiteren Schritt polymerisieren kann. Das hydrodynamische Verhalten von Tropfen beim Wandkontakt ist aus anderen Bereichen bereits bekannt. Dabei können verschiedene physikalische Phänomene auftreten, die als Regime bezeichnet werden. Diese werden beispielsweise in Bai et al. (1995), Stanton et al. (1996) und Kuhnke (2004) anschaulich beschrieben und im Folgenden kurz zusammenfassend dargestellt.

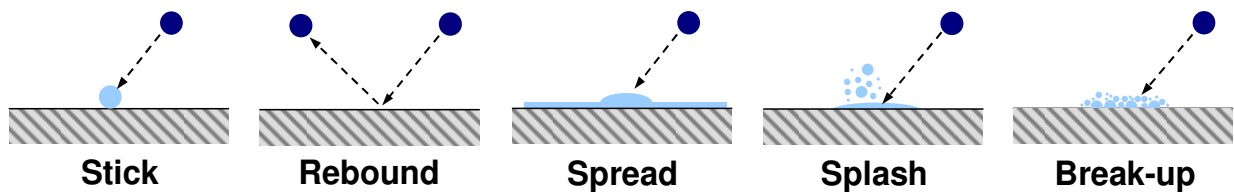


Abbildung 4.7: Relevante Phänomene des Wandkontakts von Tropfen und der Wandfilmbildung

Das Regime Stick beschreibt die Adhäsion des Tropfens auf der Oberfläche bei geringer kinetischer Energie des Tropfens und niedriger Wandtemperatur. Die sphärische Form bleibt auf trockener Oberfläche erhalten, während sich der Tropfen auf nasser Oberfläche nach kurzer Zeit mit dem Wandfilm verbindet. Der Rebound stellt die Reflexion des Tropfens aufgrund eines Gaspolsters zwischen Tropfen und Oberfläche dar. Auf einer nassen Oberfläche verhindert das Luftpolster bei geringer Tropfengeschwindigkeit den Kontakt. Auf einer trockenen, heißen Oberfläche ist das Dampfpolster nach dem Leidenfrostphänomen dafür verantwortlich, dass der Kontakt zwischen Tropfen und Wandoberfläche verhindert wird. Spread zeigt den Verlust der sphärischen Form bei mittleren Tropfengeschwindigkeiten auf, welcher auf trockener Oberfläche zur Wandfilmbildung und auf nasser Oberfläche zur Verbindung mit dem bestehenden Wandfilm führt. Das Regime Splash wird durch den Zerfall des Tropfens in Kleinsttröpfchen durch hohe kinetische Energie beim Aufprall auf einer kalten Oberfläche im nassen oder trockenen Zustand charakterisiert. Break-up beschreibt den Tropfenzerfall in Kleinsttröpfchen durch einen thermisch dominierten Mechanismus. Diese Regime können auch in unterschiedlicher Kombination auftreten, wie beispielsweise ein Rebound mit anschließendem Break-up hervorgerufen durch das heiße Abgas.

Die Bildung von Ablagerungen wird überwiegend in lokal kalten Bereichen erwartet. Daher werden die Regime Rebound und Break-up als sekundär betrachtet. Ein direktes Auftreffen eines Reduktionsmittelstrahls könnte zum Regime Splash führen. Die Wandfilmbildung wird in diesem System vornehmlich durch die Regime Stick und Spread angenommen. Die Randbedingungen dieser Wandfilmbildung sind für eine Ablagerungsbildung bedeutsam und werden im experimentellen Teil untersucht.

4.6 Betrachtung und Entwicklung geeigneter Versuchssystematik

Die Wahl geeigneter Versuchssysteme zur Abbildung von Alterungs- und Ablagerungsmechanismen im Zeitraffer sowie ständige Änderungen von Bauständen in einem laufenden Entwicklungsprozess stellen eine Herausforderung dar und werden in diesem Kapitel kurz diskutiert.

Die beschriebenen Fahrzeug- und Umwelteinflüsse zur Reduktionsmittelalterung nach Kapitel 4.3 sollen im experimentellen Teil in Zeitraffertests abgebildet werden. Zur Gewährleistung einer entsprechenden statistischen Sicherheit ist eine Vielzahl von Versuchsreihen erforderlich, die aus Kapazitätsgründen nicht alle mit dem realen Tanksystem durchgeführt werden können. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, das reale Tanksystem auf einen Probenbehälter im Labormaßstab zu übertragen. Dieses Laborsystem soll hinsichtlich Beschaffenheit und Behälterventilation dem Realsystem näherungsweise entsprechen. Untersuchungen mit dem Realsystem sollen trotz geringerer Anzahl zum Vergleich durchgeführt werden und gegebenenfalls zur Ermittlung von Ausgleichsfaktoren verwendet werden. Die Betrachtung des Hydrolyseverhaltens sowie des möglichen autokatalytischen Einflusses sollen hingegen im Realsystem über Langzeit durchgeführt werden.

Die Untersuchungen zur Bildung von Ablagerungen infolge Harnstoffdosierung sollen im Zeitraffer auf eine Versuchsmethodik am Motorenprüfstand übertragen werden. Die zeitabhängige Veränderung einer Ablagerung im Realsystem, die durch Polymerisationsvorgänge vollzogen wird, lässt sich in einer Zeitraffermethode nur bedingt darstellen. Trotzdem werden die Einflüsse auf die Wandfilmbildung deutlich, welche als Vorläuferstufe der Ablagerungsbildung verstanden wird.

In einem fortschreitenden Entwicklungsprozess ergeben sich zwangsläufig für Hardwarekomponenten verschiedene Baustände und für Softwarefunktionen verschiedene Entwicklungsstufen. Daraus ergeht die Forderung, Hard- und Softwarestände zwecks Vergleichbarkeit in den Untersuchungsreihen gleich zu halten. Dieses soll für geschlossene Teilversuche umgesetzt werden, kann aber für den gesamten Versuchszeitraum dieser Arbeit nicht realisiert werden, da alte Hardwarebaustände nur begrenzt zur Verfügung stehen und die dauerhafte Verwendung unvollständiger Softwarefunktionen nicht zielführend ist. Die Bewertung zur Einflussnahme von Reduktionsmittelqualitäten auf Funktionen und Wirkungsgrad in der Systemanwendung kann daher nur unter gleichen Bedingungen erfolgen. Die Übertragung der Untersuchungsergebnisse auf ein allgemeingültiges System lässt sich innerhalb dieser Arbeit nur an ausgewählten Betriebspunkten zeigen, da die Anzahl individueller Randparameter bedingt durch unterschiedliche Aggregate und Abgassysteme zu hoch ist. Zur Darstellung grundlegender Erkenntnisse ist diese Vorgehensweise allerdings ausreichend.

5 Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil dieser Arbeit beschäftigt sich neben realitätsnahen Untersuchungen auch mit labortechnischen Versuchen. Dazu soll zunächst das reale System im Labormaßstab abgebildet werden. Grundlegende Untersuchungen werden sowohl unter realen als auch labortechnischen Bedingungen zur Identifikation von Alterungsmechanismen durchgeführt. Daraus soll die Intensität einer möglichen Qualitätsverschiebung der wässrigen Harnstofflösung abgeleitet werden. Nach der Bestimmung eines maximalen Alterungszustandes bei diesem System werden Untersuchungen zu den veränderten Eigenschaften durchgeführt. Dabei sollen insbesondere mögliche Wechselwirkungen untersucht werden, die zu einem erhöhten Gefahrenpotenzial für Mensch und Umwelt führen können. Neben dem direkten Verhalten der Emissionen bei Verwendung eines gealterten Reduktionsmittels wird auch die Funktionalität emissionsrelevanter Bauteile untersucht. Die Bildung von Ablagerungen in der Abgasanlage erhält hierbei einen hohen Stellenwert.

5.1 Abbildung des realen Systems im Labormaßstab

Das reale System des Reduktionsmittelbehälters, welches in dieser Arbeit untersucht wird, besteht nach Abbildung 5.1 aus den Komponenten Vorratsbehälter, thermischer Isolation, Heizung, Füllstandserkennung, Fördermodul und Entlüftung.

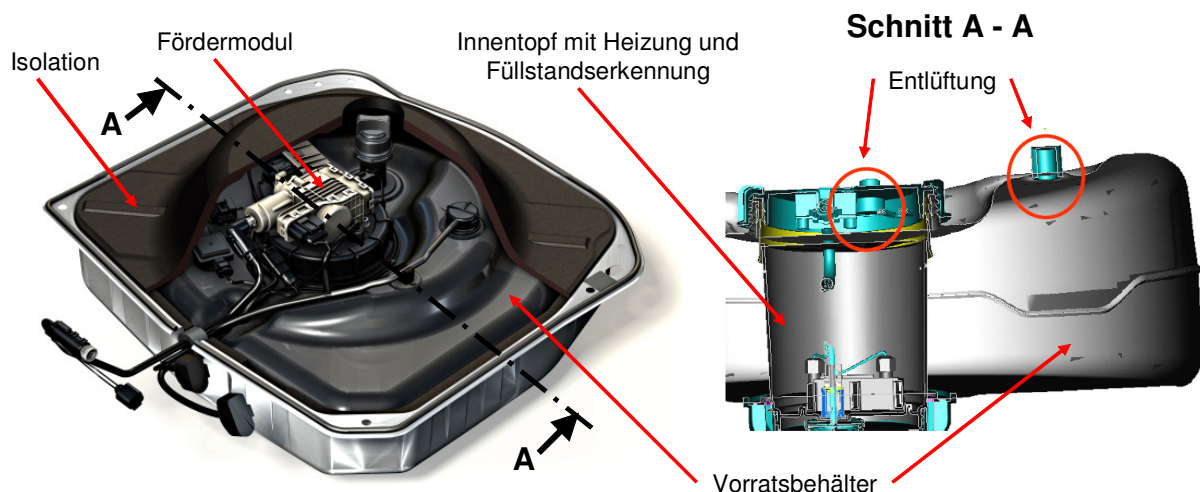


Abbildung 5.1: Komponenten des Reduktionsmittelbehälterkonzepts

Der Vorratsbehälter besteht aus dem Kunststoff Polyethylen (PE), welches gegenüber wässriger Harnstofflösung und deren Zersetzungsprodukten beständig ist. Die Probenflaschen im Labormaßstab werden ebenfalls dahingehend ausgewählt. Das Volumen soll hinsichtlich Handhabung $V=2,0$ l nicht übersteigen. Die Isolationen mittels entsprechend ausgelegter Behälterwandstärke und äußerer Isolationismatten des Reduktions-

mittelbehälterkonzepts werden im Labormaßstab vernachlässigt, da die Auswirkungen statischer Temperaturbeaufschlagung auf die Reduktionsmittelqualität untersucht werden soll. Isolationskonzepte können eine Übertragung von thermischer Energie beeinflussen. Die Heizung wird ebenfalls aufgrund der statischen Versuchsbedingungen nicht auf einen labortechnischen Maßstab übertragen. Das elektrische System der Füllstandserkennung ist für die Identifizierung von Alterungsmechanismen nicht relevant und wird daher bei der Auslegung von labortechnischen Probenbehältern nicht berücksichtigt. Die Laborversuche werden ohne dynamisches Fluidsystem durchgeführt, daher wird das Fördermodul nicht benötigt. Der Tankentlüftung wird nach den theoretischen Überlegungen in Kapitel 4.3 eine mögliche Einflussnahme auf die Reduktionsmittelalterung zugewiesen. Daher wird diese in den folgenden Ausführungen auf den Labormaßstab übertragen.

Annahmen und Randbedingungen:

Der Einsatz einer Entgasungstablette zur Behälterventilation erfüllt grundsätzlich mehrere Funktionen. Die entstehenden Gase werden mittels Entgasungsmöglichkeit über die Systemgrenze transportiert. Dieses verhindert einen zu hohen Anstieg des Gasdrucks, was mit einem Aufblähen oder Bersten der Behälter verbunden wäre. Gleichzeitig wird ein Austreten des Inhaltsstoffs bei Überkopfstellung des Behälters oder Schwappbewegung des Mediums verhindert. Die Trägheit des Systems erfordert insbesondere bei automobilener Anwendung die Möglichkeit zum schnellen Druckausgleich bei Fahrten in unterschiedlichen Höhen. Daher werden zur Auslegung dieses Ventilationskonzepts folgende Bedingungen gestellt:

- Druckdifferenz $\Delta p=40$ mbar mit $p_1=50$ mbar und $p_2=10$ mbar
- Druckausgleichszeit $t_p=60$ s
- Behältervolumen $V=40$ l

Das Entgasungsventil des realen Tanksystems besteht aus einer Materialzusammensetzung der Fa. Ventix GmbH. Dieses Material besteht nach Ventix (2006) aus gesintertem PE-HD (Polyethylen hoher Dichte).

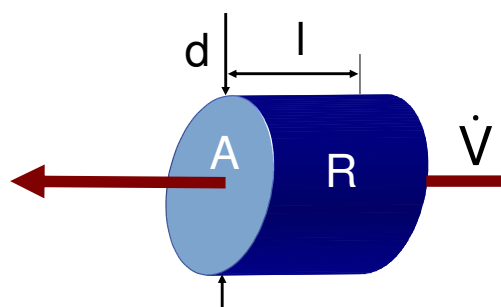


Abbildung 5.2: Schematisches Modell einer Entgasungstablette

Die Feinporigkeit dieses hochmolekularen Polyethylens führt bei Eindringen eines Tropfens zu sehr langen und engen Wegen, was das Durchdringen von Flüssigkeiten verhindert [Frohn 1992]. Der Gasdurchsatz bei Kontakt des Materials mit dem Inhaltsstoff wird aufgrund der oleo- und hydrophoben Eigenschaften des Materials nicht vermindert [Ventix 2006]. In der Abbildung 5.2 wird eine Ventilationstablette mit Durchflusswiderstand R schematisch dargestellt.

Aus dem Entgasungsdiagramm der verwendeten Sintertablette nach Ventix (2006) wird ein linearer Anstieg der Volumenstrom-Differenzdruck-Kennlinie deutlich. Aus der Geradengleichung mit der Steigung G_{Etg} ergibt sich die Gleichung 5.1.

$$\dot{V}_{\text{Etg}} = G_{\text{Etg}} * \Delta p \quad \text{Gleichung 5.1}$$

Bei einem konstanten Volumenstrom vergrößert sich der Differenzdruck, wenn der Durchflusswiderstand steigt. Daher entspricht die Steigung G_{Etg} dem Leitwert des Durchflusswiderstands R_{Etg} .

$$G_{\text{Etg}} = \frac{1}{R_{\text{Etg}}} \quad \text{Gleichung 5.2}$$

Bei einem konstantem Widerstand R verhält sich der Widerstand proportional zur Länge l und indirekt proportional zum Querschnitt A der Ventilationstablette. Daraus folgt in Analogie zum elektrischen Leiterwiderstand mit ρ_{Etg} als Materialkonstante die folgende Gleichung 5.3.

$$R_{\text{Etg}} = \rho_{\text{Etg}} * \frac{l_{\text{Etg}}}{A_{\text{Etg}}} \quad \text{Gleichung 5.3}$$

Aus den Gleichungen 5.2, 5.3 und 5.4 ergibt sich die Gleichung 5.5, mit der die spezifische Materialkonstante σ_{spez} berechnet wird.

$$\sigma_{\text{spez}} = \frac{1}{\rho_{\text{Etg}}} \quad \text{Gleichung 5.4}$$

$$G_{\text{Etg}} = \sigma_{\text{spez}} * \frac{A_{\text{Etg}}}{l_{\text{Etg}}} \quad \text{Gleichung 5.5}$$

Die Berechnung der spezifischen Materialkonstante nach Anlage 3 ergibt die folgende Konstante σ_{spez} .

$$\sigma_{\text{spez}} = 2,3043 * 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Pa} * \text{s}} .$$

Mathematischer Ansatz zur allgemeinen Auslegung:

Es wird der Zustand 2 betrachtet, bei dem der Behälter den Druck zum Zeitpunkt t erreicht hat.

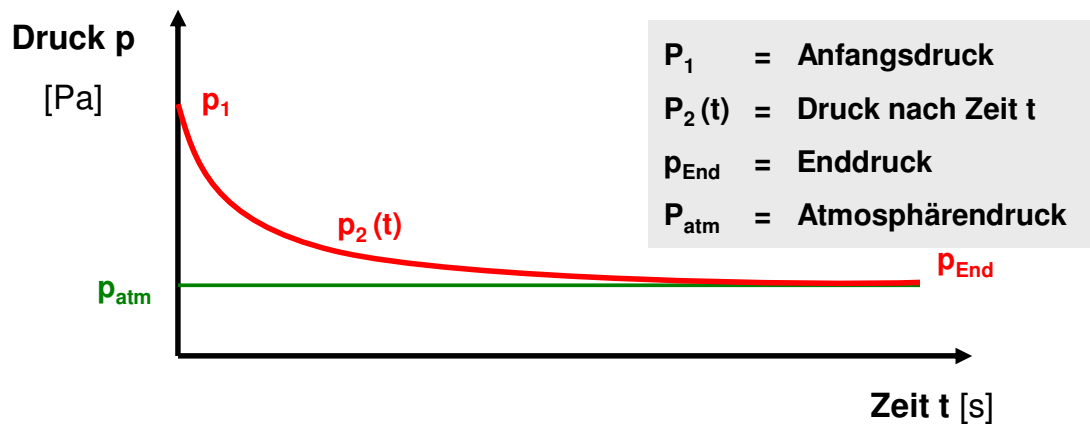


Abbildung 5.3: Druckabbauverhalten im Behälter

Für den Volumenstrom ergeben sich in diesem Zustand 2 aus der Gasgleichung und der Dichtegleichung folgende Zusammenhänge.

$$\dot{n} = \frac{\dot{p}_2 * V}{R_m * T} \quad \text{Gleichung 5.6}$$

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} = \frac{\dot{n} * M}{\rho} \quad \text{Gleichung 5.7}$$

Aus den Gleichungen 5.6 und 5.7 ergibt sich die Gleichung 5.8.

$$\dot{V} = \frac{\dot{p}_2 * V * M}{\rho * R_m * T} \quad \text{Gleichung 5.8}$$

Die Volumenströme aus den Gleichungen 5.1 und 5.8 werden gleichgesetzt. Der Volumenstrom aus Gleichung 5.1 wird aufgrund des Druckabbaus negativ.

$$\frac{\dot{p}_2 * V * M}{\rho * R_m * T} = -G * (p_2 - p_{atm}) \quad \text{Gleichung 5.9}$$

Die Gleichung 5.9 wird nach Anlage 4 umgeformt, so dass das Druckabbauverhalten nach Gleichung 5.10 allgemein berechnet werden kann.

$$p_2 - p_{atm} = (p_1 - p_{atm}) * e^{-\frac{G * p_m * t}{V}} \quad \text{Gleichung 5.10}$$

Auslegung der Probenbehälter im Labormaßstab:

Die gewählten Probenbehälter bestehen aus Polyethylen und haben ein Fassungsvermögen von 1,125 l. Die Einfüllöffnung kann mittels Deckel als Drehverschluss verschlossen werden. Die Entlüftung soll in den Deckel integriert werden. Im Folgenden wird der Durchmesser der Ventilationsöffnung berechnet. Dabei werden die genannten Bedingungen zum Druckabbauverhalten berücksichtigt. Der mittlere Behälterdruck wird mit $p_m=5$ mbar angenommen. Daraus ergeben sich die folgenden Berechnungswerte.

$$\begin{array}{lll} p_{\text{atm}} = 100.000 \text{ Pa} & p_1 = 105.000 \text{ Pa} & p_2 = 101.000 \text{ Pa} \\ p_m = 100.500 \text{ Pa} & V = 0,001125 \text{ m}^3 & t_p = 60 \text{ s} \end{array}$$

$$p_2 - p_{\text{atm}} = p_1 - p_{\text{atm}} * e^{-\frac{G_{\text{Etg}} * p_m * t_p}{V}} \quad \text{Gleichung 5.11}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{p_2 - p_{\text{atm}}}{p_1 - p_{\text{atm}}} = -\frac{G_{\text{Etg}} * p_m * t_p}{V} \quad \text{Gleichung 5.12}$$

$$\Rightarrow G_{\text{Etg}} = -\frac{V}{p_m * t_p} * \ln \frac{p_2 - p_{\text{atm}}}{p_1 - p_{\text{atm}}} \quad \text{Gleichung 5.13}$$

$$\Rightarrow G_{\text{Etg}} = 3,00268 * 10^{-10} \text{ m}^3/\text{Pa*s}$$

Das unter diesen Randbedingungen notwendige Druckabbauverhalten wird durch die Steigung der Volumenstrom-Differenzdruck-Kennlinie ausgedrückt. Die Sintertabletten nach Ventix (2006) werden für die Behälterentlüftung der Probenflasche verwendet. Die Tabletten haben eine Länge $l_{\text{Etg}}=6,2$ mm. Der notwendige Durchmesser wird aus Gleichung 5.5 berechnet.

$$G_{\text{Etg}} = \sigma_{\text{spez}} * \frac{A_{\text{Etg}}}{l_{\text{Etg}}} \quad \text{Gleichung 5.5}$$

$$A_{\text{Etg}} = 8,079 * 10^{-5} \text{ m}^2$$

$$d_{\text{Etg}} = 10,14 \text{ mm}^2$$

Die Übertragung der Ventilation auf den Labormaßstab der Probenflaschen ergibt bei Verwendung der Entgasungstabletten von Ventix (2006) einen notwendigen Durchmesser von $d_{\text{Etg}}=10,14$ mm. Die Tabletten verfügen werksseitig über einen Durchmesser von $d=13,8$ mm. Ein Abtrag des Materials zur Flächenverringeringung kann aufgrund der spröden Eigenschaften des gesinterten Polyethylens nicht realisiert werden. Daher wird der Verschlussdeckel mit einer Bohrung von $d=10$ mm ausgestattet und die Tablette wird außerhalb des Behälters zentrisch über der Bohrung befestigt.

5.2 Untersuchungen zu den Alterungsmechanismen wässriger Harnstofflösung

Die Intensität von physikalischen und chemischen Faktoren zur Alterung nach Kapitel 4.2–4.4 wird in den folgenden Ausführungen dargestellt und bewertet. Die Untersuchungen des Temperatureinflusses zeigen sowohl das Verhalten bei hohen als auch bei tiefen Temperaturgefällen auf. Die Ergebnisse aus dem labortechnischen Maßstab hinsichtlich thermischer Belastung werden mit dem realen Tanksystem verglichen. Der Einfluss der Behälterentgasung wird bei konstanter thermischer Alterung untersucht. Versuche unter dynamischen Bedingungen zeigen den Einfluss der Fahrdynamik auf verschiedenen hohen Alterungsstufen der wässrigen Harnstofflösung auf. Die Wirkung unterschiedlicher Druckverhältnisse auf die Reduktionsmittelqualität wird mittels realer Messungen und Simulationsuntersuchungen der auftretenden Drücke bewertet. Das Langzeitverhalten sowie die Möglichkeit zur beschleunigten basisch katalysierten Hydrolyse werden mittels Auslagerungsversuch über Langzeit beschrieben.

Auf Basis dieser Versuchsergebnisse wird abschließend ein Modell entwickelt, welches den Alterungszustand der Reduktionsmittellösung über der Zeit näherungsweise beschreibt. Unter Berücksichtigung realitätsnaher Daten wird modellbasiert ein maximaler Alterungszustand berechnet und definiert. Die Auswirkungen dieser gealterten Reduktionsmittellösung auf die technische Funktionalität des Abgasnachbehandlungssystems sowie Mensch und Umwelt werden in den weiterführenden Kapiteln 5.3 und 5.4 näher untersucht.

5.2.1 Einflussnahme der Temperatur

In diesem experimentellen Teil wird die thermische Alterung betrachtet. Im Kapitel 4.3 ist die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturerhöhung mittels der Arrhenius-Gleichung 4.2 bereits beschrieben worden. Diese empirischen Größen werden in diesem Kapitel ermittelt und diskutiert. Neben dem Einfluss von hohen Temperaturen soll auch die Einflussnahme von tiefen Temperaturen sowie damit verbundene Phasenwechsel untersucht werden. Bei der Betrachtung des Einflusses von hohen Temperaturen auf die Alterung des Reduktionsmittels werden zunächst Untersuchungen zu den realen Temperaturen in einem Heißland durchgeführt. Anschließend werden daraus maximale Temperaturbeaufschlagungen abgeleitet, die für die Auslegung von Zeitraffertests und die Festlegung der Laborbedingungen verwendet werden. Die thermische Alterung wird sowohl im labortechnischen Maßstab unter Verwendung der Probenbehälter nach Kapitel 5.1 als auch am realen Tanksystem untersucht und verglichen. Die ermittelten Zusammenhänge werden zur Erstellung des mathematischen Modells in Kapitel 5.2.6 verwendet.

5.2.1.1 Ermittlung von Temperaturkollektiven im Realversuch

Zur Abschätzung einer realen Temperaturbeaufschlagung und Bestimmung der Systemgrenzen der labortechnischen Alterung werden Versuchsfahrten im Heißland durchgeführt. Unter dem Begriff Heißland werden Gebiete mit sehr hohen Außentemperaturen größer als 30°C verstanden. Bei den dargestellten Versuchsergebnissen handelt es sich um Erprobungsfahrten in Südafrika. Die befahrene Region hat eine durchschnittliche Jahrestemperatur von 20,5°C. Höchst- und Tiefstwerte können der Anlage 2 entnommen werden. Das Versuchsfahrzeug ist unter anderem am Reduktionsmittelbehälter mit Thermoelementen ausgerüstet worden. Die Daten werden über eine Schnittstelle von einem Datenlogger kontinuierlich aufgezeichnet.

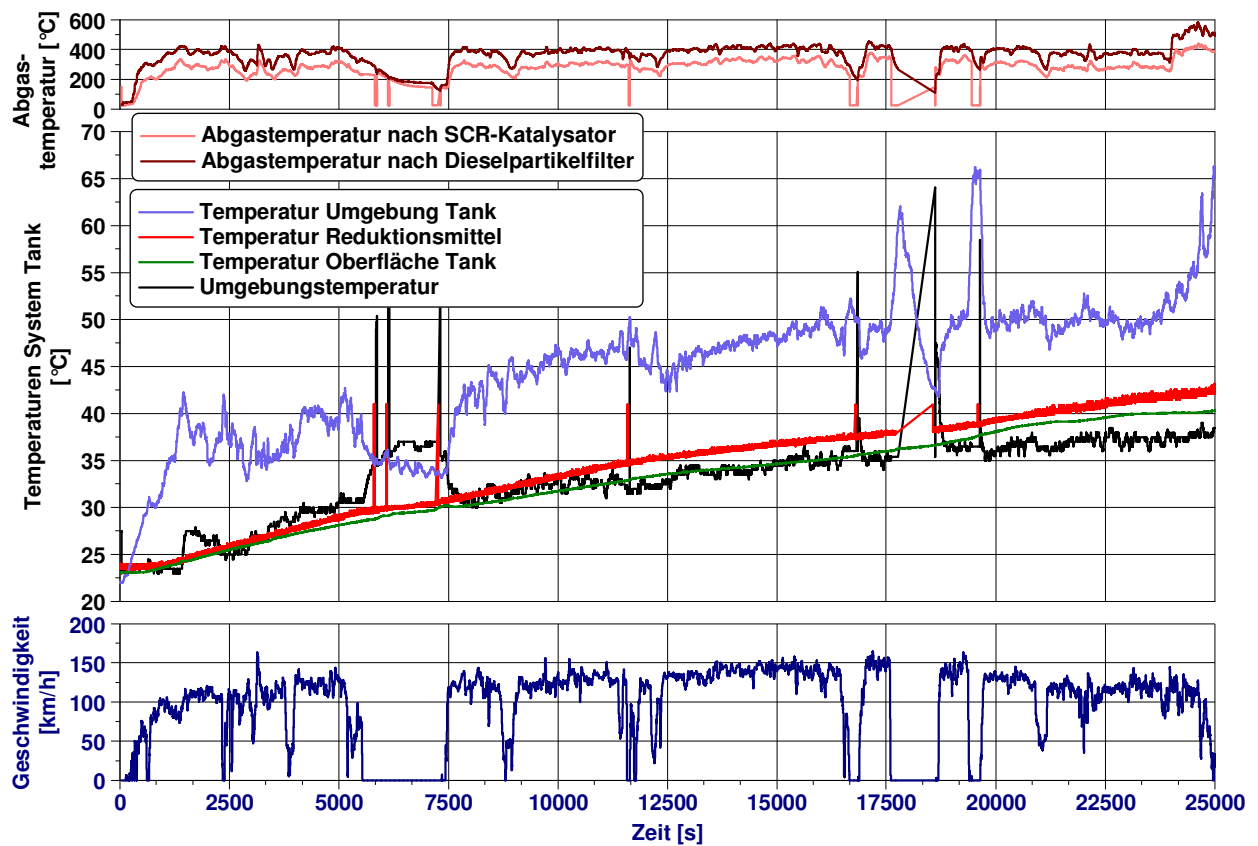


Abbildung 5.4: Versuchsfahrt im Heißland – Darstellung von Temperaturverläufen verschiedener Messstellen am Reduktionsmittelbehälter bei gleichzeitiger Betrachtung des Geschwindigkeitsprofils und der Abgastemperatur

Bei dieser Versuchsfahrt im Januar nach Abbildung 5.4 handelt es sich um eine Überfahrt zwischen zwei Ortschaften, was als Hochlastkollektiv mit einer Autobahnfahrt zu vergleichen wäre. Im Laufe der knapp siebenstündigen Versuchsfahrt steigt die Umgebungstemperatur von 24°C auf 37°C an. Die Temperatur des Reduktionsmittels steigt allerdings bei gleichem Ausgangspunkt um $\Delta T=18^\circ\text{C}$ auf 42°C an. Die höheren Reduktionsmitteltemperaturen können durch die vergleichsweise hohen Temperaturen in un-

mittelbarer Tankumgebung erklärt werden, welche bis zu $\Delta T=20^{\circ}\text{C}$ höher sind als die Umgebungstemperaturen. Daher werden die Vermutungen aus Kapitel 4.3 bestätigt, dass nicht nur die Umweltbedingungen sondern auch die Baulage des Tanks sowie Fahrzeugeinflüsse die thermische Alterung erhöhen können. Dieser Versuch ohne erhöhte Wärmezufuhr durch DPF-Regeneration zeigt, dass das Reduktionsmittel in Heißlandgebieten dauerhaft Temperaturen über $T=40^{\circ}\text{C}$ erreichen kann.

Zur genauen Ermittlung, inwiefern eine Regeneration des Dieselpartikelfilters die Reduktionsmitteltemperatur erhöhen kann, wird folgender Versuch durchgeführt. Das Fahrzeug wird im Hochlastbereich bei gleichzeitiger Regeneration des Dieselpartikelfilters betrieben. Nach vollständiger Regeneration wird das Fahrzeug im Leerlauf abgestellt. Dieser Versuch ist mit einer Autobahnfahrt vergleichbar, bei welcher der Fahrer in einen Stau gerät und das Fahrzeug beispielsweise zum Betrieb der Klimaanlage laufen lässt. Während einer Dieselpartikelfilterregeneration erfolgen gezielte Kraftstoffeinspritzungen weit nach dem oberen Totpunkt (OT). Mit Hilfe dieser Kraftstoffenergie wird ein ausreichendes Temperaturniveau im Dieselpartikelfilter erreicht, um die angesammelten Partikel zu verbrennen. Die Abgasanlage ist daher hohen Temperaturen ausgesetzt, welche nach dem SCR-Katalysator noch bis zu 500°C betragen können. In der folgenden Abbildung 5.5 werden die Temperaturbedingungen dieses Versuchs dargestellt.

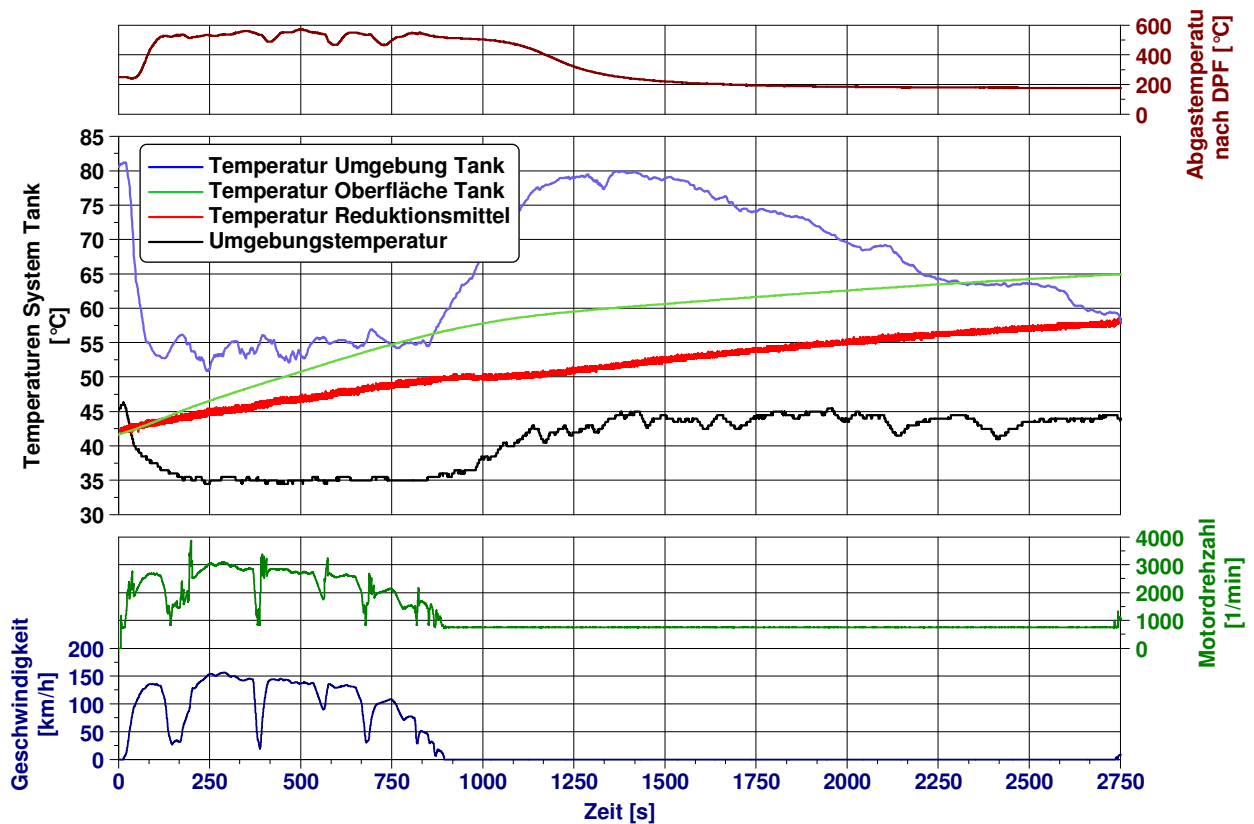


Abbildung 5.5: Fahrzeugversuch im Heißland – Hochlastbetrieb des Fahrzeugs bei gleichzeitiger Regeneration des Dieselpartikelfilters und anschließendem Fahrzeugstillstand im Leerlauf – Darstellung von Temperaturverläufen verschiedener Messstellen am Reduktionsmittelbehälter, der Abgastemperatur und des Geschwindigkeits-/ Motordrehzahlprofils

Die Abwärme der Abgasanlage, welche im Stand nur unzureichend abtransportiert wird, erhöht die direkte Tankumgebungstemperatur um etwa $\Delta T=25^{\circ}\text{C}$ auf $T=80^{\circ}\text{C}$. Der Wärmetransport über die isolierte Systemgrenze der Tankwand erfolgt leicht verzögert. Die Temperatur des Reduktionsmittels steigt kontinuierlich an. Die Maximaltemperatur des Reduktionsmittels erreicht bei diesem Versuch einen Wert von $T=58^{\circ}\text{C}$. Daher wird bestätigt, dass Wärmequellen im Fahrzeug die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Alterung erhöhen können.

Das Abkühlverhalten des Reduktionsmittels wird durch folgenden Versuch deutlich. Ein Dauerlauffahrzeug wird in den Wintermonaten kontinuierlich in einem Mischbetrieb aus Stadt-, Überland und Autobahnanteilen betrieben. In der Abbildung 5.6 wird ein Abschnitt aus dem Monat Juni dargestellt.

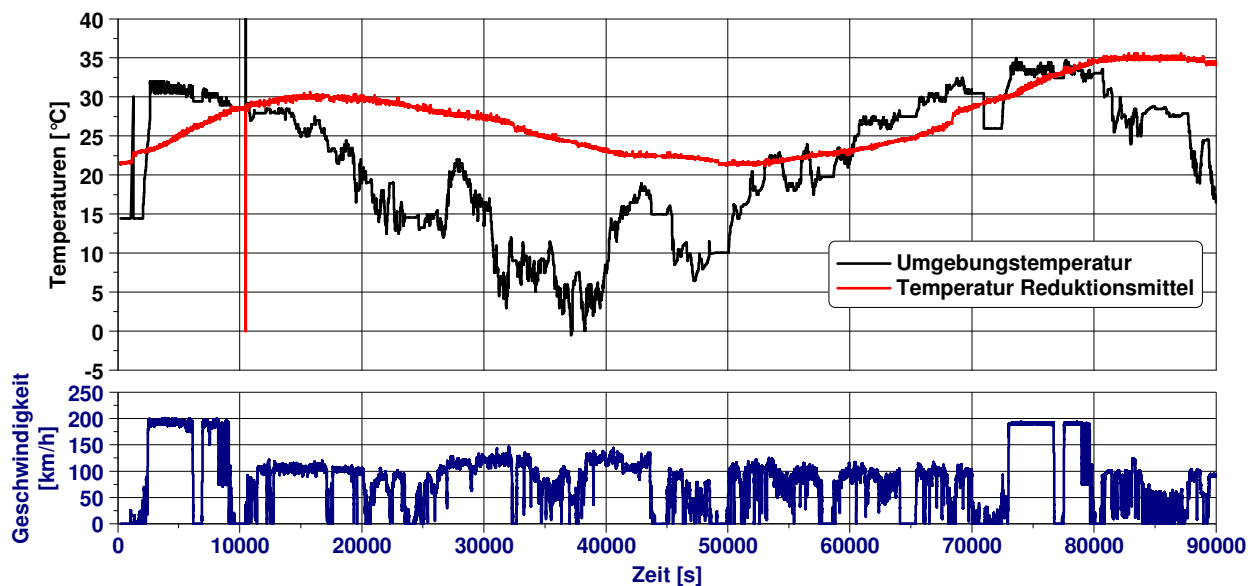


Abbildung 5.6: Heißland-Dauerlaufversuch im Wintermonat – Darstellung des Temperaturverlaufs der Reduktionsmitteltemperatur und Umgebungstemperatur samt Fahrprofil

Die Temperatur des Reduktionsmittels eilt der Umgebungstemperatur nach Abbildung 5.6 hinterher. Gleichzeitig wird deutlich, dass die Temperatur des Reduktionsmittels nachts im Fahrbetrieb bei einem Temperaturabfall in der Umgebung um etwa $\Delta T=25^{\circ}\text{C}$ lediglich um etwa $\Delta T=8^{\circ}\text{C}$ fällt. Bei proportionaler Abkühlung ist nachts in den Sommermonaten eine noch geringere Abkühlung zu erwarten. Diese geringe Abkühlung ist einerseits durch die fahrzeugbedingte Wärmezuführung und andererseits durch die hohe Wärmespeicherkapazität des isolierten Reduktionsmittelbehälters zu erklären.

Die theoretischen Überlegungen aus Kapitel 4.3 werden durch die realen Messungen im Heißland bestätigt. Die Temperatur des Reduktionsmittels kann je nach Wirkdauer die direkte Umgebungstemperatur des Reduktionsmittelbehälters annehmen, welche sowohl durch fahrzeugbedingte Wärmequellen als auch klimatische Verhältnisse bestimmt wird.

Die Messergebnisse der realen Fahrzeugversuche und die Betrachtung der klimatischen Verhältnisse führen insgesamt zu den folgenden Erkenntnissen.

- Die Reduktionsmitteltemperatur nimmt nach entsprechender Aufwärmphase die Umgebungstemperatur des Reduktionsmitteltanks an. Die Umgebungstemperatur des Reduktionsmitteltanks ist größer gleich der Umgebungstemperatur des Fahrzeugs. Umgebungstemperaturen können nach der klimatischen Betrachtung von Heißlandgebieten im Monatsmittel Temperaturen von $T=30\text{--}40^\circ\text{C}$ annehmen.
- Fahrzeugbedingte Wärmequellen erhöhen die Umgebungstemperatur des Tanks über die Fahrzeugumgebungstemperatur hinaus. Diese Erwärmung tritt sowohl während des Fahrbetriebs als auch im Stillstand auf. Die maximal erreichte Reduktionsmitteltemperatur während der Fahrt ohne Regenerationsbetrieb beträgt $T=45^\circ\text{C}$. Eine zusätzliche Erhöhung des Wärmeeintrags durch die Regeneration des Dieselpartikelfilters kann diesen Wert während des Fahrbetriebs weiter erhöhen. Ein Fahrzeugstillstand nach erfolgter Regeneration des Dieselpartikelfilters kann infolge Wärmestau zu sporadischen Spitzentemperaturen des Reduktionsmittels von $T=60^\circ\text{C}$ führen.
- Eine starke Abkühlung des Reduktionsmittels in den Wintermonaten in Heißlandgebieten ist nicht gegeben. Die Differenz zwischen der Umgebungstemperatur des Fahrzeugs und des Reduktionsmitteltanks erhöht sich im Vergleich zu den Sommermonaten, da fahrzeugbedingte Wärmequellen den klimatischen Wärmeverlust kompensieren. Dieses kann zu Reduktionsmitteltemperaturen von $T=20\text{--}35^\circ\text{C}$ bei mittleren Monatstemperaturen von $15\text{--}20^\circ\text{C}$ führen.

Die Alterung des Reduktionsmittels ist bei Fahrzeugstillstand vorwiegend tagsüber in den Sommermonaten zu erwarten, während der Fahrbetrieb das Alterungsverhalten durch erhöhte Temperaturbeaufschlagung noch steigern kann. Der Fahrzeugstillstand in den Wintermonaten ist hinsichtlich Alterung durch Temperatur nicht ausschlaggebend. Der Fahrbetrieb im Winter kann trotz tieferer Umgebungstemperaturen zur Erhöhung der Reduktionsmitteltemperatur und somit zur Alterung führen.

5.2.1.2 Übertragung und Festlegung der Laborbedingungen

Die Auswirkung der thermischen Alterung wird mittels statischer Beaufschlagung verschiedener Temperaturen in Klimaschränken näher untersucht. Auf Basis der real ermittelten Temperaturkollektive im Heißland werden die Versuchsbedingungen festgelegt. Das Reduktionsmittel hat nach Kapitel 5.2.1.1 bei $T=60^{\circ}\text{C}$ ein Maximum erreicht und wird im folgenden Versuch bis $T=70^{\circ}\text{C}$ belastet. Reduktionsmitteltemperaturen oberhalb von $T=70^{\circ}\text{C}$ werden im Tanksystem nicht erwartet. Die Untersuchungen werden als Zeitraffertests mit einer Versuchsdauer von $t=672$ h ausgelegt, was 4 Wochen entspricht. Die minimale Versuchstemperatur wird auf $T=40^{\circ}\text{C}$ festgelegt. Die Auswirkungen von Temperaturen kleiner 40°C können aufgrund geringer Reaktionsgeschwindigkeiten in einem Zeitraffertest nicht abgebildet werden. Diese Temperaturkollektive werden im Langzeitversuch im Kapitel 5.2.5 näher untersucht. Die Abbildung einer maximalen Alterung wird nach Tabelle 5.1 vereinfacht angenommen. Diese Daten werden für die modellbasierte Auslegung der Reduktionsmittellösung in Kapitel 5.2.6 benötigt.

Tabelle 5.1: Abschätzung einer maximalen thermischen Belastung pro Jahr im Heißlandgebiet

Jahresverteilung		Tagesverteilung		Gesamt	
Jahreszeit	Anzahl [Tag]	Zeit [h]	Belastung [$^{\circ}\text{C}$]	Zeit [h]	Belastung [$^{\circ}\text{C}$]
Sommer	182	6	60	1092	60
		18	40	3276	40
Winter	183	6	35	1098	35
		18	25	3294	25

Die Untersuchungen zur thermischen Alterung werden in einem regelbaren Klimaschrank mit einem Fassungsvermögen von $V=1700$ l durchgeführt. Dieser Schrank kann mit einer Geschwindigkeit von $V_T=2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ den Prüfling mit Temperaturen im Bereich $T=-70^{\circ}\text{C}$ bis $T=180^{\circ}\text{C}$ beaufschlagen. Die Temperaturabweichung beträgt dabei maximal $T=0,3^{\circ}\text{C}$. Der Prüfraum aus Edelstahl verfügt über eine Luftumwälzung, die zentral über ein ansaugendes Axialgebläse mit externem Motor und Edelstahlwelle betrieben wird. Der zentrale Abtransport der entstehenden Gase wird als hinreichend betrachtet. Die Probenbehälter verfügen über ein Volumen $V=1125$ ml und werden mit der in Kapitel 5.1 vorgestellten Entgasungseinrichtung ausgestattet. Die Probenflaschen werden mit einer Reduktionsmittelmenge $V=800$ ml befüllt und gravimetrisch vermessen. Die Behälter werden in konstanter Weise verschiedenen Temperaturen im Bereich von $T=40-70^{\circ}\text{C}$ ausgesetzt. Die Versuchsdauer beträgt $t=672$ h, während in Intervallen von $t=168$ h Proben entnommen werden. Die entnommenen Probenbehälter werden gasdicht verschlossen, gravimetrisch vermessen und im Labor analysiert.

5.2.1.3 Verhalten unter Laborbedingungen

Der thermische Einfluss auf die Alterung des Reduktionsmittels wird in diesem Kapitel ausschließlich in den Probenbehältern unter labortechnischen Gesichtspunkten ermittelt. Die Veränderungen des Harnstoffgehalts und das resultierende nicht eutektische Verhalten stehen ebenso im Fokus dieser Untersuchung wie der Gehalt an Ammoniak und Biuret, welche nach den theoretischen Überlegungen in Kapitel 4.3 als Indikatoren für die Alterung zu verstehen sind. Die Untersuchung ist im Temperaturbereich zwischen 40°C und 70°C in einem Intervall von $\Delta T=10^\circ\text{C}$ durchgeführt worden. Aufgrund des starken Anstiegs der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 60°C und 70°C ist die thermische Alterung ebenfalls bei $T=65^\circ\text{C}$ ermittelt worden.

Die Temperatureinwirkung auf eine wässrige Harnstofflösung kann neben der thermischen Zersetzung des Harnstoffanteils ebenfalls zu der Verdampfung des Wasseranteils führen. Die jeweiligen Produkte können über die Behälterentgasung in die Umgebung abgeführt werden. Das generelle Verhalten und das Verhältnis von Verdampfungs- zu Zersetzungsrate sind unter diesen Randparametern nicht bekannt und werden nachfolgend untersucht.

Die Veränderung des Harnstoffgehalts wird über die Gesamtversuchsdauer von $t=672$ h für verschiedene Temperaturen als lineare Regression mit einfacher Standardabweichung in der Abbildung 5.7 dargestellt. Die Probenentnahme und Analyse erfolgt in einem Intervall von $t=168$ h. Der Ausgangszustand mit 32,5 % Harnstoffgehalt entspricht der statistischen Auswertung nach Abbildung 4.1.

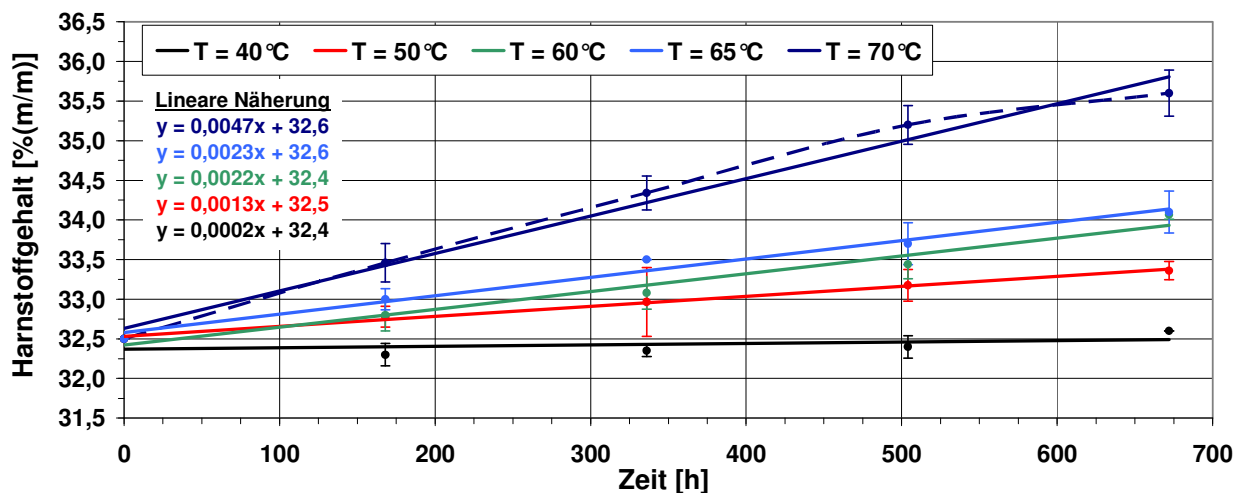


Abbildung 5.7: Darstellung des Harnstoffgehalts über der Versuchsdauer $t=672$ h unter konstanter thermischer Einwirkung verschiedener Temperaturen am System Probenbehälter

Die Analyse des Harnstoffgehalts zeigt einen näherungsweise linearen Anstieg durch die thermische Belastung über der Zeit. Der Anstieg des Harnstoffgehalts liegt in der Verdunstung des Wassers begründet. Während der thermische Einfluss im unteren Temperaturbereich dieser Versuchsreihe gering ist, steigt der Harnstoffgehalt bei Tem-

peratureinwirkung $T > 40^\circ\text{C}$ stärker an und erreicht mit einer Konzentration von $C_{\text{NH}_3} = 35,6\%$ bei thermischer Einwirkung von $T = 70^\circ\text{C}$ ein Maximum in dieser Versuchsreihe. Der letzte Punkt der Versuchsreihe bei $T = 70^\circ\text{C}$ folgt der Linearität nicht mehr. Das Verhalten wird in der Abbildung 5.7 mittels der gestrichelten Linie gekennzeichnet und soll unter Berücksichtigung der Untersuchungen am realen Tanksystem in Kapitel 5.2.1.4 diskutiert werden.

Ein Zersetzungsmechanismus kann durch eine Konzentrationsabnahme des Edukts festgestellt werden, was nach Abbildung 5.7 hier nicht vorliegt. Trotzdem befinden sich, wie nachfolgend geschildert, die Zersetzungsprodukte Ammoniak und Biuret ebenfalls in der Lösung. Dieses kann nur durch Zersetzungsreaktionen hervorgerufen werden. Die Zersetzung des Harnstoffanteils wird somit durch die Verdampfung des Wasseranteils und gleichzeitiger Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse überlagert.

Die Betrachtung der relativen Masse nach Abbildung 5.8 zeigt das Verhältnis zwischen Verdampfungs- und Zersetzungsrate näherungsweise auf. Das Gewicht sämtlicher Reduktionsmittelproben ist sowohl vor Versuchsstart als auch nach Beendigung des Versuchs ermittelt worden. Die Verlustmasse wird den gasförmigen Produkten zugeordnet, die die Systemgrenze über die Entgasungsmöglichkeit überschritten haben. Nachfolgend werden diese Produkte als Gasaustrag zusammenfassend bezeichnet. Der Gasaustrag besteht aus dem verdampften Wasseranteil und den gasförmigen Harnstoffzersetzungsprodukten Ammoniak, Isocyanensäure und Kohlenstoffdioxid. Die gelösten Zersetzungsprodukte Ammoniak und Biuret werden in dieser Abbildung ebenfalls zusammengefasst dargestellt. Das gelöste Kohlendioxid ist vorhanden, wird aber hier nicht erfasst.

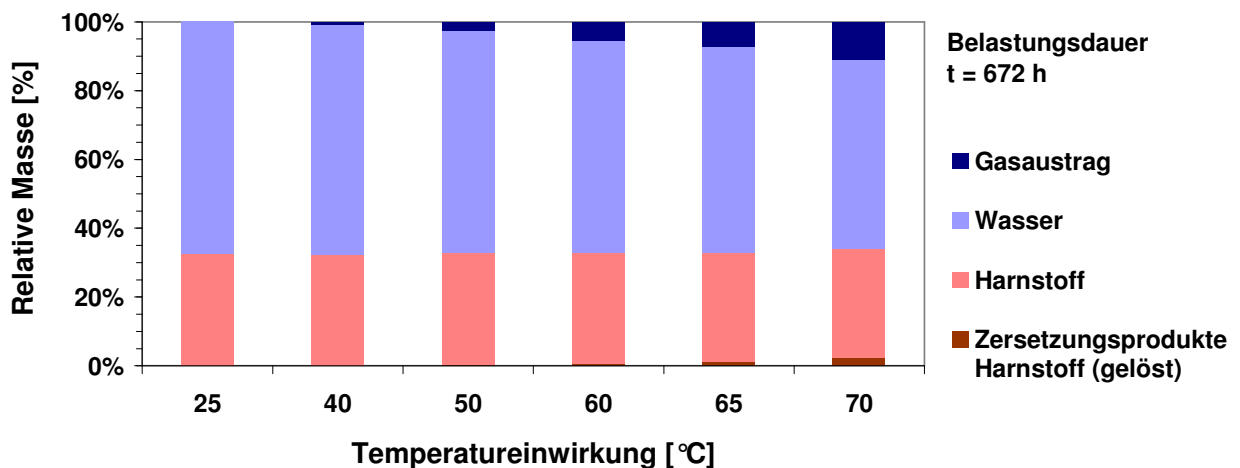


Abbildung 5.8: Darstellung der relativen Massen nach einer Belastungsdauer $T = 672$ h mit verschiedenen Temperaturen am System Probenbehälter

Der gasförmige Austrag steigt in der Abbildung 5.8 mit zunehmender Belastungstemperatur an. Gleichzeitig nimmt der flüssige Wasseranteil um mindestens diesen Betrag ab. Daraus wird gefolgert, dass der Gasaustrag zu einem überwiegenden Teil aus Wasser-

dampf besteht. Die Konzentrationserhöhung des Harnstoffs aus der Abbildung 5.7 wird somit durch die Überführung des Wassers vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand und anschließender Entweichung über die Systemgrenze in die Umgebung hervorgerufen. Daraus wird deutlich, dass die Verdampfungsrate des Wasseranteils vor der Zersetzungsrate des Harnstoffanteils in diesem System dominiert.

Die Verdampfung des Wassers und der resultierende starke Anstieg des Harnstoffgehalts führen unabhängig der Bildung anderer Harnstoffzersetzungsprodukte nach Definition bereits zu einer Alterung des Reduktionsmittels. Folglich ändern sich die chemisch-physikalischen Eigenschaften und die gespeicherte Ammoniakmasse wird erhöht. Die Zersetzung des Harnstoffs verläuft nach Abbildung 5.8 parallel zum Wasseraustrag und kann über den Gehalt der Zersetzungsprodukte Ammoniak und Biuret näherungsweise bestimmt werden.

Die Analyseergebnisse zum Verhalten des Ammoniak- und Biuretgehalts unter Einwirkung verschiedener Temperaturen werden als lineare Regression mit einfacher Standardabweichung in der Abbildung 5.9 dargestellt. Die gesamte Versuchsdauer erstreckt sich über 672 h und die Proben sind in einem Intervall von $\Delta t=168$ h entnommen und analysiert worden. Der Ausgangszustand mit 0,01 % Ammoniakgehalt und 0,02 % Biuretgehalt entspricht der statistischen Auswertung nach Abbildung 4.1.

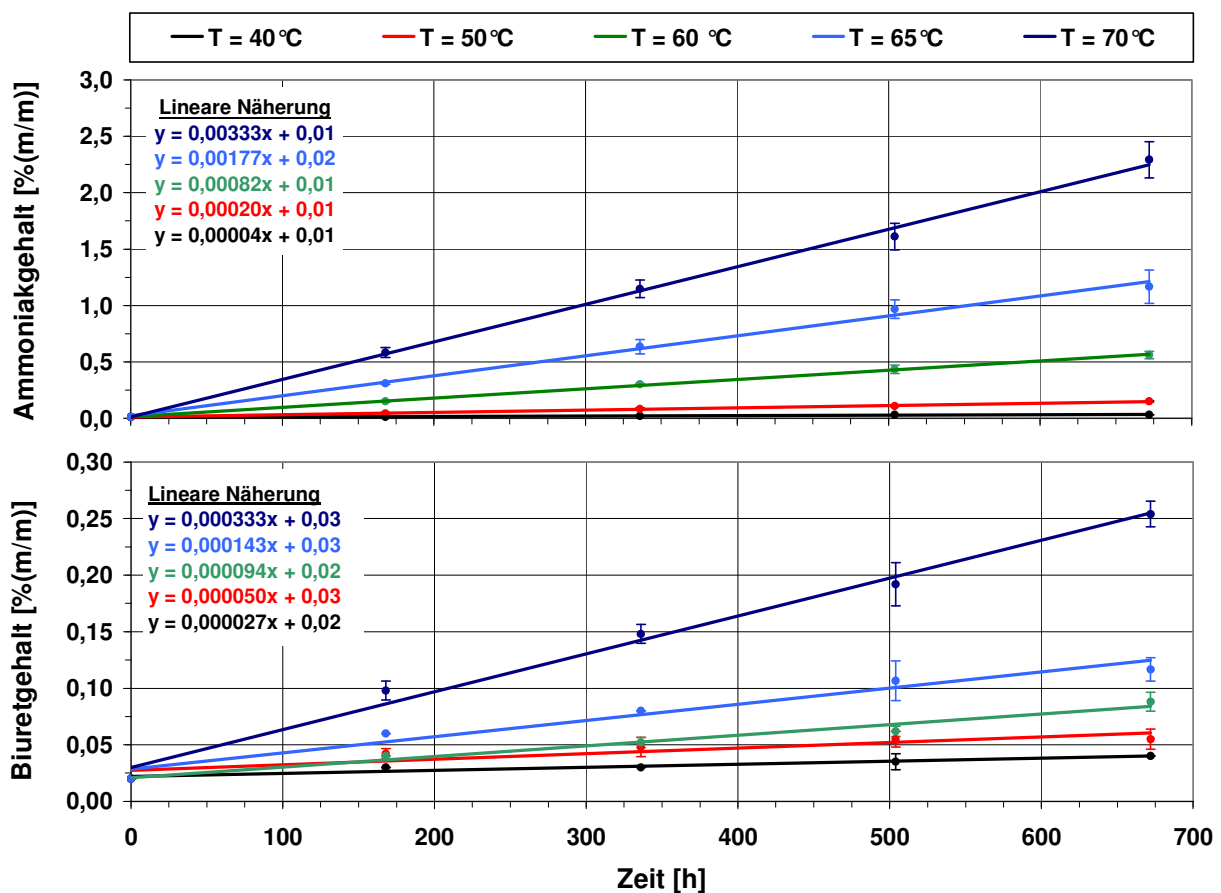


Abbildung 5.9: Ammoniak- und Biuretgehalt über der Versuchsdauer $t=672$ h unter konstanter thermischer Einwirkung verschiedener Temperaturen am System Probenbehälter

Die Analyse des Gehalts der gelösten Zersetzungsprodukte Ammoniak und Biuret ergibt jeweils einen linearen Anstieg über die Dauer der Temperaturbelastung in diesem untersuchten System. Insbesondere steigt der Ammoniakgehalt vergleichsweise stark an und erreicht in dieser Versuchsreihe unter Laborbedingungen bei thermischer Einwirkung von 70 °C nach 672 h ein Maximum von $C_{\text{NH}_3}=2,3 \%$. Die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion ist deutlich zu erkennen, da die Steigungen der Linearisierungen exponentiell ansteigen. Die Gehalte an Biuret sind insbesondere bis zu einer Temperaturbelastung von 60 °C sehr gering, zeigen aber einen vergleichsweise starken Anstieg bei höheren Temperaturen.

Die thermische Belastung des Reduktionsmittels führt erwartungsgemäß zu Zersetzungsreaktionen des Harnstoffs. Untersuchungen nach Dirnhuber et al. (1948), Shaw et al. (1955), Marier et al. (1964) und Wolf et al. (1986a-g, 1987) bestätigen grundsätzlich die fortschreitende Harnstoffumwandlung bei zunehmender Temperatur und Lagerungszeit. Diesen Untersuchungsergebnissen liegt ein verschlossenes Probensystem zu Grunde. Untersuchungen nach Wolf et al. (1986e) zeigen Unterschiede zu offenen Systemen auf, da sich Ammoniak herauslösen kann. In Wolf et al. (1986d) ist mit 10%iger Harnstofflösung der Einfluss eines offenen Systems auf die Harnstoffzersetzung bei Raumtemperatur untersucht worden. Die Harnstoffzersetzung und der sich einstellende pH-Wert erhöhen sich bei offener Aufbewahrung im Vergleich zum geschlossenen System. Gleichzeitig nimmt die Hydrolyse der Cyanat-Ionen im offenen System vergleichsweise zu. Bei diesem offenen Gleichgewicht wirkt nach Horsch et al. (1986d) der entweichende Ammoniak beschleunigend auf die Cyanat-Hydrolyse und diese wiederum auf die Harnstoffumwandlung in Ammoniumcyanat. In dieser Arbeit wird ein Reduktionsmittelsystem mit eingeschränkter Öffnung untersucht. Die Temperaturabhängigkeit soll in Form der Arrhenius-Parameter für das vorliegende System ermittelt werden und mit bekannten Daten aus der Literatur diskutiert werden. Dazu wird der Harnstoffzersetzungsprozess in wässriger Umgebung für die weitere Betrachtung in vereinfachter Weise nach folgendem Schema in Abbildung 5.10 angenommen.

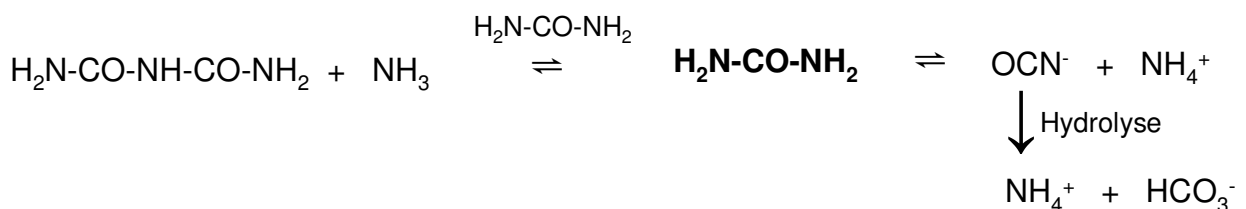


Abbildung 5.10: Vereinfachtes Reaktionsschema der Harnstoffzersetzung in Wasser

Die Alkalität des Reduktionsmittels wird nach ISO (2006b) mittels potentiometrischer Titration von freiem Ammoniak mit standardisierter Salzsäure bis zum Endpunkt bei pH=5,7 ermittelt. Diese Titrationsart erfasst die Summe der gelösten Ammoniumionen, die sich sowohl aus dem Ammoniumcyanat als auch aus dem Resultat der Cyanat-

Hydrolyse ergeben. Wolf et al. (1986a) beschreibt im Gegensatz dazu die komplette Formol-Titration mit Cyanat-Hydrolyse zur Erfassung der Harnstoffzersetzung. Das aus der Biuretbildung hervorgehende Ammoniak wird ebenfalls in dem Summenwert erfasst, kann allerdings rechnerisch über die Biuretkonzentration ermittelt werden. Ein Entweichen von Ammoniakanteilen kann bei offenen Systemen nicht ausgeschlossen werden [Wolf et al. 1986a]. Der wahre Wert der Harnstoffzersetzung ist unter diesen Umständen nur näherungsweise ermittelbar. Das Aufstellen von Geschwindigkeitsgesetzen ist an dieser Stelle nicht beabsichtigt. Für die weiteren Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit wird von der Annahme eines Gesetzes erster Ordnung ausgegangen, das mit den Literaturangaben nach Shaw et al. (1955) und Amell et al. (1959) übereinstimmt.

Die Ermittlung der empirischen Größen der Arrhenius-Parameter erlaubt eine Diskussion der Temperaturabhängigkeit von Reaktionen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden aus der linearen Näherung der in Abbildung 5.9 dargestellten Ammoniak- und Biuretgehalte nach folgender Gleichung 5.14 ermittelt.

$$k = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \text{Gleichung 5.14}$$

Die Auftragung der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit $\ln k$ gegen $1/T$ ergibt die Arrhenius-Beziehung und wird in folgender Abbildung 5.11 dargestellt.

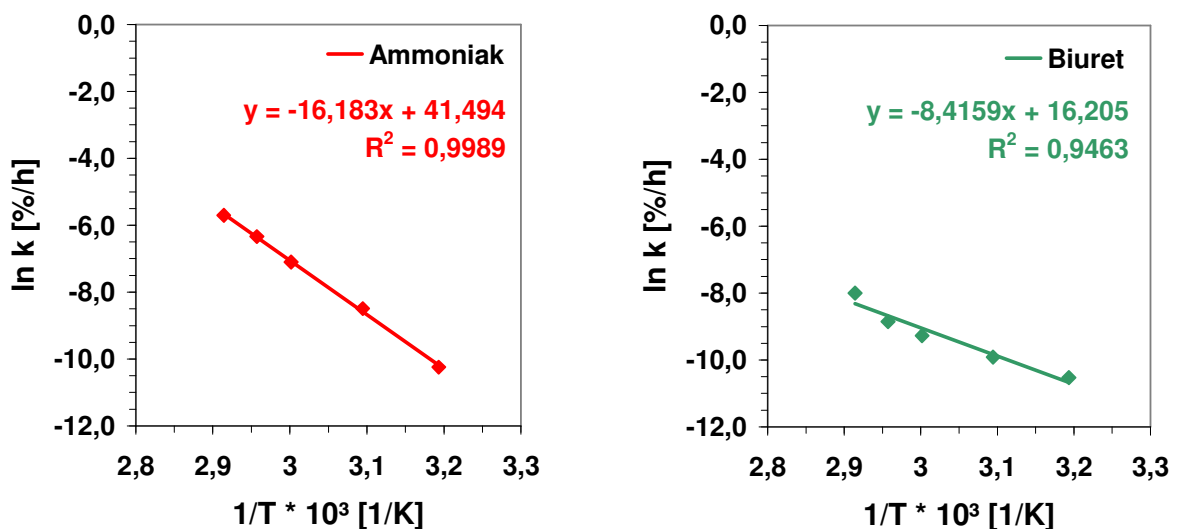


Abbildung 5.11: Arrhenius-Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ für die Bildungsreaktionen von Ammoniak und Biuret bei thermischer Belastung wässriger Harnstofflösung am System Probenbehälter

Aus der Steigung der Geraden lässt sich die Aktivierungsenergie E_A nach Gleichung 5.15 ermitteln.

$$E_A = -m \cdot R \quad \text{Gleichung 5.15}$$

Für das vorliegende System wird in wässriger Umgebung eine Aktivierungsenergie der Harnstoffzersetzung in Ammoniak mit $E_A=134,5$ kJ/mol ermittelt. Nach Jorgensen et al. (2007) ergeben sich Aktivierungsenergien von 118,9 kJ/mol bis 135,65 kJ/mol im neutralen Bereich aus der Literatur. Der ermittelte Wert deckt sich nahezu mit dem Wert nach Shaw et al. (1955) von 135,65 kJ/mol. Untersuchungen im alkalischen Bereich von Lynn (1965) weisen hingegen eine Aktivierungsenergie von 90,4 kJ/mol auf. Diese bekannten Untersuchungen sind in verschlossenen Probenbehältern durchgeführt worden. Die Gasdichtheit der Probenbehälter, welche ohne erheblichen Aufwand nicht vollständig gewährleistet werden kann, bleibt bei den Ergebnissen aus der Literatur unberücksichtigt. Zusätzlich werden Nebenreaktionen wie die Bildung von Biuret nicht betrachtet, die idealisiert unter Abspaltung von Ammoniak verläuft und damit einen Einfluss auf die gelöste Ammoniakkonzentration ausübt. Die Schwankungsbreite der aus der Literatur bekannten Aktivierungsenergien könnte darin begründet sein. Die Untersuchungen dieser Arbeit sind an einem beschränkt offenen System durchgeführt worden. Der Einfluss von Nebenreaktionen und der zusätzliche Gasverlust über den Drehverschluss des Probenbehälters werden bei der Ermittlung der Arrhenius-Parameter vernachlässigt. Die ermittelte Aktivierungsenergie liegt mit 134,5 kJ/mol im obersten Bereich der Literaturangabe für geschlossene Systeme. Dieses lässt die Schlussfolgerung zu, dass die höhere Aktivierungsenergie resultierend aus der geringeren Konzentration des gelösten Ammoniaks mit dem erhöhten Gasaustrag des beschränkt offenen Systems in Verbindung steht. Die Ergebnisse werden dahingehend als valide betrachtet.

Die Aktivierungsenergie zur Harnstoffzersetzung in Biuret wird mit $E_A=69,9$ kJ/mol ermittelt. Untersuchungen nach Shen (1959) zur Bestimmung der Biuretbildung aus Harnstoff zeigen in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 170 °C eine Aktivierungsenergie von 85 kJ/mol auf. Die Bildung von Biuret im Verlauf der Harnstoffhydrolyse ist grundsätzlich bekannt [Amell et al. 1959]. Untersuchungen nach Redemann et al. (1958) berichten über eine Biuretbildungsrate von 0,003 %/h bei 50 °C aus gesättigter Harnstofflösung, welche bei dieser Temperatur über einen Harnstoffanteil von etwa 65 % verfügt. Bei diesem vorliegenden System wird bei 50 °C eine Bildungsrate von 0,00005 % Biuret pro Stunde erreicht. Insgesamt fällt die Bildung von Biuret in diesem System bis zu einer Belastungstemperatur von 70 °C sehr gering aus. Die logarithmische Auftragung der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten aus den Biuretkonzentrationen zeigt im Vergleich zu der aus den Ammoniakdaten ermittelten Geraden leichte Unregelmäßigkeiten auf. Diese stehen mit den geringen Biuretkonzentrationen in Verbindung, die um etwa Faktor 10 tiefer sind als die gemessenen Ammoniakkonzentrationen. Gleichzeitig liegen die gemessenen Biuretkonzentrationen bis zur thermischen Belastung von 60 °C nahe an der Nachweisgrenze von 0,01 % nach ISO (2006b). Eine Betrachtung der Biuretbildung bei höheren Temperaturen könnte zur Relativierung dieser Unsicherheiten führen, wird hier aber nicht behandelt.

Zur Erstellung eines Modells in Kapitel 5.2.6 soll ein Ansatz entwickelt werden, der den thermischen Einfluss zur Reduktionsmittelalterung näherungsweise mathematisch erfasst. Dazu werden in der folgenden Abbildung 5.12 die nach Gleichung 5.14 ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die Temperatur aufgetragen.

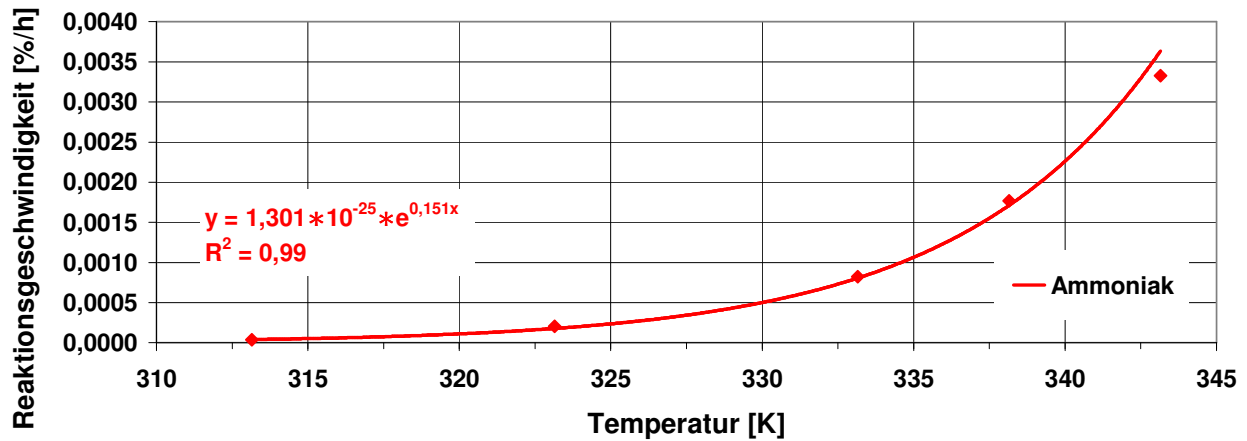


Abbildung 5.12: Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit k gegen die Temperatur T zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit am System Probenbehälter

Die Auftragung in Abbildung 5.12 zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell ansteigt. Aus der exponentiellen Trendlinie ergibt sich nach Gleichung 5.16 ein einfaches Modell mit λ_L als Laboralterungsindex zur Beschreibung des thermischen Alterungsverhaltens und T_{Red} als Reduktionsmitteltemperatur.

$$\lambda_L = 1,301 \cdot 10^{-25} \frac{\%}{\text{h}} \cdot e^{0,151 \text{K}^{-1} \cdot T_{\text{Red}}} \quad \text{Gleichung 5.16}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } T_{\text{Red}} &= 313,13\text{--}343,13\text{K} \\ \text{pH} &= 8\text{--}10 \end{aligned}$$

Während die Reduktionsmitteltemperaturen größer 70 °C nach Kapitel 5.2.1.2 nicht erwartet werden, ist das Hydrolyseverhalten über Langzeit bei Temperaturen unter 40 °C nicht bekannt und wird in Kapitel 5.2.5 untersucht. Daher gilt für den Laboralterungsindex ein eingeschränkter thermischer Bereich zwischen 40 °C und 70 °C. Gleichzeitig wird der pH-Bereich auf pH-Werte zwischen 8 und 10 beschränkt, da sich das chemische Gleichgewicht zwischen Ammoniak und Ammonium nach Anlage 7 ab einem pH-Wert von 10 stark verschiebt. Dieses würde in einem offenen System zu einem höheren Ammoniakaustrag führen.

Dieser Modellansatz wird unter Berücksichtigung der nachfolgenden Untersuchungen um weitere Einflussfaktoren erweitert, so dass ein Gesamtmodell zur näherungsweisen Bestimmung von Alterungszuständen der wässrigen Harnstofflösung entsteht.

5.2.1.4 Verhalten am realen Tanksystem

Die thermische Einflussnahme auf den Zustand des Reduktionsmittels wird ebenfalls am realen Tanksystem mit verschiedenen Temperaturen überprüft. Die Ergebnisse werden mit den Daten nach Kapitel 5.2.1.3 aus den Versuchen unter Laborbedingungen verglichen und bewertet. Die Versuchsanzahl ist aus Kapazitätsgründen geringer, zeigt aber trotzdem die Belastbarkeit der Ergebnisse auf und ermöglicht eventuelle Abweichungen zwischen dem Labor- und Realsystem zu erfassen.

Die Reduktionsmittelbehälter mit einem Fassungsvermögen von 17 Litern werden mit einem Reduktionsmittelvolumen von $V=15$ l befüllt und in einem regelbaren Klimaschrank verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Die Probennahme und Laboranalyse erfolgt in einem Intervall von 168 h. Dazu wird der Behälter dem Klimaschrank kurzzeitig entnommen, mittels Schütteln homogenisiert und über die Befüllöffnung beprobt.

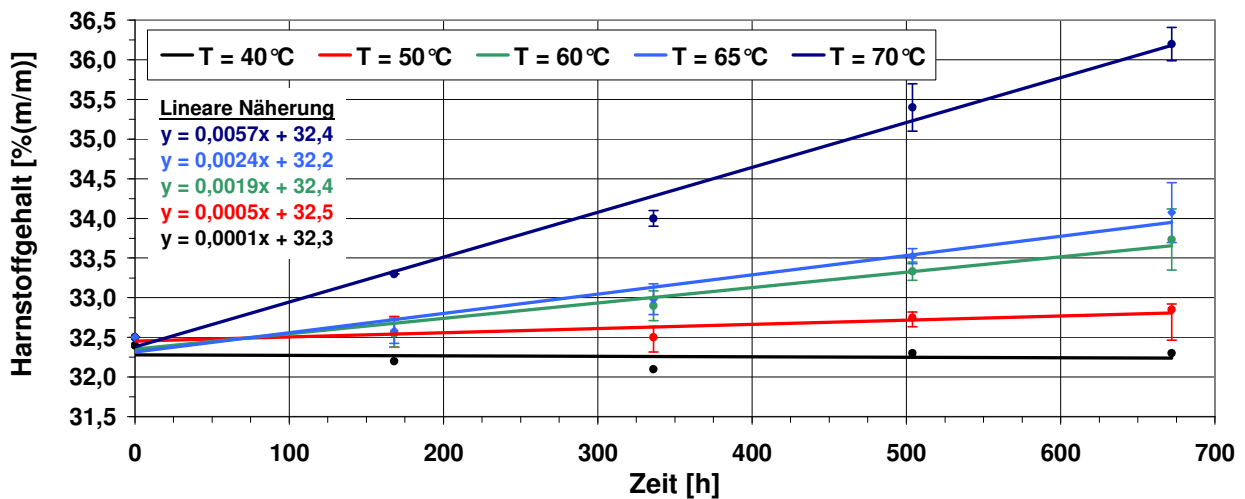


Abbildung 5.13: Darstellung des Harnstoffgehalts über der Versuchsdauer $t=672$ h unter konstanter thermischer Einwirkung verschiedener Temperaturen am Tanksystem

Die Laboranalyse des Harnstoffgehalts, dargestellt in Abbildung 5.13, zeigt grundsätzlich einen gleichen Verlauf wie unter Laborbedingungen nach Abbildung 5.7. Der lineare Anstieg kann genauso bestätigt werden wie die Dominanz des Wasseraustrags vor der Harnstoffzersetzung. Das nicht lineare Verhalten der Versuchsreihe mit $T=70$ °C im Messpunkt nach 672 h des labortechnischen Versuchs kann am realen Tanksystem allerdings nicht bestätigt werden. Ein konstantes lineares Anstiegsverhalten des Harnstoffs infolge Wasseraustrag wird für Temperaturen $T>70$ °C nicht erwartet, da sich bei einer bestimmten Harnstoffkonzentration ein Punkt einstellt, der das Verhältnis zwischen Wasseraustrag und Harnstoffzersetzung zugunsten der Zersetzung verschieben wird. Daraus ergibt sich die Vermutung, dass dieser Punkt in der Versuchsreihe $T=70$ °C nach Abbildung 5.7 erreicht sein könnte. Dagegen spricht aber, dass sich der Konzentrationsgehalt der Harnstoffzersetzungsprodukte nach Abbildung 5.13 auch in diesem Messpunkt linear steigend und nicht exponentiell ansteigend verhält. Ein erhöhtes Aus-

gasungsverhalten der Harnstoffzeretzungsprodukte würde diesen Aspekt hingegen relativieren. Da dieses Verhalten am realen System nicht aufgezeigt werden konnte, soll insgesamt für ein Temperaturniveau bis 70°C ein lineares Verhalten ohne Erreichung des Wendepunkts gelten. Der Vergleich zwischen der labortechnischen Untersuchung und der am realen Tanksystem zeigt einen leicht erhöhten Wasseraustrag im Laborsystem auf. Dies kann durch ein geringfügig abweichendes Entgasungsverhalten erklärt werden. Die Abweichungen betragen im Mittel 0,32 % Harnstoffgehalt, welche im Rahmen der Messgenauigkeit akzeptabel sind.

Die Ergebnisse zur Betrachtung des Verhaltens der Harnstoffzeretzungsprodukte Ammoniak und Biuret werden in der folgenden Abbildung 5.14 dargestellt.

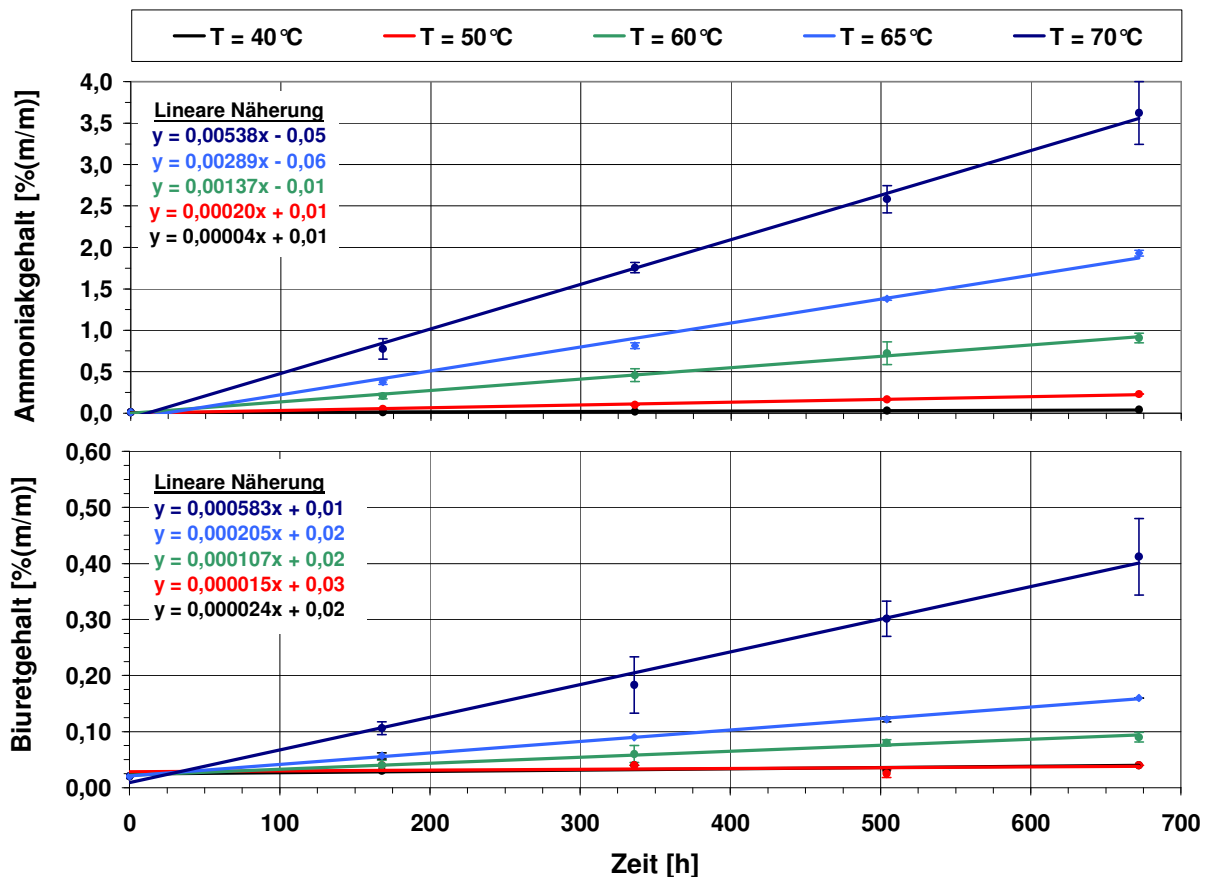


Abbildung 5.14: Ammoniak- und Biuretgehalt über der Versuchsdauer $t=672$ h unter konstanter thermischer Einwirkung verschiedener Temperaturen am Tanksystem

Die Bildung der Produkte Ammoniak und Biuret erfolgt nach Abbildung 5.14 in linearer Weise über der Versuchszeit, wie bereits aus den Untersuchungen im labortechnischen Maßstab bekannt ist. Ebenso wird die thermische Abhängigkeit nach Arrhenius deutlich. Der Unterschied zu der labortechnischen Untersuchung aus Kapitel 5.2.1.3 liegt in den höheren Anteilen der gelösten Zersetzungsprodukte. Dieses Verhalten ist aufgrund der näherungsweise gleichen Ergebnisse des Harnstoffgehalts unerwartet, da sich hinsichtlich des Wasseraustrags ein vergleichbares Entgasungsverhalten scheinbar eingestellt hat. Allerdings kann sich auch ein Kompensationseffekt ergeben, wenn der höhere

Gasaustrag von Wasser zum Anstieg des Harnstoffgehalts und gleichzeitig der höhere Gasaustrag von Ammoniak zur beschleunigten Hydrolyse des Harnstoffs führen. Die Bildung von Biuret ist bis zu einer Belastungstemperatur von 60°C gering und mit der Bildungsrate unter labortechnischem Maßstab vergleichbar. Auffällig ist das Verhalten bei einer Temperatur von 70°C, da die gemessenen Biuretgehalte um etwa 60 % höher sind. Insgesamt zeigen die Messwerte eine größere Schwankung auf. Der Einfluss von Ammoniak auf die Biuretbildung in wässriger Harnstofflösung ist von Redemann et al. (1958) untersucht und zeigt hingegen für höhere Ammoniakkonzentrationen eine geringere Biuretbildung auf. Der Unterschied stellte sich bereits zu Beginn ein, welcher nach Redemann et al. (1958) nicht ausreichend aufgeklärt werden konnte. Unberücksichtigt bleiben die unterschiedlichen Oberflächenverhältnisse der beiden Systeme, welche bedingt durch ein unterschiedliches Harnstoffverhältnis nahe der Oberfläche zu lokal erhöhter Bildung von Biuret bei Temperaturen größer 60°C kommen kann. Das Verhalten der Biuretbildung kann abschließend nicht vollständig geklärt werden, soll aber auch nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Aus dem Vergleich der Systeme ergeht die Annahme, dass das reale Entgasungsverhalten nicht vollständig übertragen werden konnte. Daher soll ein Korrekturfaktor ermittelt werden, der den Unterschied zwischen dem labortechnischen und dem realen System ausgleicht.

Zum Ausgleich der Abweichung zwischen dem labortechnischen und realen System hinsichtlich des Ammoniakgehalts wird der Ausgleichsfaktor b_{Real} entwickelt. Die Gleichung 5.17 beschreibt den Quotienten b_{Real_T} , welcher das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten k_{Real_T} und k_{Labor_T} bei der bestimmten Temperatur T wiedergibt.

$$b_{\text{Real}_T} = \frac{k_{\text{Real}_T}}{k_{\text{Labor}_T}} \quad [-] \quad \text{Gleichung 5.17}$$

Die Quotienten b_{Real_T} werden in der Gleichung 5.18 arithmetisch gemittelt und bilden den Ausgleichsfaktor b_{Real} . Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Temperatur $T=40^\circ\text{C}$ werden hier aufgrund geringer Messwerte, die sich im Rahmen der Messgenauigkeit befinden, nicht berücksichtigt.

$$b_{\text{Real}} = \frac{1}{n} \sum_{50^\circ\text{C}}^{70^\circ\text{C}} b_{\text{Real}_T} \quad [-] \quad \text{Gleichung 5.18}$$

Die für dieses vorliegende System ermittelten Werte werden nachfolgend dargestellt.

Tabelle 5.2: Einzelwerte des Quotienten b_{Real_T} und arithmetischer Mittelwert b_{Real}

b_{Real_50}	b_{Real_60}	b_{Real_65}	b_{Real_70}	b_{real}	STAWB
1,613	1,669	1,633	1,616	1,633	+/- 0,0254

5.2.1.5 Einfluss von Tieftemperaturen und Phasenwechseln

Der Einfluss von Tieftemperaturen kleiner als der Kristallisationspunkt des binären Gemisches und das Wechseln von Aggregatzuständen soll in regelbaren Klimaschränken überprüft werden. Dazu soll ein geeigneter Prüfzyklus entwickelt werden. In diesem Zyklus nach Abbildung 5.15 wird ein Fahrzeug dargestellt, welches morgens und abends bewegt wird. Zwischen diesen Fahrten steht das Fahrzeug, so dass das Reduktionsmittel wieder kristallisiert. Hierbei handelt es sich um einen Zeitraffertest, da die Kristallisation des gesamten Tanks im Realfall aufgrund der Isolierungsmaßnahmen nicht innerhalb von sieben Stunden vollzogen wird. Zusätzlich steht die Dauer zur Kristallisation in Abhängigkeit zum Reduktionsmittelvolumen.

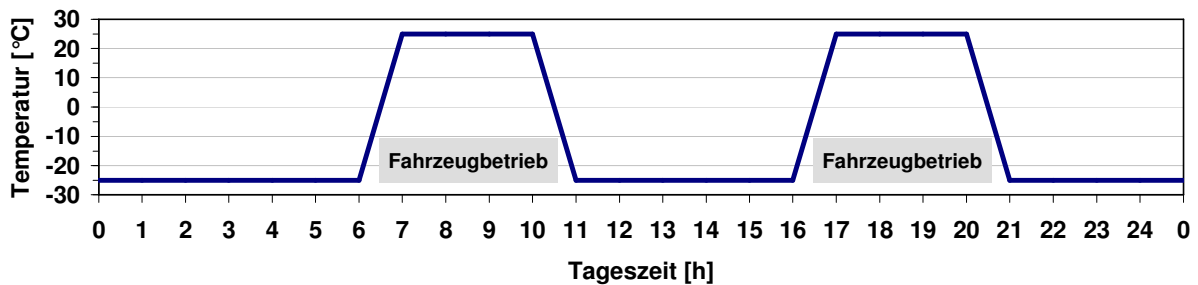


Abbildung 5.15: Prüfzyklus mit der Klimaschränktemperatur als Simulation der Reduktionsmitteltemperatur über der Tageszeit

Im realen Fall wird, wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, zunächst ein kleines Volumen von etwa einem Liter in dem Heiztopf des Reduktionsmittelbehälters aufgetaut. In diesem Versuch werden die in Kapitel 5.1 vorgestellten Probenbehälter daher mit 800 ml Reduktionsmittel befüllt und werden dem Prüfzyklus nach Abbildung 5.15 über eine Dauer von 672 h, was 28 Zyklen entspricht, ausgesetzt. In einem Intervall von 7 Zyklen werden Proben entnommen und im Labor analysiert.

Die gravimetrische Analyse der Proben ergibt keine Veränderung des Gewichts, so dass ein Austrag von Wasser und Zersetzungsprodukten unwahrscheinlich ist. Die Laboranalyse des Reduktionsmittels bestätigt dieses Ergebnis. Der Harnstoffgehalt bleibt über die gesamte Versuchsdauer unverändert. Die Harnstoffzersetzungsprodukte Ammoniak und Biuret können in allen Proben nur in geringen Mengen bestimmt werden. Ein Anstieg dieser Alterungsindikatoren kann nicht festgestellt werden. Auf eine grafische Darstellung wird hier verzichtet. Das Reduktionsmittel ist in diesem Versuch 112 Phasenwechsel bei einer minimalen Temperatur von $T=-25^{\circ}\text{C}$ ausgesetzt worden. Die Analysen zeigen keinen Einfluss auf die Reduktionsmittelzusammensetzung. Daher wird eine Alterung und Qualitätsverschiebung des Reduktionsmittels ausgeschlossen.

Gealterte Reduktionsmittellösungen verfügen nach den theoretischen Überlegungen in Kapitel 4.3 über ein verändertes Kristallisationsverhalten. Der Einfluss von tiefen Temperaturen und Phasenwechseln soll auch an verschiedenen Alterungsstufen ermittelt

werden. In der nachfolgenden Tabelle 5.3 werden neben der Zusammensetzung der Ausgangslösung, die als Reduktionsmittelqualität 1 bezeichnet wird, drei Reduktionsmittelzusammensetzungen verschiedener Alterungsstufen dargestellt.

Tabelle 5.3: Nomenklatur und Zusammensetzung der verwendeten Reduktionsmittelqualitäten

Zusammensetzung	Gehalt [% (m/m)]			
	Harnstoff	Ammoniak	Biuret	Wasser
Reduktionsmittelqualität 1	32,50	0,01	0,02	67,47
Reduktionsmittelqualität 2	33,90	1,15	0,15	64,80
Reduktionsmittelqualität 3	35,10	2,54	0,28	62,08
Reduktionsmittelqualität 4	36,40	3,86	0,39	59,35

Diese Reduktionsmittelqualitäten werden analog zum zuvor beschriebenen Versuch behandelt. Die Wägung der Proben ergibt keine merkliche Gewichtsveränderung. Der Harnstoffgehalt und der Gehalt des Abbauprodukts Biuret bleiben ebenfalls über die gesamte Versuchsdauer im Rahmen der Messgenauigkeit konstant zum Ausgangswert. Das Verhalten des Ammoniakgehalts wird in der folgenden Abbildung 5.16 dargestellt.

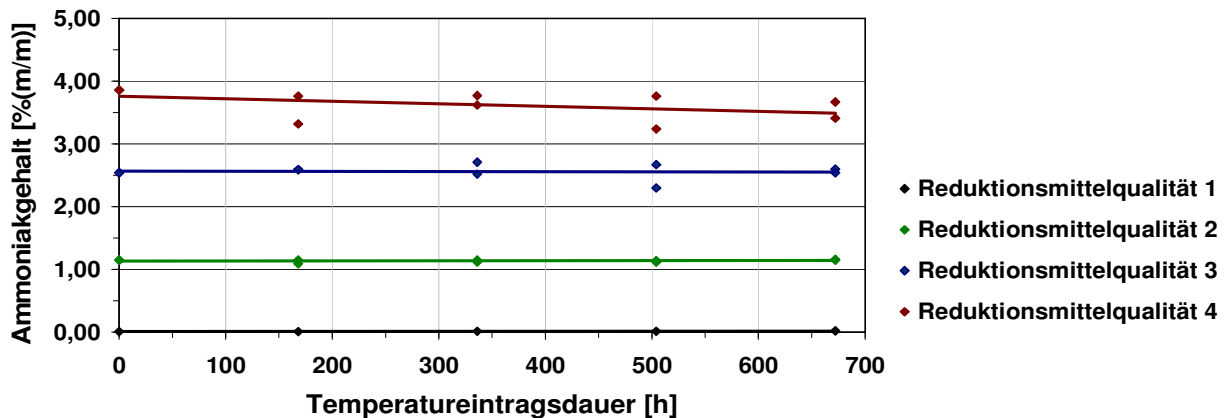


Abbildung 5.16: Darstellung des Ammoniakgehalts in Abhängigkeit der beaufschlagten Prüfzyklen für Reduktionsmittelqualitäten mit verschiedenen Alterungszuständen

Die Reduktionsmittelqualität 4 verfügt über einen relativ hohen Ammoniakgehalt. Tendenziell kann eine leichte Abnahme des Ammoniakgehalts dieser Reduktionsmittelqualität festgestellt werden. Die Reduktionsmittelqualitäten 2 und 3 verhalten sich hingegen sehr konstant. Der Austrag des Ammoniaks könnte mit dem veränderten Kristallisationsverhalten in Verbindung stehen. Die Erhöhung des Ammoniakgehalts führt nach Kapitel 5.3.2 zur Erniedrigung des Gefrierpunkts. Das veränderte Ausfallverhalten der Kristalle könnte bei einem Phasenwechsel zur Gleichgewichtsverschiebung der Lösung führen, aus welcher der gasförmige Austrag des Ammoniaks nach Anlage 7 resultieren kann. Allerdings liegt bei der Reduktionsmittelqualität 4 eine erhöhte Streuung der Messwerte vor. Der Einfluss von Tieftemperaturen und Phasenwechseln auf gealterte Reduktionsmittelqualitäten wird insgesamt als gering eingestuft. Weiterführende Untersuchungen sollen daher nicht durchgeführt werden.

5.2.2 Einflussnahme von Gasströmungen infolge Behälterventilation

Das Vorratsbehälterkonzept, welches dieser Arbeit zu Grunde liegt, ist ein druckloses offenes System mit einem eingeschränkten Gasausgleich über eine Sintertablette. In Kapitel 5.1 wird die Notwendigkeit des Gasaustausches zwischen Behältersystem und Umgebung beschrieben. Nach Wolf et al. (1986e) ist bekannt, dass ein Entweichen von Ammoniak zu einer beschleunigten Hydrolyse führen kann. In diesem Kapitel soll grundlegend ermittelt werden, inwiefern sich ein erhöhter Gasaustrag auf den Ammoniakgehalt in einem Tanksystem auswirken kann.

Zur Untersuchung werden Probenbehälter mit 800 ml wässriger Harnstofflösung befüllt und in einem regelbaren Klimaschrank einer Temperatur von 70 °C über 672 h ausgesetzt. Die Probenentnahme der Behälter und Laboranalyse erfolgt in einem Intervall von 168 h. Die Probenbehälter verfügen über unterschiedliche Entgasungsbohrungen mit Durchmessern von 1 mm, 2 mm, 4 mm und 6 mm. Die Verwendung des gesinterten Materials aus dem realen Tanksystem erwies sich aufgrund der Sprödigkeit als nicht zielführend. Daher ermöglichen die Bohrungen einen uneingeschränkten Gasaustausch zwischen dem Gasvolumen oberhalb der Lösung und der Umgebung. Die gemessenen Ammoniakmengen werden in der folgenden Abbildung 5.17 dargestellt.

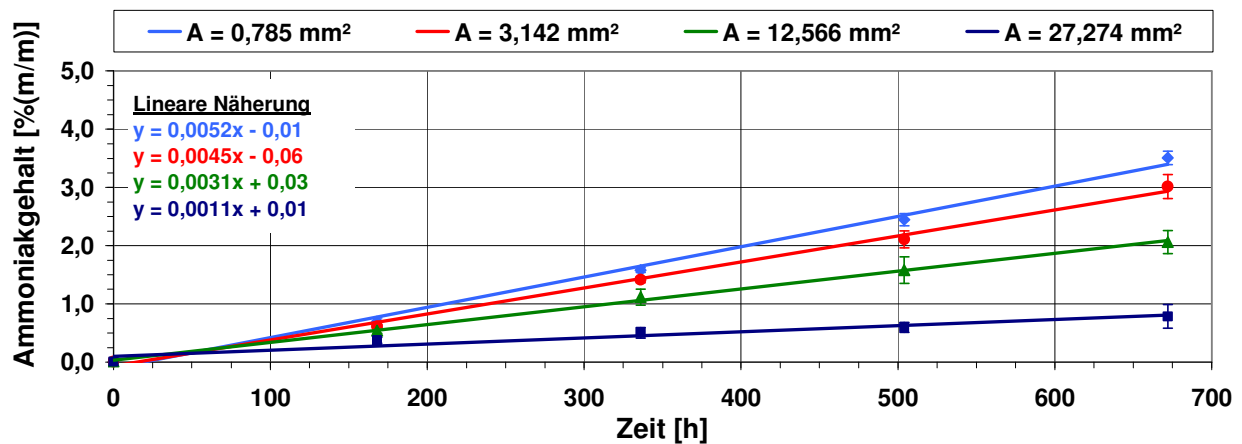


Abbildung 5.17: Darstellung des Ammoniakgehalts für verschiedene Entlüftungsquerschnitte über einer Versuchsdauer von 672 h bei dauerhafter thermischer Belastung von 70 °C

Die Kinetik zur Bildung des gelösten Ammoniaks infolge Harnstoffzersetzung lässt sich linear beschreiben, was bereits aus den vorhergehenden Untersuchungen bekannt ist. Der Bohrungsquerschnitt von 0,785 mm² liegt mit einem Ammoniakgehalt von 3,51 % näherungsweise auf dem gleichen Niveau wie der Maximalwert des realen Tanksystems. Die Korrelation zwischen einem erhöhten möglichen Stofftransport bedingt durch den größeren Bohrungsquerschnitt und der Desorption des Ammoniaks infolge der Gleichgewichtsverschiebung wird deutlich. Zur weiteren Betrachtung wird der Volumendurchsatz der verwendeten Bohrungsquerschnitte auf einer Fließbank ermittelt. Die Ergebnisse sowie eine Kurzbeschreibung der Messtechnik können der Anlage 5

entnommen werden. Grundsätzlich ist bei allen möglichen Behältervariationen ein Druckausgleich vorgesehen. Nach Frohn (1992) sollte dieser Ausgleich spätestens zwischen 100 mbar und 150 mbar Überdruck erfolgen. Daher werden für die weiteren Untersuchungen die Durchflusskennwerte bei einem Differenzdruck von 100 mbar nach Anlage 5 verwendet. In der folgenden Abbildung 5.18 werden die aus Abbildung 5.17 ermittelten Steigungen der linearen Trendlinien in Abhängigkeit der dazugehörigen Volumenströme bei 100 mbar Überdruck dargestellt.

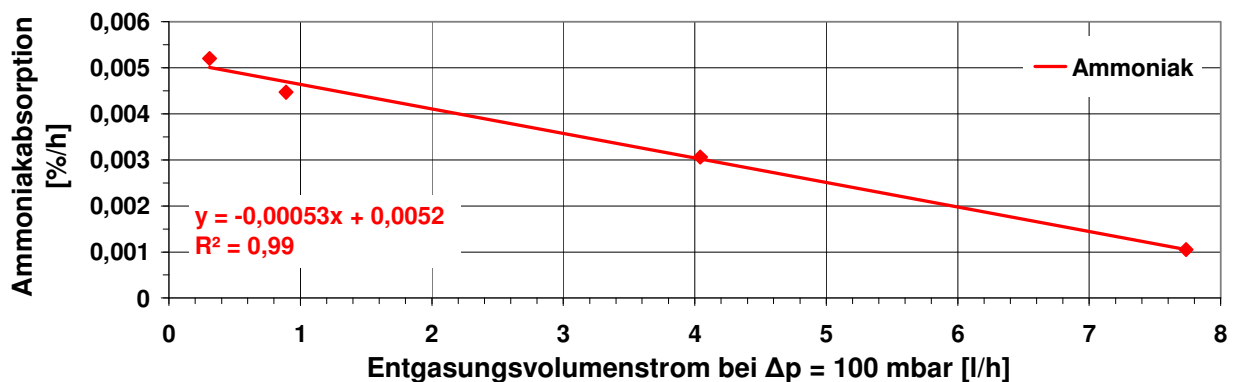


Abbildung 5.18: Verhalten der Ammoniakabsorption in Abhängigkeit des Entgasungsvolumenstroms infolge verschiedener Entgasungsquerschnitte bei 70 °C mit 100 mbar Überdruck

Die Ammoniakabsorption in der Lösung zeigt einen linearen Zusammenhang zum Volumenstrom der Entgasung auf. Aus der linear abfallenden Kennlinie der Absorption resultiert ein linearer Anstieg der Desorption des gelösten Ammoniaks in Abhängigkeit eines höheren Gasaustrags. Der Stofftransport des Ammoniakgases über die Systemgrenze in die Umgebung führt zu einer Gleichgewichtsverschiebung, so dass Ammoniak erneut aus der Lösung geführt wird. Die Bildung des Biurets zeigt grundsätzlich das gleiche Verhalten auf und unterliegt damit ebenfalls einer Abhängigkeit zum Gasaustrag. Der gemessene Harnstoffgehalt ist für die ersten drei Querschnitte annähernd gleich und erreicht jeweils einen Gehalt zwischen 35,5 % und 36,0 %. Der Harnstoffgehalt bei einem Entgasungsquerschnitt von 27,274 mm² steigt hingegen auf etwa 38 % an. Auf eine grafische Darstellung des Harnstoff- und Biuretgehalts wird hier verzichtet. Der Wasseraustrag steigt mit dem Entgasungsvolumenstrom an, was durch die Gewichtsabnahme bestätigt wird. Gleichzeitig steigt die Zersetzung des Harnstoffs an, da die Hydrolyse durch die stetige Gleichgewichtsänderung infolge des Ammoniakaustrags beschleunigt wird. Der Wasseraustrag und die Harnstoffhydrolyse stehen bis zu einem Entgasungsquerschnitt von etwa 12 mm² mit einem Volumenstrom von etwa 4 l/h näherungsweise im Gleichgewicht, so dass der Harnstoffgehalt von etwa 36 % bei gleichzeitiger Gewichtsabnahme gehalten wird. Die Erhöhung des Entgasungsvolumenstroms führt zur Verschiebung dieses Gleichgewichts zugunsten des Wasseraustrags. Die Harnstoffzersetzungserzeugnisse Ammoniak und Biuret werden bei größerer Entgasung aus dem System transportiert, so dass deren Gehalte sinken.

5.2.3 Einflussnahme von Dynamik

Der am Fahrzeugaufbau fixierte Reduktionsmittelbehälter überträgt die Fahrdynamik auf das Medium. In diesem Teil wird untersucht, inwiefern dies einen Einfluss auf die Qualität des Reduktionsmittels hat. Nach den theoretischen Überlegungen in Kapitel 4.3 soll sowohl die Ausgangslösung hinsichtlich Alterung als auch Lösungen verschiedener Alterungsstufen bezüglich Austrag von Zersetzungsprodukten überprüft werden.

Die Durchführung von realen Dauerlaufversuchen ist aufgrund des hohen zeitlichen Aufwands und der Überlagerung mit anderen Effekten nicht zielführend. Daher wird ein Zeitrafferversuch im labortechnischen Maßstab entwickelt, der sich am realen Dauerlauf orientiert. Die in Kapitel 5.1 vorgestellten Probenbehälter werden in einem Aufnehmergestell fixiert und auf der Auflagefläche des so genannten „Hexadrive-Prüfstands“ positioniert. Dieser Sechs-Achsen-Prüfstand nach Anlage 6 kann mittels Hydraulikzylinder die Plattform sechsaxial bewegen. Damit können die translatorischen Freiheitsgrade der Längs-, Quer- und Vertikalbewegung sowie die rotatorischen Freiheitsgrade des Wank-, Nick- und Gierverhaltens dargestellt werden. Der Prüfstand ist dadurch in der Lage, die reale Fahrdynamik auf Komponenten und speziell in dieser Arbeit auf das Medium zu übertragen.

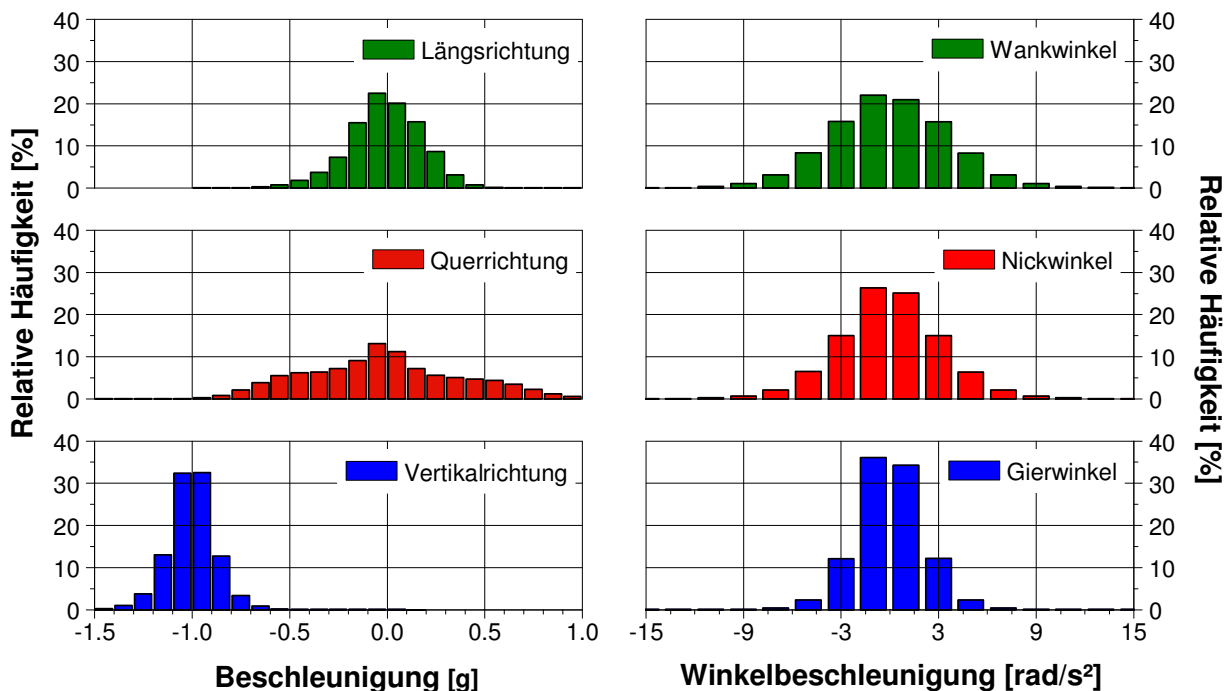


Abbildung 5.19: Beschleunigungsverhalten im Versuchszyklus als relative Häufigkeit

Die Grundlage für den verwendeten Versuchszyklus bildet ein realer Fahrzyklus, der auf Versuchsfahrten als „Worst-Case-Dynamik-Wechselkurs“ zur Überprüfung von Bauteilen hinsichtlich fahrdynamischer Belastungen eingesetzt wird. Der Zyklus beinhaltet eine zügige Bergauffahrt und Bergabfahrt ohne Überfahren der Mittellinie des Bergpasses. Die 22 km lange Versuchsstrecke wird in etwa 20 min zurückgelegt, woraus sich eine

mittlere Durchschnittsgeschwindigkeit von 66 km/h ergibt. Die aufgetretenen Beschleunigungen und Winkelgeschwindigkeiten sind während der Versuchsfahrt aufgezeichnet und anschließend auf den Prüfstandsbetrieb übertragen worden. Die Beschleunigungen sowie Winkelgeschwindigkeiten werden in der Abbildung 5.19 als relative Häufigkeitsverteilung dargestellt.

Die Probenbehälter werden mit den in Tabelle 5.4 dargestellten Reduktionsmittelqualitäten jeweils mit V=500 ml befüllt. Die Reduktionsmittelqualität 1 stellt die Ausgangslösung dar, während die Qualitäten 2–4 verschiedene Alterungsstufen abbilden.

Tabelle 5.4: Nomenklatur und Zusammensetzung der verwendeten Reduktionsmittelqualitäten

Zusammensetzung	Gehalt [% (m/m)]			
	Harnstoff	Ammoniak	Biuret	Wasser
Reduktionsmittelqualität 1	32,50	0,01	0,02	67,47
Reduktionsmittelqualität 2	34,10	1,15	0,17	64,58
Reduktionsmittelqualität 3	35,80	2,67	0,33	61,20
Reduktionsmittelqualität 4	35,90	3,95	0,62	59,53

Die Reduktionsmittelproben werden an dem Sechs-Achsen-Prüfstand über eine Versuchsdauer von 158 Zyklen dynamisch beansprucht. Im realen Versuch würde dieses etwa einer Laufleistung von 3500 km mit sehr starker fahrdynamischer Belastung entsprechen.

Die labortechnische Analyse des Harnstoffgehalts und des Biuretgehalts ergibt für alle Reduktionsmittelqualitäten keine Veränderung nach dynamischer Beanspruchung. Eine Erhöhung der Zersetzungsprodukte Ammoniak und Biuret bei der Ausgangslösung, nachfolgend als Reduktionsmittelqualität 1 bezeichnet, wird nicht festgestellt.

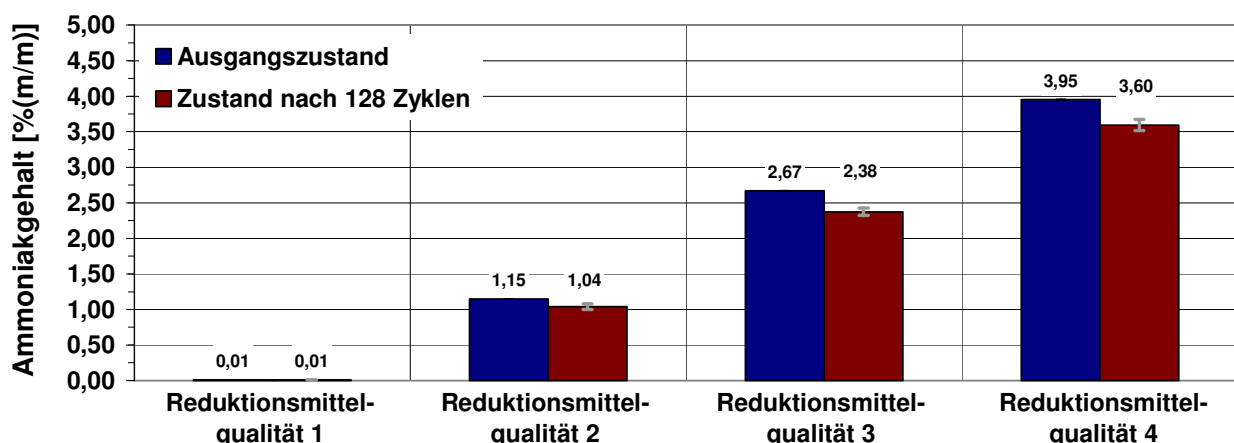


Abbildung 5.20: Veränderung des Ammoniakgehalts nach dynamischer Belastung für verschiedene Alterungsstufen des Reduktionsmittels

Eine Alterung der Reduktionsmittellösung durch einen Energieeintrag infolge der dynamischen Belastung analog zum Rühren findet demzufolge nicht statt.

Allerdings wird nach Abbildung 5.20 ein Ammoniakaustrag der gealterten Reduktionsmittelqualitäten 2–4 beobachtet. Der Ammoniakanteil der verschiedenen gealterten Lösungen hat sich nach dynamischer Beanspruchung des Fluids um etwa 9–11 % verringert. Dieses ist durch die äußere Energiezufuhr des Schüttelns zu erklären. Diese mechanische Einwirkung beeinflusst das Ammoniak-Gleichgewicht und führt dazu, dass sich das im Wasser gelöste Ammoniak herauslöst. Dieser Ammoniakanteil sammelt sich im Gasraum über der Reduktionsmittelprobe, entweicht aber gleichzeitig auch über die Behälterentgasungsmöglichkeit in die Umgebung.

Dieser Zeitrafferversuch bildet in Realität eine Laufleistung von etwa 3500 km ab, welche ausschließlich Bergauf- und Bergabfahrten beinhalten. Bei einem durchschnittlich angenommenen Reduktionsmittelverbrauch von $b_{e, Red}=1l/1000km$ ergibt sich für dieses Konzept eine Reichweite von etwa 18.000 km, so dass dieser Versuch einen Hochdynamikanteil von etwa 20 % abdeckt, welcher als ausreichend bewertet wird. Der durchschnittliche Austrag des Ammoniaks über die Systemgrenze in die Umgebung beträgt im Rahmen der Messgenauigkeit etwa 10 %.

Zur Erfassung des dynamischen Einflusses zur Reduktionsmittelalterung sollen hier Konstanten definiert werden, die eine mathematische Diskussion des dynamischen Einflusses im Kapitel 5.2.6 erlauben. Zur Vereinfachung wird lediglich der Ammoniakgehalt betrachtet. Der Dynamikeinflussfaktor b_{dyn} nach Gleichung 5.19 besteht aus den Faktoren $b_{dyn_Alterung}$ für die Entstehung des Alterungsprodukts Ammoniak durch Harnstoffzersetzung infolge des Energieeintrags und dem Faktor $b_{dyn_Austrag}$ für den Austrag des Ammoniaks infolge des Energieeintrags.

$$b_{dyn} = b_{dyn_Alterung} * b_{dyn_Austrag} \quad [-] \quad \text{Gleichung 5.19}$$

Der Alterungsfaktor wird innerhalb dieser Arbeit $b_{dyn_Alterung}=1$ gesetzt, da keine Harnstoffzersetzungsprodukte nach dynamischer Belastung in der Lösung nachgewiesen werden konnten. Der maximale Austragsfaktor wird auf Basis der Versuchsergebnisse mit $b_{dyn_Austrag}=0,9$ festgelegt. Zur Abschätzung von „Worst-Case-Zuständen“ wird der Faktor $b_{dyn_Austrag}=1$ gesetzt. Der Zusammenhang und die Abhängigkeit zwischen diesen beiden Austragskonstanten konnte innerhalb dieser Arbeit aus Kapazitätsgründen nicht ermittelt werden

Eine erhöhte Schaumbildung und Aufschäumung der verschiedenen Reduktionsmittellösungen, wie in den theoretischen Überlegungen in Kapitel 4.3 vermutet, konnte nicht beobachtet werden.

5.2.4 Einflussnahme des Luftdrucks

Der Luftdruck kann, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, als höhenabhängiger Umgebungsdruck oder als mögliches Druckgefälle während des Fahrbetriebes auf das Reduktionsmittel wirken und wird nachfolgend dahingehend untersucht sowie bewertet.

Das Verdampfungsverhalten des Reduktionsmittels ändert sich in Abhängigkeit des Luftdrucks, wie in Kapitel 4.3 dargestellt. Mittels der Temperaturmessungen in Kapitel 5.2.1.1 konnte eine maximale Reduktionsmitteltemperatur von 60°C festgestellt werden. Bei dieser Temperatur liegt nach Abbildung 4.5 ein Dampfdruck von etwa 200 mbar vor, welcher hinsichtlich des Umgebungsdrucks einer Höhenlage von etwa 10.000 m entsprechen würde. Auf Basis dieser Bewertung wird ein Einfluss des unterschiedlichen druckabhängigen Verdampfungsverhaltens auf die Reduktionsmittelalterung nicht erwartet und soll weiterführend nicht untersucht werden.

Die Druckverhältnisse direkt in der Umgebung der Behälterentlüftung können, wie in Kapitel 4.3 geschildert, zu einem erhöhten Gasaustausch zwischen Behälterinnenraum und Umgebung führen. Die Tankentgasung wird über gesinterte Entgasungstabletten und ein Leitungssystem mit Austritt an der oberen Reserveradmulde in Fahrtrichtung durchgeführt. Die Druckverhältnisse auf der Oberfläche in diesem Bereich werden auf Simulationsbasis ermittelt. Dabei zeigt sich bei einer Fahrzeuggeschwindigkeit von 120 km/h ein leichter Staudruck vor der Reserveradmulde am Austritt der Behälterentgasung. Auf dieser Grundlage basiert die Vermutung, dass im Fahrbetrieb ein leichter Überdruck gebildet werden kann, welcher sich bei Fahrzeugstillstand wieder abbauen würde. Zur Überprüfung dieser Annahme wird der Behälterinnendruck während des Fahrbetriebes gemessen. Die Messungen sind bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten von 20 km/h, 110 km/h und 130 km/h durchgeführt worden. Insgesamt konnte keine signifikante Änderung des Behälterinnendrucks gegenüber dem atmosphärischen Druck festgestellt werden. Daher wird ein bedeutsamer Stofftransport über die Entgasungsmöglichkeit durch Druckgefälle während des Fahrbetriebes nicht erwartet, so dass sich weder erhöhte Kondensationseffekte noch Verschiebungen des chemischen Gleichgewichts einstellen.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen deutlich, dass der Einfluss des Drucks auf das Alterungsverhalten der wässrigen Harnstofflösung als gering bewertet werden kann. Zur Erfassung des mathematischen Zusammenhangs in Kapitel 5.2.6 wird die Konstante b_{Druck} eingeführt und $b_{\text{Druck}}=1$ gesetzt.

5.2.5 Einflussnahme der Hydrolyse und Langzeitverhalten

In den theoretischen Überlegungen nach Kapitel 4.4 wird die basische Spaltung des Harnstoffs durch Hydrolyse betrachtet und soll hier im experimentellen Teil möglichst realitätsnah sowohl statisch als auch dynamisch untersucht werden. Dazu werden Reduktionsmittelbehälter verwendet, die für den regulären Einsatz in Fahrzeugen vorgesehen sind.

Zur Betrachtung am statischen System wird ein mit 15 l Reduktionsmittel befüllter Tank in einer überdachten Freifläche deponiert, so dass der Behälter den Umgebungsbedingungen ausgesetzt ist. Der Versuch wird über eine Dauer von 24 Monaten durchgeführt. Die Probennahme sowie Laboranalyse erfolgt dabei monatlich. Dieser Versuch bildet im realen Fall Fahrzeuge mit langen Standzeiten ab, welche sich durch einen langen Transportweg wie Verschiffung, den Vertrieb über mehrere Zwischenhändler oder auch Überproduktion ergeben können. In der nachfolgenden Abbildung 5.21 wird das Verhalten des Harnstoff-, Ammoniak- und Biuretgehalts über der gesamten Versuchsdauer dargestellt. Die Analyseergebnisse der ersten acht Monate werden bei der Auswertung nicht berücksichtigt, da die Analysedauer der Proben nachweislich zu hoch war, was zu unplausiblen Ergebnissen geführt hat. Zusätzlich wird für diesen Zeitraum die Umgebungstemperatur angegeben, die an einer etwa 200 m entfernten Wetterstation gemessen wurde.

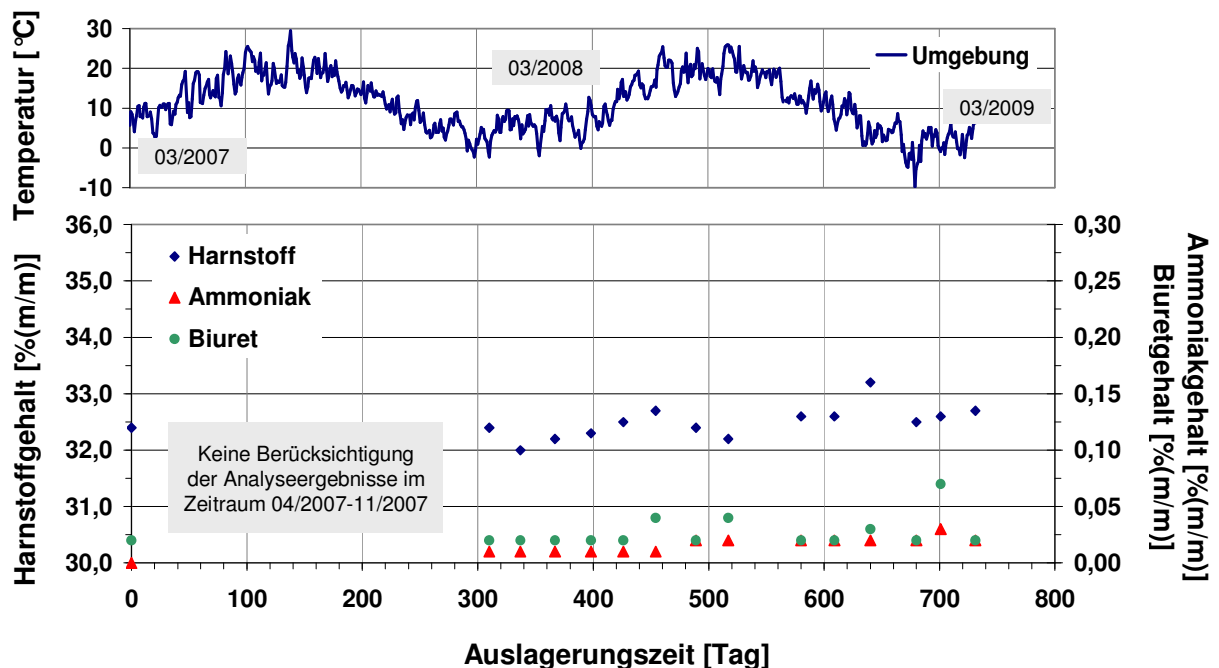


Abbildung 5.21: Verhalten des Reduktionsmittels im Auslagerungsversuch über einen Zeitraum von zwei Jahren – Darstellung des Harnstoff-, Ammoniak-, Biuretgehalts und der Umgebungstemperatur über der Versuchsdauer

Die Analyse des Harnstoffgehalts zeigt über die gesamte Versuchsdauer keine nennenswerte Abweichung vom Ausgangszustand. Die Analyseergebnisse der Harnstoffzersetzungserzeugnisse Ammoniak und Biuret zeigen ebenfalls keinen Anstieg auf, so dass damit die Beständigkeit des Harnstoffs bestätigt wird. Diese Ergebnisse stimmen mit den ermittelten Arrhenius-Daten aus den Klimaschrankversuchen überein. Eine Spaltung des Harnstoffanteils durch die Hydrolyse, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, kann unter den gegebenen Randbedingungen des Fahrzeugtanks am statischen System nicht festgestellt werden. Die Möglichkeit der durch Dynamik angeregten Hydrolyse soll im folgenden Versuch betrachtet werden.

Zur Untersuchung des Hydrolyseverhaltens am dynamischen System werden vier Reduktionsmittelbehälter mit jeweils 15 l wässriger Harnstofflösung befüllt und in den Reserveradmulden von Fahrzeugen ohne SCR-Technologie montiert, so dass keine Zirkulation des Reduktionsmittels stattfindet. Die Fahrzeuge werden über eine Laufleistung von insgesamt 411.000 km betrieben. Je nach Fahrprofil ergeben sich Einzellaufleistungen zwischen 65.000 km und 150.000 km, die sich über einen Zeitraum von 9 bis 11 Monaten erstrecken. Die Fahrzeugprüfung findet auf öffentlichen Straßen innerhalb Deutschlands statt. Die Proben konnten aus organisatorischen Gründen nicht monatlich entnommen werden, so dass lediglich der Zustand nach Beendigung des Dauerlaufs beurteilt werden kann. Die Laboranalysen hinsichtlich der Gehalte an Harnstoff, Ammoniak und Biuret zeigen nur sehr geringe Abweichungen vom Ausgangszustand, daher wird auf eine Darstellung verzichtet. Eine Hydrolyse des Harnstoffs kann somit nicht nachgewiesen werden, so dass auch der zusätzliche dynamische Einflussfaktor keine Anregung der Harnstoffspaltung hervorruft.

Insgesamt kann die Theorie der Harnstoffspaltung durch basisch katalysierte Hydrolyse nach Kapitel 4.4 bei Verwendung des vorliegenden Reduktionsmitteltanks sowohl am statischen als auch am dynamischen System nicht festgestellt werden. Daraus kann weiterhin gefolgert werden, dass niedrige Umgebungstemperaturen unter $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, wie in Abbildung 5.21 dargestellt, auch über einen langen Zeitraum keine nachweisbare Alterung des Reduktionsmittels hervorrufen. Dieses bestätigt aber die Ergebnisse aus den labortechnischen Klimaschrankuntersuchungen nach Kapitel 5.2.1, welche die thermische Alterung bei Temperaturen kleiner $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ als Konstante gleich Null darlegen.

Bei der Entwicklung des mathematischen Modells in Kapitel 5.2.6 werden daher Temperaturen kleiner $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht berücksichtigt. Zusätzlich kann der Faktor $b_{\text{Hydrolyse}}$, welcher das katalysierte Hydrolyseverhalten über Langzeit beschreibt, mit $b_{\text{Hydrolyse}}=1$ gesetzt werden.

5.2.6 Diskussion und mathematisches Modell

Die Entwicklung eines mathematischen Modells zur Bestimmung des Alterungszustandes einer wässrigen Harnstofflösung kann theoretisch auf der Eduktabnahme oder der Produktzunahme basieren. Der Harnstoffgehalt als Edukt unterliegt durch den Wasser- austrag und der Zersetzung einer stetigen Veränderung, so dass dieser als Modellgröße nicht geeignet ist. Das Zersetzungsprodukt Biuret ist nur in geringen Mengen vorhanden und daher für eine hinreichend genaue Festlegung eines Alterungszustandes ungeeignet. Die Bildung des Zersetzungsprodukts Ammoniak scheint hingegen als Modellgröße zur Bestimmung des Alterungszustandes aufgrund des schnellen und linearen Bildungsverhaltens zweckmäßig.

Die Ammoniakkonzentration C_{NH_3} ist damit als Alterungsindikator geeignet und wird in folgender Gleichung 5.20 aus einer Anfangskonzentration $C_{\text{NH}_3,0}$ und einem Alterungsintegral mit dem Alterungsindex λ bestimmt.

$$C_{\text{NH}_3} = C_{\text{NH}_3,0} + \int_0^t \lambda dt \quad [\%] \quad \text{Gleichung 5.20}$$

Der Alterungsindex λ setzt sich aus dem ermittelten Laboralterungsindex λ_L nach Kapitel 5.2.1.3 und den verschiedenen Konstanten b_X nach Kapitel 5.2.1 bis 5.2.5 zusammen und wird über folgende Gleichung 5.21 definiert.

$$\lambda = \lambda_L * b_{\text{Real}} * b_{\text{dyn_Alterung}} * b_{\text{dyn_Austrag}} * b_{\text{Druck}} * b_{\text{Hydrolyse}} \quad [\%/h] \quad \text{Gleichung 5.21}$$

Der thermische Einfluss auf den Zustand des Reduktionsmittels ist über die Arrhenius-Beziehung in Kapitel 4.3 dargestellt. Mit der Einführung des Laboralterungsindex λ_L kann die exponentielle Abhängigkeit der Alterung von der Temperatur mathematisch erfasst werden. Aus den Untersuchungen in Kapitel 5.2.1.3 ergibt sich der Laboralterungsindex λ_L und wird in der Gleichung 5.16 dargestellt.

$$\lambda_L = 1,301 * 10^{-25} \frac{\%}{h} * e^{0,151K^{-1} * T_{\text{Red}}} \quad \text{Gleichung 5.16}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } T_{\text{Red}} &= 313,13\text{--}343,13\text{K} \\ \text{pH} &= 8\text{--}10 \end{aligned}$$

Ein Vergleich der labortechnischen Untersuchung mit der Alterung in einem realen Tanksystem nach Kapitel 5.2.1.4 zeigt einen unterschiedlichen Gehalt des gelösten Zersetzungsprodukts Ammoniak auf. Dieser Unterschied ergibt sich, da das reale Entgasungsverhalten nicht vollständig auf den Labormaßstab übertragen werden konnte. Aus dem Datenvergleich wird nach Kapitel 5.2.1.4 der Ausgleichsfaktor $b_{\text{Real}}=1,633$ ermittelt, welcher die Übertragung der labortechnischen Ergebnisse auf das reale System erlaubt.

Der Einfluss unterschiedlicher Entgasungsquerschnitte zeigt nach Kapitel 5.2.2 einen linearen Zusammenhang zwischen dem Entgasungsvolumenstrom und der gelösten Ammoniakmenge auf. Eine höhere Entgasung führt zu einem erhöhten Ammoniakaustrag. Dieser Zusammenhang ist nach Kapitel 5.2.2 mathematisch erfasst, soll aber für die Entwicklung dieses Modells nicht berücksichtigt werden, da die Behälterentgasung konstant gehalten ist. Der lineare Zusammenhang bestätigt aber grundsätzlich, dass der Unterschied zwischen dem labortechnischen und dem realen System über den linearen Faktor b_{Real} erfassbar ist. Weiterhin sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Behälterentgasung in der realen Anwendung möglichst gering gehalten werden muss. Ein erhöhter Reduktionsmittelverlust durch Verdunstungs- und Zersetzungsreaktionen führt zu einem höheren Verbrauch und beeinträchtigt die Reichweitenberechnung.

Der dynamische Einfluss auf die Reduktionsmittelalterung ist in Kapitel 5.2.3 unter realitätsnahen Bedingungen untersucht und über den Dynamikfaktor b_{dyn} mathematisch erfasst. Der Dynamikfaktor b_{dyn} steht nach Gleichung 5.19 in Abhängigkeit zu den Faktoren $b_{\text{dyn_Alterung}}$ als Dynamikalterungsfaktor und $b_{\text{dyn_Austrag}}$ als Dynamikaustragsfaktor. Nach Kapitel 5.2.3 ist der Dynamikalterungsfaktor auf Basis der Ergebnisse $b_{\text{dyn_Alterung}}=1$ zu setzen. Die Untersuchungen mit gealterter Reduktionsmittellösung zeigen unter stark dynamischer Belastung einen maximal 10%igen Ammoniakaustrag auf, was einem Dynamikaustragsfaktor $b_{\text{dyn_Austrag}}=0,9$ entspricht. Dieses Modell soll die maximale Alterung bestimmen und daher ohne den gasförmigen Stofftransport über die Systemgrenze infolge Dynamik berechnet werden, so dass der $b_{\text{dyn_Austrag}}=1$ zu setzen ist.

Die Einflussnahme des Luftdrucks ist auf Basis von realen Druckmessungen im Tank sowie simulierten Druckmessungen nahe der Behälterentlüftung nach Kapitel 5.2.4 als äußerst gering bewertet worden, so dass die Konstante $b_{\text{Druck}}=1$ ist.

Die Langzeituntersuchung zur Betrachtung des Hydrolyseverhaltens nach Kapitel 5.2.5 zeigt weder ein basisch katalysiertes Verhalten auf noch wird eine nennenswerte Bildung des Zersetzungsprodukts Ammoniak über einen Zeitraum von 2 Jahren erfasst. Daher wird die Hydrolysekonstante $b_{\text{Hydrolyse}}=1$ gesetzt. Zusätzlich wird gezeigt, dass bei Temperaturen unter 40°C keine signifikante Reduktionsmittelalterung vorliegt. Dieses bestätigen die Untersuchungsergebnisse zum Laboralterungsindex aus den Klimaschrankversuchen, der für Temperaturen kleiner 40°C eine Konstante näherungsweise gleich Null vorsieht. Temperaturen kleiner 40°C werden deshalb in den Modellrechnungen zur Vereinfachung rechnerisch nicht berücksichtigt.

Die Untersuchungen zur Einflussnahme von Tieftemperaturen bis -25°C in Kapitel 5.2.1.5 weisen keinen Einfluss auf, so dass der thermische Gültigkeitsbereich für den Laboralterungsindex auf -25°C erweitert wird.

Der Alterungsindex nach Gleichung 5.21 wird im Folgenden auf Basis der beschriebenen Untersuchungsergebnisse berechnet.

$$\begin{aligned}\lambda &= \lambda_L * b_{\text{Real}} * b_{\text{dyn_Alterung}} * b_{\text{dyn_Austrag}} * b_{\text{Druck}} * b_{\text{Hydrolyse}} \\ &= 1,301 * 10^{-25} \frac{\%}{\text{h}} * e^{0,151\text{K}^{-1} * T_{\text{Red}}} * 1,63 * 1 * 1 * 1 * 1 \\ &= 2,121 * 10^{-25} \frac{\%}{\text{h}} * e^{0,151\text{K}^{-1} * T_{\text{Red}}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{mit } T_{\text{Red}} &= 248,13\text{--}343,13\text{K} \\ \text{pH} &= 8\text{--}10\end{aligned}$$

Der ermittelte Alterungsindex λ wird in die Gleichung 5.20 eingesetzt und daraus ergibt sich das Alterungsmodell nach Gleichung 5.22.

$$C_{\text{NH}_3} = C_{\text{NH}_3,0} + \int_0^t 2,121 * 10^{-25} \frac{\%}{\text{h}} * e^{0,151\text{K}^{-1} * T_{\text{Red}}} dt \quad [\%] \quad \text{Gleichung 5.22}$$

Die Auswirkungen dieser stofflich veränderten Reduktionsmittellösung auf die Systemfunktionalität sowie auf Mensch und Umwelt sind nicht bekannt und sollen in den weiteren Kapiteln näher untersucht werden. Dazu soll auf Basis realer Daten nach Kapitel 5.2.1.2 ein Alterungszustand berechnet werden, mit welchen die weiterführenden Versuche durchgeführt werden.

Die Berechnung soll auf das maximale Serviceintervall von zwei Jahren ausgelegt werden. Die Wintermonate nach Tabelle 5.1 werden aufgrund der Temperaturen kleiner 40 °C nicht berücksichtigt. Aus den Sommermonaten ergibt sich nach Tabelle 5.1 eine maximale thermische Belastung von 3276 h bei 40 °C und von 1092 h bei 60 °C pro Jahr. Diese Daten werden jeweils in Gleichung 5.22 eingesetzt und es ergeben sich nach der Berechnung in Anlage 8 die folgenden Werte pro Temperatur und Jahr.

$$C_{\text{NH}_3, 40^\circ\text{C}} = 0,248 \%$$

$$C_{\text{NH}_3, 60^\circ\text{C}} = 1,625 \%$$

Die Werte werden unter Annahme eines linearen Zusammenhangs nach Gleichung 5.23 summiert und aufgrund der zweijährigen Auslegungsdauer mit Faktor 2 multipliziert.

$$C_{\text{NH}_3, \text{gesamt}} = 2 * (C_{\text{NH}_3, 40^\circ\text{C}} + C_{\text{NH}_3, 60^\circ\text{C}}) \quad \text{Gleichung 5.23}$$

Aus der Gleichung 5.23 ergibt sich ein Gesamtwert von $C_{\text{NH}_3, \text{gesamt}}=3,746 \%$. Diese ermittelte Ammoniakkonzentration soll innerhalb dieser Arbeit die maximale Alterungsstufe darstellen. Die veränderten Eigenschaften dieser gealterten Reduktionsmittellösung werden in den nachfolgenden Kapiteln betrachtet.

5.3 Untersuchungen zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften bei Qualitätsverschiebung des Reduktionsmittels

Das Reduktionsmittel erfüllt in diesem Abgasnachbehandlungssystem die Aufgabe der Reduktion von Stickoxidemissionen auf katalytischer Basis. Dabei durchläuft dieser Betriebsstoff viele Systemkomponenten und ist an verschiedenen Funktionen beteiligt. Eine Alterung des Reduktionsmittels kann zur Veränderung der chemisch-physikalischen Eigenschaften führen, welche aufgrund der Systemauslegung eine Beeinträchtigung von Komponenten und Funktionalitäten hervorrufen können. Die Folgen einer möglichen Veränderung systemrelevanter Eigenschaften soll in diesem Kapitel bestimmt und bewertet werden.

5.3.1 Ammoniak-Äquivalenz

Die Dosierung des Reduktionsmittels erfolgt betriebspunktabhängig und ist wirkungsgradoptimiert ausgelegt. Die Steuerung basiert auf einem Rechenmodell mit dem im Kennfeld abgelegten Stickoxidmassenstrom nach Abgasturbolader und dem gemessenen Stickoxidanteil nach SCR-Katalysator als Haupteingangsgrößen. Die verbrauchte Ammoniakmenge wird somit aus dem ermittelten Stickoxidumsatz berechnet und ein Soll-/Istvergleich der gespeicherten Ammoniakmenge auf dem Katalysator wird durchgeführt. Sämtliche Berechnungen basieren auf der Annahme einer Harnstoffkonzentration von 32,5 % und daraus resultierender Ammoniakmenge. Im Folgenden wird die Ammoniakmasse berechnet, die in einem Liter Reduktionsmittel im Ausgangszustand und nach thermischer Alterung mit einem Ammoniakanteil von 3,746 % enthalten sind. Diese Konzentration liegt innerhalb des Konfidenzintervalls der thermischen Reduktionsmittelalterung am realen System über einen Zeitraum von 672 h bei konstanter Temperatur von 70 °C. Daher werden die nach Abbildung 5.13 und 5.14 ermittelten Werte für den Harnstoff-, Ammoniak- und Biuretgehalt als Berechnungsgrundlage verwendet. Zur Charakterisierung des Ausgangszustandes dienen die Daten nach Abbildung 4.1. Die ausführlichen Berechnungen können der Anlage 9 entnommen werden. Die ermittelten Daten werden in folgender Tabelle 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5: Gespeicherte Ammoniakmasse der Referenzlösung 1 und der gealterten Reduktionsmittelqualität 4 pro Liter Reduktionsmittel

Reduktionsmittel	Gespeicherte Ammoniakmasse pro Liter Reduktionsmittel [g/l]			
	aus gelöstem Harnstoff	aus gelöstem Ammoniak	aus gelöstem Biuret	Gesamt
Ausgangszustand	184,30	0,10	0,01	184,41
Alterungszustand	205,30	36,20	2,00	243,50

Die Berechnung zeigt eine Erhöhung der gespeicherten Ammoniakmasse pro Liter Reduktionsmittel um 32 % auf.

Die Erhöhung der gespeicherten Ammoniakmasse pro Liter Reduktionsmittel wird bei der Reduktionsmitteldosierung nicht berücksichtigt. Daraus ergibt sich eine Überdosierung, die sich auf das Verhalten der Emissionen auswirkt. Je nach Höhe des Verhältnisses von eindosierter Reduktionsmittelmenge zu den Stickoxidemissionen resultiert aus dem überschüssigen Ammoniak ein Durchbruch nach dem SCR-Katalysator. Neben den erhöhten Ammoniakemissionen ist ein Einfluss auf die NO_x-Konvertierungsrate ebenso möglich, wie auf die Entstehung des Treibhausgases Distickstoffmonoxid. Daher soll das Verhalten der Emissionen bei Einsatz der gealterten Reduktionsmittelqualität umfassend untersucht werden.

5.3.2 Kristallisationspunkt

Die Kristallisation ist bei Lösungen neben Temperatur und Druck von der Zusammensetzung abhängig. Die wässrige Harnstofflösung mit einem Harnstoffmassenanteil von 32,5 % verfügt nach Kapitel 2.4 über einen eutektischen Kristallisationspunkt von -11,5°C. Die Untersuchungen zum Alterungsverhalten nach Kapitel 5.2 zeigen einen Anstieg des Harnstoffanteils infolge Wasseraustrags auf. Das Ausmaß der Wasserverdunstung kann nach Kapitel 5.2.2 durch die Ventilationsöffnung beeinflusst werden. Aus dem Kapitel 2.4 ist bekannt, dass eine Verschiebung des Mischungsverhältnisses zu einem veränderten Kristallisationsverhalten führt und daraus eine Kristallbildung bei Temperaturen größer -11,5°C resultiert. Das Tanksystem als Komponente sowie das Heizkonzept werden auf eine Reduktionsmittellösung mit einem Kristallisationspunkt von -11,5°C ausgelegt. Daher werden Untersuchungen zur Bestimmung des Kristallisationspunkts bei verschiedenen Alterungszuständen durchgeführt.

Das Reduktionsmittel wird hierbei unter realitätsnahen Bedingungen gealtert. Dazu werden Reduktionsmittelbehälter aus den Fahrzeugkonzepten befüllt und analog zu Kapitel 5.2.1 thermisch gealtert.

Der Kristallisationspunkt der Proben wird im Labor mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK), auch bekannt unter dem Begriff der Differential Scanning Calorimetry (DSC), bestimmt. Diese Methode gehört zu den bedeutendsten thermischen Analyseverfahren. Die Lösung wird in einen Tiegel pipettiert und sofort verschlossen, um mögliche Entgasungen zu vermeiden. Bei der Messanordnung eines Wärmestrom-Differentialkalorimeters (heat-flux-DSC) werden Probe und Referenzprobe auf einer Wärmeleitstrecke positioniert und einem definierten Temperaturprogramm ausgesetzt. Die Heiz- bzw. Abkühlrate beträgt bei diesen Analysen $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$. Dabei ergibt sich aus den Temperaturänderungen der beiden Tiegel bedingt durch endotherme oder exotherme Effekte bei Phasenwechsel eine Temperaturdifferenz, die proportional zur Differenz der Wärmeströme ist. Der Kristallisationspunkt lässt sich aus dieser Enthalpieänderung bestimmen.

Die Analyseergebnisse werden in der folgenden Abbildung 5.22 als Funktion des Ammoniakgehalts dargestellt. Der Ammoniakgehalt gilt nach Kapitel 5.2.2.6 als Indikator für den Alterungszustand der Reduktionsmittellösung. Gleichzeitig wird der Anstieg des Harnstoffgehalts dieser Versuchsreihe dargestellt.

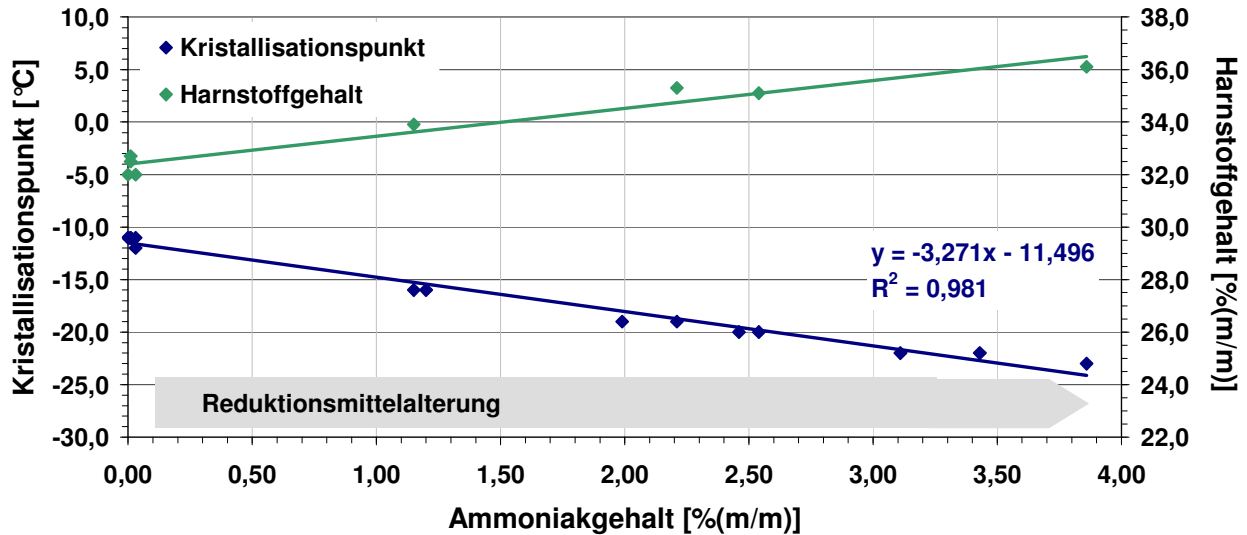


Abbildung 5.22: Verschiebung des Kristallisationspunkts und Harnstoffgehalts einer wässrigen Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffmassenanteil im Ausgangspunkt – Auftragung über alterungsproportionalem Ammoniakgehalt – Gültigkeit für Alterung im Fahrzeugtanksystem

Der Kristallisationspunkt sinkt nach Abbildung 5.22 trotz ansteigenden Harnstoffgehalts. Die theoretische Betrachtung des binären Phasendiagramms nach Abbildung 2.7 kann daher auf die Alterung unter diesen realen Bedingungen nicht angewendet werden. Die gelösten Zersetzungsprodukte führen zu einem Mehrstoffgemisch, so dass die Gefrierpunktserniedrigung experimentell ermittelt werden muss. Die lineare Abhängigkeit zwischen dem gelösten Ammoniak und der Kristallisationstemperatur wird aus Abbildung 5.22 deutlich. Die Gefrierpunktserniedrigung wird mittels folgender Gleichung 5.24 auf Basis empirischer Daten bestimmt. Dabei senkt sich der Gefrierpunkt pro Prozent des gelösten Ammoniaks um den Wert $E_n=3,27 \text{ °C}/\%$ analog zur kryoskopischen Konstanten ab.

$$\Delta T_{\text{Ksp}} = E_n * C_{\text{NH}_3} = 3,27 \frac{\text{°C}}{\%} * C_{\text{NH}_3} \quad \text{Gleichung 5.24}$$

Nach der Berechnung des Ammoniakgehalts nach Gleichung 5.24 lässt sich das Kristallisationsverhalten somit näherungsweise für ein Mehrstoffsystem bestehend aus den Hauptkomponenten Wasser, Harnstoff, Ammoniak und Kohlendioxid bestimmen.

Die Erniedrigung des Kristallisationspunkts führt zu keiner Beeinträchtigung von Komponenten oder Systemfunktionen. Weitere Untersuchungen werden daher nicht durchgeführt.

5.3.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit beschreibt die Fähigkeit eines Stoffes, elektrischen Strom zu leiten. Die Anzahl und Beweglichkeit von freien Ladungsträgern bestimmen das Maß der elektrischen Leitfähigkeit. Die Dissoziation beim Lösen von Salzen, Säuren oder Basen in wässriger Lösung führt zur Bildung positiv geladener Kationen und negativ geladener Anionen. Der elektrische Widerstand einer Lösung nimmt bei Zunahme des Ionengehalts ab.

Die Messung der Leitfähigkeit wässriger Lösungen erfolgt nach Eintauchen zweier Elektroden über das Anlegen eines elektrischen Feldes. Bei der Messung wird Wechselstrom verwendet, da Gleichstrom zum Aufbau von Ladungen an den Elektroden führen kann, was eine Elektrolyse und damit die Messwertverfälschung bewirken kann. Der elektrische Widerstand kann beispielsweise mittels Wheatstonescher Brückenschaltung bestimmt werden. Die Messungen innerhalb dieser Arbeit sind mit einem handelsüblichen Messgerät mit Umlaufkühlung durchgeführt worden.

Die elektrische Leitfähigkeit des Reduktionsmittels im normgerechten Zustand ist sehr gering. Die Füllstanderkennung des Reduktionsmittel tanks basiert auf dem Prinzip der Leitfähigkeitsmessung. Die Alterung dieser Lösung führt nach Kapitel 5.2 zu einer Veränderung von Konzentration und Zusammensetzung. Das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit wird im Folgenden für verschiedene Alterungszustände näher untersucht. Das Reduktionsmittel wird dazu analog zu Kapitel 5.2.1 in den Reduktionsmittelbehältern aus den Fahrzeugkonzepten thermisch gealtert. Die Analyseergebnisse werden in der folgenden Abbildung 5.23 als Funktion des Ammoniakgehalts dargestellt.

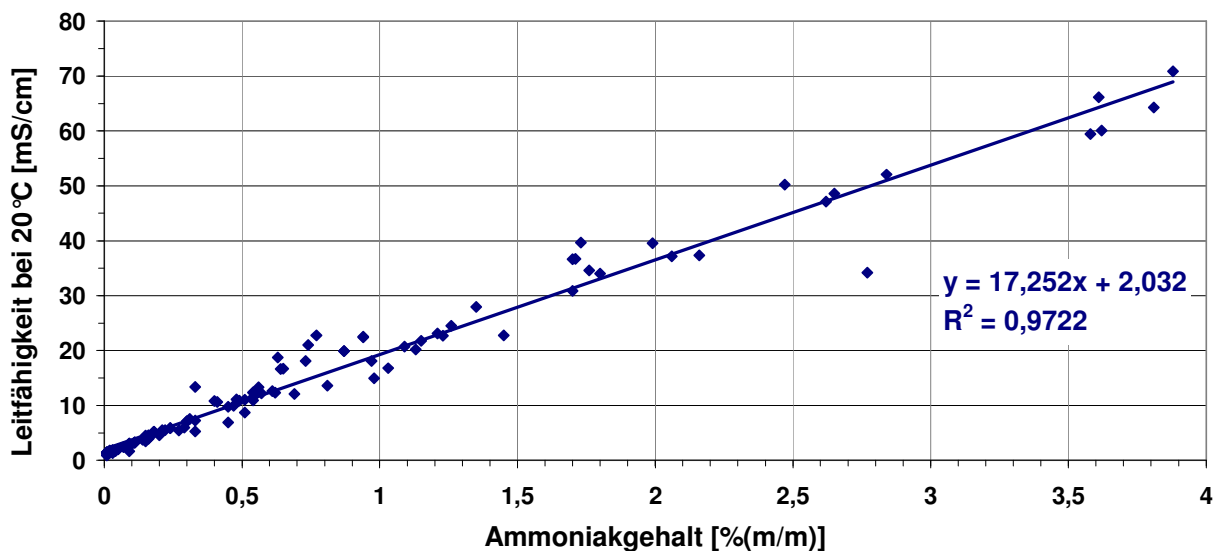


Abbildung 5.23: Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit einer wässrigen Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffmassenanteil im Ausgangspunkt infolge Alterung – Auftragung über alterungsproportionalem Ammoniakgehalt – Gültigkeit für Alterung im offenen Tanksystem

Die Anhebung der elektrischen Leitfähigkeit steht mit einer Erhöhung des Ammoniakgehalts in einem linearen Zusammenhang. Der Ammoniak als Zersetzungsprodukt geht zu Teilen in Lösung und dissoziiert in der Protolysereaktion nach Gleichung 5.25.



Daraus resultiert die Zunahme des Ionengehalts bei gleichzeitiger Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Dieser Zusammenhang lässt sich in linearer Abhängigkeit nach Abbildung 5.23 über die folgende Gleichung 5.26 beschreiben.

$$\sigma = 17,252 \frac{\text{mS}}{\text{cm} * \%} * C_{\text{NH}_3} + 2,032 \frac{\text{mS}}{\text{cm}} \quad \text{Gleichung 5.26}$$

Die elektrische Leitfähigkeit σ der Reduktionsmittellösung erhöht sich gegenüber dem Ausgangswert um 17,252 mS/cm pro gelöstem Prozent Ammoniak. Die maximal erreichbare Leitfähigkeit liegt auf Basis dieser Untersuchungen bei etwa 70 mS/cm. Die erhöhte Leitfähigkeit kann je nach Messprinzip zu einer fehlerhaften Füllstandserkennung führen, was bei der Auslegung von Füllstandssensoren berücksichtigt werden muss. Dieses soll aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

Die Untersuchungen zeigen den linearen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und dem Alterungszustand der wässrigen Harnstofflösung mit dem Ammoniakgehalt als Alterungsindikator auf. Das Messprinzip der Leitfähigkeit wird bereits zur Füllstandmessung angewendet und kann damit gleichzeitig zur Erkennung der Reduktionsmittelalterung verwendet werden. Der ermittelte Zusammenhang nach Gleichung 5.26 stellt dabei die Sensorkennlinie dar. Der Sensor kann aus zwei Elektroden bestehen, die mit einer bekannten Spannung beaufschlagt werden. Über den fließenden Strom wird der elektrische Widerstand R des homogenen Leiters der Länge l und der Querschnittsfläche A ermittelt. Daraus ergibt sich nach Gleichung 5.27 die elektrische Leitfähigkeit der Lösung.

$$R = \sigma * \frac{l}{A} \quad \text{Gleichung 5.27}$$

Die Messung der Leitfähigkeit von Reduktionsmittellösungen wird zur Ermittlung der Harnstoffkonzentration von Hupfeld (2001) insbesondere zur Erkennung von Konzentrationsabnahmen und von Wissler et al. (2002) insbesondere zur Erkennung von Konzentrationsschwankungen beschrieben.

5.3.4 Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung

Die Stoffeigenschaften der Flüssigkeit nehmen Einfluss auf die Güte der Zerstäubungscharakteristik bei Eindosierung des Reduktionsmittels sowie auf die Prozesse bei den Tropfen-/ Wand-Interaktionen im Eindosierungsbereich. Veränderte Stoffeigenschaften können sich negativ auf das Homogenisierungsverhalten nach Eindosierung oder die Wandfilm- und Ablagerungsbildung auswirken. Im folgenden Abschnitt werden daher die Stoffeigenschaften Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung auf das Verhalten bei Reduktionsmittelalterung untersucht. Die Alterung des Reduktionsmittels ist analog zu Kapitel 5.2.1 durchgeführt worden.

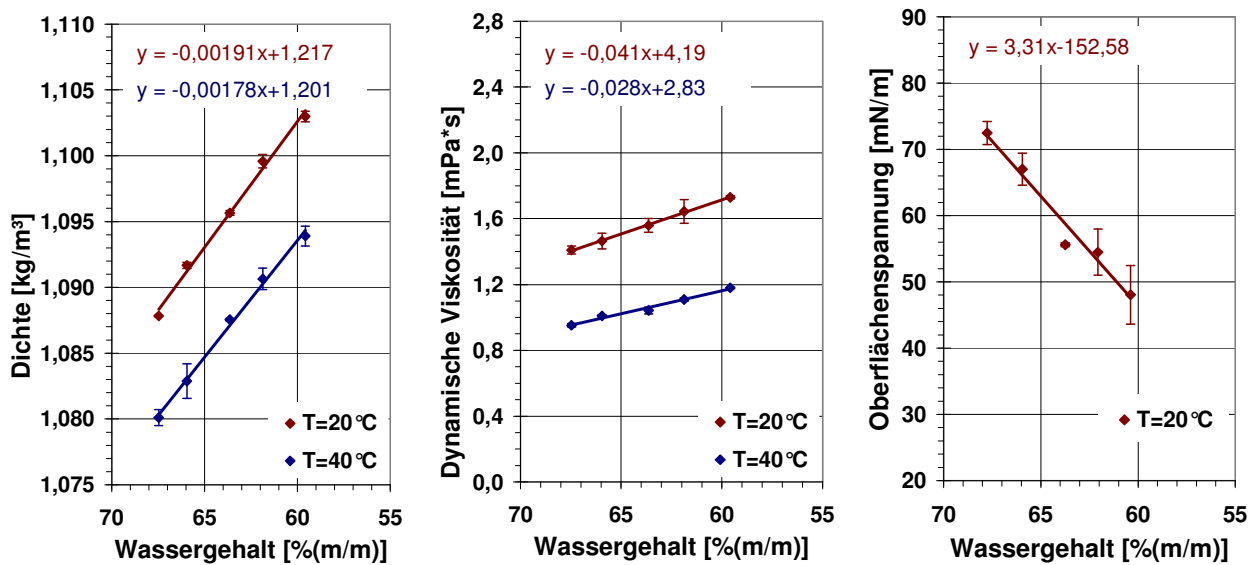


Abbildung 5.24: Verhalten von Dichte, dynamischer Viskosität und Oberflächenspannung bei Alterung von wässriger Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffmassenanteil über der Abnahme des Wassergehalts als Alterungsindikator – Gültigkeit für Alterung im offenen Tanksystem

Die Messung der Dichte und der dynamischen Viskosität erfolgt über ein Viskosimeter nach Stabinger-Messprinzip. Die Wasserdunstung infolge Alterung führt zur Konzentrationsanhebung des Harnstoffanteils, was die Erhöhung der Dichte und daraus resultierend die Erhöhung der dynamischen Viskosität zur Folge hat. Diese Veränderungen sind bei der Auslegung von Fluidsystemen insbesondere der Förderpumpen hinsichtlich Schmierfähigkeit und Förderleistung bedeutsam. Dieser Aspekt soll indessen nicht Gegenstand der weiteren Untersuchungen sein. Die Oberflächenspannung wird durch die Verdünnung des stark polar ausgerichteten Wassers herabgesetzt. Das Ausgasen des angereicherten Ammoniaks führt bei diesem Messprinzip nach Bügel-Methode zu hohen Messwertschwankungen. Die Oberflächenspannung für das vorliegende Reduktionsmittel nach Tabelle 2.3 mit etwa 65 mN/m konnte in diesen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Die Absenkung der Oberflächenspannung wirkt sich auf die Qualität des Reduktionsmittelsprays aus und wird in Kapitel 5.5.6 hinsichtlich Ablagerungsbildung näher betrachtet.

5.4 Untersuchungen zum Verhalten der Emissionen bei Qualitätsverschiebung des Reduktionsmittels

Die Qualitätsverschiebung des Reduktionsmittels infolge Alterung führt nach den grundlegenden Untersuchungen in Kapitel 5.2 zu einer Anreicherung der Harnstoffzerstellungsprodukte Ammoniak und Biuret in der Lösung. Daraus resultiert nach Kapitel 5.3.1 eine Erhöhung der gespeicherten Ammoniakmasse um bis zu 32 %. Die Veränderung der chemisch-physikalischen Eigenschaften wird bei dem SCR-System nach heutigem Stand der Technik nicht erfasst. Die Dosierung des Reduktionsmittels wird der neuen Reduktionsmittelzusammensetzung demzufolge nicht angepasst, so dass sich ein verändertes Emissionsverhalten ergeben kann. Je nach Auslegung der Dosierstrategie können sich insbesondere die folgenden Zusammenhänge ergeben.

- Die Erhöhung der Ammoniakmasse kann zu einem überstöchiometrischen Verhältnis zwischen dem Reduktionsmittel und den zu reduzierenden Komponenten führen. Daraus kann sich ein Durchbruch des überschüssigen Reduktionsmittels nach dem Katalysator ergeben, wodurch ein Austritt des toxischen Ammoniaks in die Umgebung erfolgen kann.
- Die Erhöhung der Ammoniakmasse wird zur Berechnung der Ammoniakbeladung des SCR-Katalysators nicht berücksichtigt und sich somit ein verändertes Ad- und Desorptionsverhalten ergibt.
- Die Oxidation des überschüssigen Ammoniaks kann zur Erhöhung des Treibhausgases Distickstoffmonoxid führen.
- Aus einer erhöhten Ammoniakmasse kann sich in unterstöchiometrischen Bereichen die Reduzierung der Stickoxide ergeben.
- Der gelöste Feststoff Biuret mit höherem Schmelzpunkt als Harnstoff könnte sich in der Abgasanlage oder auf dem SCR-Katalysator ablagern und zur Beeinträchtigung der Systemfunktionalität und Herabsetzung des Wirkungsgrades führen.

Das Verhalten der Emissionen wird speziell unter den genannten Aspekten untersucht und bewertet. Die experimentellen Untersuchungen werden zunächst am realen System im Fahrzeug durchgeführt. Auf Basis dieser Ergebnisse sollen weiterführende Untersuchungen an modifizierten Systemen durchgeführt werden. Die eingesetzten Versuchsfahrzeuge werden hinsichtlich der Gleichhaltung von Randbedingungen in ihren jeweiligen Soft- und Hardwarebauständen nicht verändert. Das verwendete System sowie die Versuchsmethodik werden in den entsprechenden Unterkapiteln erläutert. Die grundlegende Messtechnik zur Erfassung von Emissionskomponenten sowie der Prüfsandaufbau werden nachfolgend in kurzer Form beschrieben.

5.4.1 Beschreibung der Prüfstände und Messtechnik

Die dynamischen Untersuchungen werden an normgerechten Fahrzeugrollenprüfständen zur Abgasanalyse durchgeführt. Das Fahrzeug wird mit den Antriebsrädern auf Rollen positioniert und entsprechend gesichert. Die Antriebskraft wird auf die Rolle übertragen, so dass die Umdrehungszahlen bestimmten Geschwindigkeiten auf der Straße entsprechen. Die Einstellungen der Schwungmasse und der Bremse, deren Koeffizienten zuvor ermittelt wurden, werden so gewählt, dass die realen Lastzustände während der Fahrt gut abgebildet werden können. Der Fahrtwind zur Motorkühlung wird durch ein Gebläse simuliert, welches proportional zur Geschwindigkeit geschaltet ist. Das Fahrzeug wird vor der Messung mindestens 12 Stunden bei bestimmter Temperatur und Luftfeuchte konditioniert. Während der Messung absolviert das Fahrzeug einen speziellen Fahrzyklus. Die für diese Arbeit relevanten Fahrzyklen werden in der folgenden Abbildung 5.25 dargestellt.

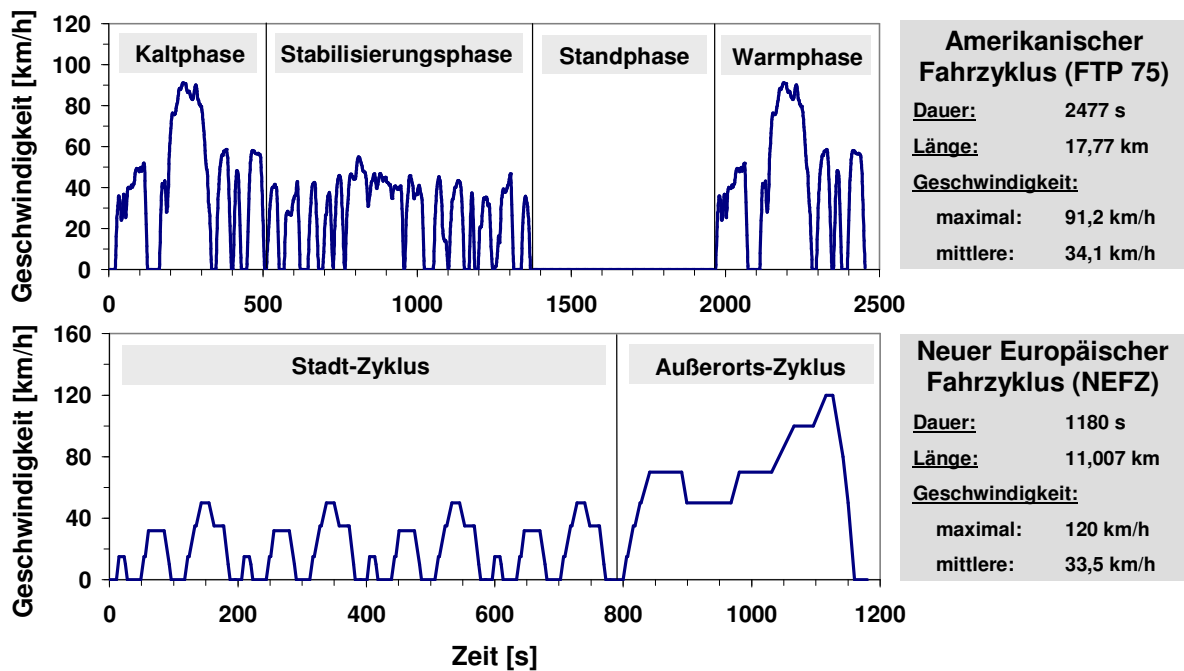


Abbildung 5.25: Verlauf des amerikanischen Fahrzyklus FTP 75 und des neuen europäischen Fahrzyklus

Der amerikanische Fahrzyklus FTP 75 (Federal Test Procedure) unterteilt sich in eine Kaltphase mit Hochlastanteil, eine Stabilisierungsphase mit Niederlastanteil gefolgt von 10 Minuten Stillstand und einer Warmphase mit Hochlastanteil. Der neue europäische Fahrzyklus besteht hingegen aus zwei Phasen, dem niederlastigen Stadtteil und dem hochlastigen Außerortsteil. Der Zyklus wird auf einem Monitor als Fahrkurve angezeigt und von einem geschulten Fahrer abgefahren.

Die Untersuchungen am Motorenprüfstand beschränken sich auf stationäre Betriebspunkte, die individuell gewählt und automatisiert eingestellt werden. Der Versuchsablauf wird in Kapitel 5.4.4 beschrieben.

Innerhalb dieser Arbeit werden zur Messung limitierter und ausgewählter gesetzlich nicht limitierter Abgasemissionen das CVS-Verfahren (Constant Volume Sampling) und die FTIR-Spektroskopie (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer), auch bekannt unter der Bezeichnung SESAM (System for Emission Sampling and Measurement), verwendet. Der Fahrzeugrollenprüfstand ist mit beiden Messsystemen ausgestattet, während am Motorenprüfstand mittels SESAM gemessen wird.

Das erzeugte Abgas am Fahrzeugrollenprüfstand wird bei dem CVS-Verfahren einem Ansaugstrom gefilterter Raumluft eines konstant fördernden Gebläses zugeführt. Das Abgas wird somit in Abhängigkeit vom Betriebspunkt des Motors in ständig wechselnden Verhältnissen verdünnt. Aus diesem Verdünnungstunnel mit gleich bleibendem Volumenstrom werden Proben entnommen und in Beuteln aufgefangen. Der im Teilstrom enthaltene Abgasanteil ändert sich somit proportional zur Gesamtmenge des unverdünnten Abgases. Parallel zur Abgasprobennahme wird zur Bestimmung der Untergrundkonzentration in einem zweiten Beutel Verdünnungsluft gesammelt. Die Konzentration der limitierten Abgaskomponenten wird aus beiden Beuteln gemessen [Frischmuth 2002]. Die limitierten Abgaskomponenten werden im CVS-Verfahren typischerweise mittels verschiedener Analysatoren bestimmt und nachfolgend beschrieben.

Der nicht-dispersive-Infrarot-Detektor (NDIR) bestimmt die Konzentration an Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) und nutzt dabei die Absorptionseigenschaft bestimmter Gase aus. Die absorbierte Infrarotstrahlung wird in Vibrations- bzw. Rotationsenergie umgewandelt, was als Wärme messtechnisch erfasst wird [Bosch 2003].

Die Stickoxidemissionen (NO_x) werden mit einem Chemilumineszenz-Detektor (CLD) bestimmt. Dabei wird das Messgas in einer Reaktionskammer mit Ozon (O₃) vermischt, so dass das Stickstoffmonoxid (NO) zu Stickstoffdioxid (NO₂) reagiert. Ein bestimmter Anteil des Stickstoffdioxids befindet sich in einem angeregten Zustand und setzt die Energie in Form von Licht frei. Die emittierte Lichtmenge wird gemessen und ist proportional zum Stickstoffmonoxidgehalt des Messgases. Da dieser Detektor nur Stickstoffmonoxid bestimmen kann, wird das Messgas zuvor über einen Konverter geleitet, in dem das Stickstoffdioxid reduziert wird [Bosch 2003].

Die Emissionen der Kohlenwasserstoffe HC werden als Summenwert mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) erfasst. Das Messprinzip beruht auf der Ionisation von Kohlenwasserstoffmolekülen, die in einer Wasserstoffflamme verbrannt werden. Die nahe der Flamme angebrachten Elektroden verzeichnen einen Strom, der proportional zu der Anzahl der Kohlenstoffatome im Messgas ist [Bosch 2003].

Zur Partikelmessung wird ein Abgasteilstrom über einen Filter geleitet, dessen Masse vor und nach der Messung bestimmt wird. Aus dieser Beladung und dem Verhältnis aus Teil- zu Gesamtabgasvolumenstrom werden die Partikelemissionen berechnet

Die für diese Arbeit besonders wichtigen gesetzlich nicht limitierten Emissionskomponenten Ammoniak und Distickstoffmonoxid werden mit der FTIR-Spektroskopie (SE-SAM) bestimmt. Dazu wird eine Abgasteilmenge direkt aus der Abgasanlage entnommen. Dieses Verfahren ermöglicht die gleichzeitige Emissionsmessung an verschiedenen Stellen der Abgasanlage, so dass Abgasnachbehandlungssysteme hinsichtlich Wirkungsgrad und Bildung von unerwünschten Nebenreaktionen bewertet werden können.

In der Infrarot-Spektroskopie (IR) wird die Absorption der Photoenergie zur Anregung von Molekülschwingungen und -rotationen ausgenutzt. Bei symmetrischen Molekülen wie H_2 , N_2 und O_2 tritt keine Änderung des Dipolmoments auf und es erfolgt keine infrarote Strahlungsabsorption. Die Fourier-Transformation erzeugt ein Absorptionsspektrum, aus dem die Konzentrationen mittels der bekannten charakteristischen Absorptionsbanden elektronisch ermittelt werden. Die fortlaufende Quantifizierung der gemessenen Komponenten erlaubt eine direkte Online-Verfolgung [Frischmuth 2002]. Der Einsatz dieser Technologie zur gleichzeitigen Analytik von 19 verschiedenen Komponenten des automobilien Abgases in einem Zeitintervall von einer Sekunde wird von Heller et al. (1990) beschrieben. Die Weiterentwicklung nach Baronick et al. (1998) umfasst ein Messsystem aus FTIR-Spektroskopie und Volumenstromsensor, was die Bestimmung von 30 verschiedenen Massenemissionen erlaubt. Beim Vergleich zur konventionellen Abgasmesstechnik des CVS-Verfahrens wird von einer guten Übereinstimmung berichtet. Die Genauigkeit des Kalibriergases wird für Stickoxide mit 1 % und für Ammoniak und Distickstoffmonoxid mit 2 % angegeben [Heller 2009].

Die Messunsicherheiten hinsichtlich Emissionsmessungen an Fahrzeugrollenprüfständen werden von Bielaczyc et al. (2007) beschrieben und zu den drei übergreifenden Faktoren zusammengefasst:

- Unsicherheit der chemisch-physikalischen Analyse und Berechnung
- Unsicherheit durch Streuung der gesammelten Abgasprobe
- Unsicherheit durch Streuung der Rohemissionen

Die Unsicherheit der chemisch-physikalischen Analyse und Berechnung kann nur durch die Genauigkeit der Messtechnik und der regelmäßigen Wartung minimiert werden. Die Unsicherheit durch Streuung der gesammelten Probe ist stark abhängig von der Fahrqualität, dem Anschluss der Messsysteme und den Umgebungsbedingungen des Prüfstands. Während die Umgebungsbedingungen überwacht werden, lässt sich die Einflussnahme der Fahrqualität nur durch den Einsatz des gleichen Fahrers minimieren, was für umfangreiche Versuchsreihen nicht umsetzbar ist. Die Unsicherheit durch die Rohemissionsstreuung kann durch die Überwachung motorrelevanter Fahrzeugdaten, der Gleichhaltung von Konditionierungsmaßnahmen und der Verwendung gleicher Prüfstände minimiert werden. Dieses soll bei der Auslegung der Versuchsreihen sowie der Entwicklung geeigneter Versuchsmethodik berücksichtigt werden.

5.4.2 Untersuchung am Katalysatorsystem mit Basisauslegung

Das Emissionsverhalten unter Verwendung von gealterter Reduktionsmittelqualität 4 wird an einer Abgasanlage mit einem SCR-Katalysatorvolumen von $2,5 \text{ dm}^3$ untersucht. Dieses Katalysatorvolumen wird hier als Basisvolumen bezeichnet, da dieses Volumen unter idealisierten Annahmen und den vorliegenden Randbedingungen zur Reduktion der Stickoxide ausreichend ist. Der Monolith besteht aus einem Cordierit-Träger mit Kupfer-Zeolith als katalytisch aktive Beschichtung zur Stickoxidreduktion, die gleichzeitig positiv auf die Harnstoffhydrolyse wirkt. Nachfolgend werden zunächst der Versuchsträger sowie die Versuchsmethodik und anschließend die notwendigen Randbedingungen beschrieben.

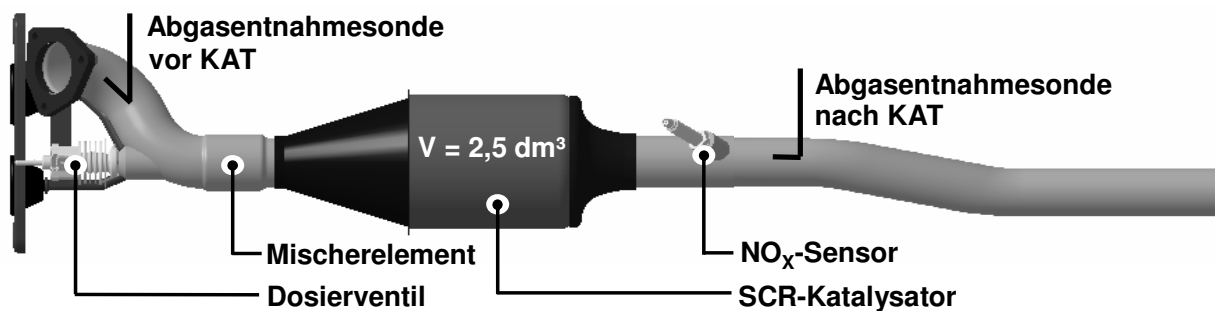


Abbildung 5.26: SCR-Abgasanlage mit einem Katalysatorvolumen $V=2,5 \text{ dm}^3$ als Basisauslegung und Position der Abgasentnahmesonden zur SESAM-Analyse

Die Untersuchungen werden mit einem Fahrzeug der Kompaktklasse (Volkswagen Jetta) durchgeführt. In dieses Entwicklungsfahrzeug wird ein neuer Motor mit der vorderen Abgasanlage, bestehend aus Oxidationskatalysator und Dieselpartikelfilter, und der hinteren SCR-Abgasanlage nach Abbildung 5.26 eingebaut. Das Reduktionsmitteltanksystem wird in der Reserveradmulde positioniert. Das elektronische System wird hinsichtlich der neuen Motor- und SCR-Komponenten modifiziert. Die Anordnung der Bauteile entspricht denen des in Abbildung 2.6 dargestellten Volkswagen Passat BlueTDI. Der technische Stand der Hardware sowie der Softwarestand der Datensätze erfüllen den Entwicklungsstand im Februar 2007 und werden für die Dauer des gesamten Versuchs nicht verändert oder modifiziert.

Die Reduktionsmittelqualitäten werden auf Basis des neuen europäischen Fahrzyklus miteinander verglichen. Voruntersuchungen zum Einfluss verschiedener Rollenprüfstände auf die motorischen Rohemissionen der Stickoxide zeigten die Notwendigkeit zur Gleichhaltung des Prüfstandes auf. An dem Prüfstand stehen drei SESAM-Anlagen zur Verfügung, welche je nach Bedarf an einer Rohemissionsentnahmesonde nach Turbolader, an die Entnahmesonden der SCR-Abgasanlage nach Abbildung 5.26 oder am Endrohr angeschlossen werden können. Die Zuordnung zwischen Entnahmestelle und Messanlage wird aufgrund des systematischen Fehlers durch den Anlagen-Offset stets gleich gehalten. Die Abgasentnahme erfolgt mittels beheizter Leitungen, die über einen

Regelkreis auf 180°C gehalten werden, so dass eine Messwertverfälschung durch Kondensationseffekte vermieden wird. Die Prüfstands Umgebung hinsichtlich Temperatur, Luftfeuchte und Untergrund wird überwacht, damit diese Unsicherheit minimiert werden kann. Bei Schwankungen erfolgt eine modellbasierte Korrektur. Der Fahrereinfluss bleibt vorhanden, da der Einsatz des gleichen Fahrers bei der Vielzahl der Messungen nicht realisierbar ist. Dieser Einfluss wird aber durch die Überwachung motorspezifischer Kenndaten, wie später beschrieben, dahingehend minimiert, dass Messungen mit groben Abweichungen des Fahrprofils sowie des Drehzahl-/Lastkollektivs nicht berücksichtigt werden. Das Versuchsfahrzeug wird vor jeder Messung vorschriftsmäßig konditioniert und verfügt über eine gleiche Rußbelastung des Dieselpartikelfilters sowie Ammoniakbelastung des SCR-Katalysators. Dieses wird durch die Regeneration des Dieselpartikelfilters nach jeder Messung sichergestellt. Die Temperaturerhöhung durch die Regenerationsphase führt neben dem Rußabbrand auch zu einer Ausspeicherung des Ammoniaks, so dass die Ammoniakbelastung gleich null ist.

Die Freigabe der Reduktionsmitteldosierung ist von mehreren Variablen abhängig und muss bei einem Vergleich von Reduktionsmitteln unbedingt gleich gehalten werden. Daher werden die Kenngrößen während der Messung vollständig überwacht. In der nachfolgenden Abbildung 5.27 wird die Dosierfreigabe in einfacher Form dargestellt.

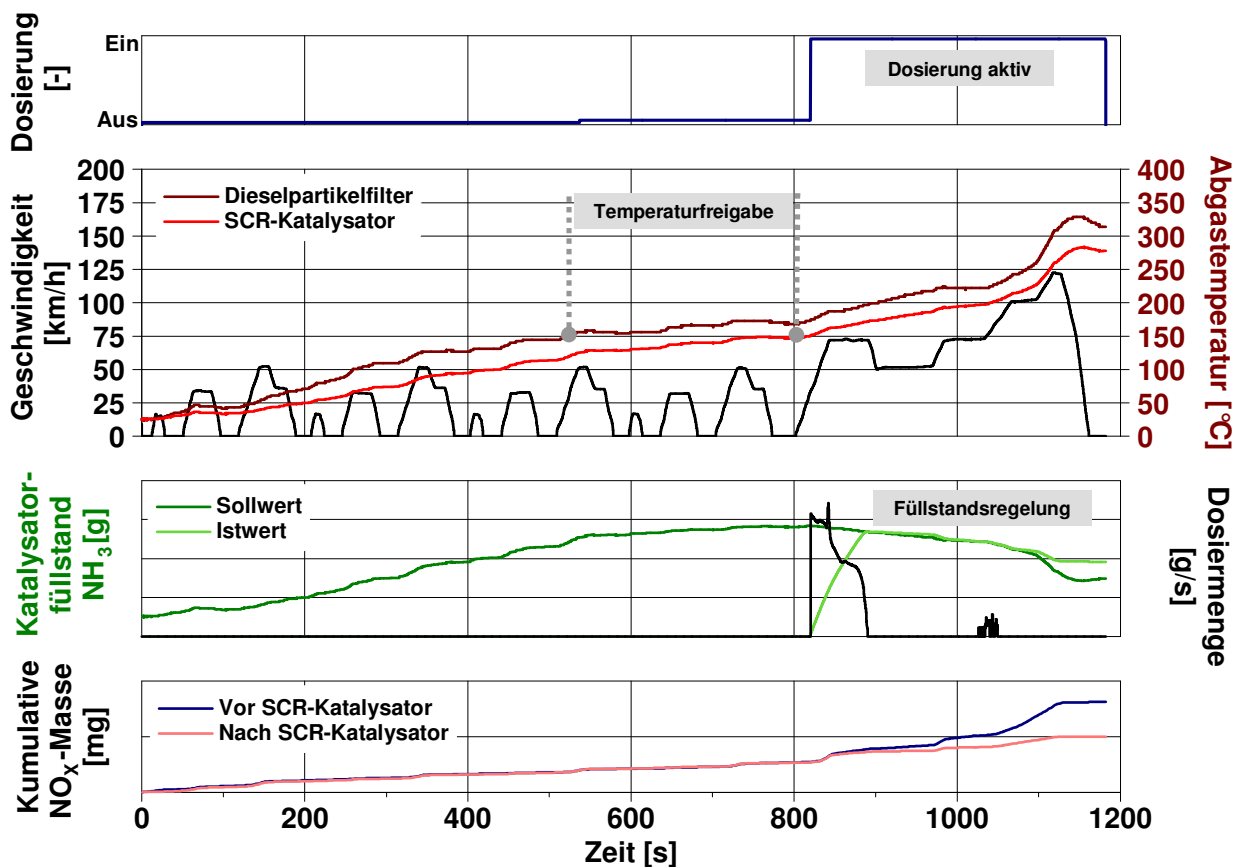


Abbildung 5.27: Relevante Kenngrößen zur Freigabe der Reduktionsmitteldosierung über der Versuchszeit im NEFZ – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand

Die Dosierfreigabe ist grundsätzlich von der Betriebsbereitschaft der SCR-Komponenten abhängig. Nach Rückmeldung der Systembereitschaft wird durch die Förderpumpe ein Druck von 5 bar im Fluidsystem erzeugt. Wenn die Temperatur des SCR-Katalysators 150°C erreicht, wird die Dosierfreigabe erteilt und die Dosierung aktiviert. Ein Soll/Ist-Vergleich der Füllstandsregelung bestimmt die Dosiermenge, so dass nach kurzer Zeit die angeforderte Sollbeladung des SCR-Katalysators erreicht wird. Die Vorgaben der Sollbeladung sind aufgrund des vorgegebenen Testablaufs und der durchgeführten Fahrzeugkonditionierung konstant. Daher ist die eindosierte volumetrische Menge unabhängig der Reduktionsmittelqualität ebenfalls pro Messung unverändert, da die Dosierfreigabe immer zum gleichen Zeitpunkt erfolgt.

Das hier verwendete Versuchsfahrzeug gibt die Dosierung nach etwa 810 Sekunden direkt zu Beginn der zweiten Phase des NEFZ frei. Dabei sei erwähnt, dass dieses Fahrzeug über einen Entwicklungsstand verfügt und gleichzeitig applikative Heizmaßnahmen zur Erhöhung der Abgastemperatur in der Kaltstartphase nicht umgesetzt sind. Die gesamten Kenngrößen werden während der Messung mittels Anzeige überwacht und über eine Schnittstelle vom Motorsteuergerät digital aufgezeichnet. Die nachträgliche Auswertung der SCR-Kenngrößen zeigt die Gleichhaltung der Randbedingungen auf. Zusätzlich gibt die Auswertung motorischer Daten Aufschluss über die Fahrqualität.

Ohne Berücksichtigung bleibt bei diesen Messungen der allgemeine Verschleiß aller beteiligten Bauteile. Als besonders relevant bei einer Beurteilung von Emissionen sei hier die Erhöhung der Reibleistung infolge Verschleiß von bewegten Bauteilen des Motors, Getriebes und Fahrwerks und die Veränderung der Verbrennung durch Düsenverkokung, Versottung der AGR- und Ladeluftstrecke sowie Verschleiß des Turboladers erwähnt. Der Einfluss des Verschleißes auf die Messunsicherheit steigt als Funktion der Zeit an und kann unter anderem über die Veränderung von Fahrzeugrohmissionen detektiert werden. Daher werden die Rohmissionen in dieser Versuchsreihe regelmäßig aufgezeichnet.

Die Untersuchungen werden mit einer stark gealterten Reduktionsmittelqualität, deren Zusammensetzung sowie die gespeicherte Ammoniakmasse aus dem Kapitel 5.3.1 entnommen werden kann, durchgeführt. Nachfolgend wird diese Lösung als Reduktionsmittelqualität 4 bezeichnet. Als Referenz werden die Messungen mit einer nicht gealterten Reduktionsmittelqualität 1, die im Kapitel 4.1 definiert ist, absolviert.

Die Emissionsmessungen werden mindestens vierfach wiederholt. Die Messfahrzeuge sind insgesamt mit vier Abgasentnahmestellen ausgestattet, während der Messprüfstand aus Kapazitätsgründen nur über drei SESAM-Messanlagen verfügt. Die Anzahl der gemittelten Messungen kann aufgrund veränderter Abgasentnahmeanordnung auch bis zu zehn Messungen betragen und wird nachfolgend jeweils angegeben. Die Messwertstreuung wird als Standardabweichung angegeben.

5.4.2.1 Kohlenmonoxid-, Kohlenwasserstoff- und Partikelemissionen

Die vom Gasstrom getragenen Partikel werden bei diesem System motornah gefiltert und bei Erreichen der Beladungsgrenze abgebrannt, was zu minimalen Partikelemissionen nach Dieselpartikelfilter führt. Ein Einfluss der Reduktionsmittelqualität auf die Partikelmasse ist bei der geringen Masse unter Verwendung der konventionellen Partikelmesstechnik nicht feststellbar. Die Masse ist für eine SOF-Analyse (Soluble Organic Fraction) zur Bestimmung des organischen Anteils der filtrierten Partikelmasse nicht ausreichend, daher wird zusätzlich auf die Literatur verwiesen. Ein merklicher Einfluss von Harnstoff auf die Partikelmasse bei Verwendung von schwefelarmen Kraftstoff wird nach Untersuchungen von Liebsch (2005) an einem Nutzfahrzeugmotor ohne Dieselpartikelfilter nicht beobachtet. Weiterhin konnte in dieser Untersuchung keine dauerhafte Anlagerung von Ammoniumsulfaten mittels SOF-Analyse nachgewiesen werden.

Die Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen entstehen nach Kapitel 2.1.2 bei unvollständiger motorischer Verbrennung mit örtlichem Sauerstoffmangel. Diese Emissionsbestandteile werden im betriebswarmen Zustand des motornah angeordneten Oxidationskatalysators zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert, so dass sich lediglich bei Kaltstart in der ersten Phase erhöhte CO- und HC-Emissionen ergeben.

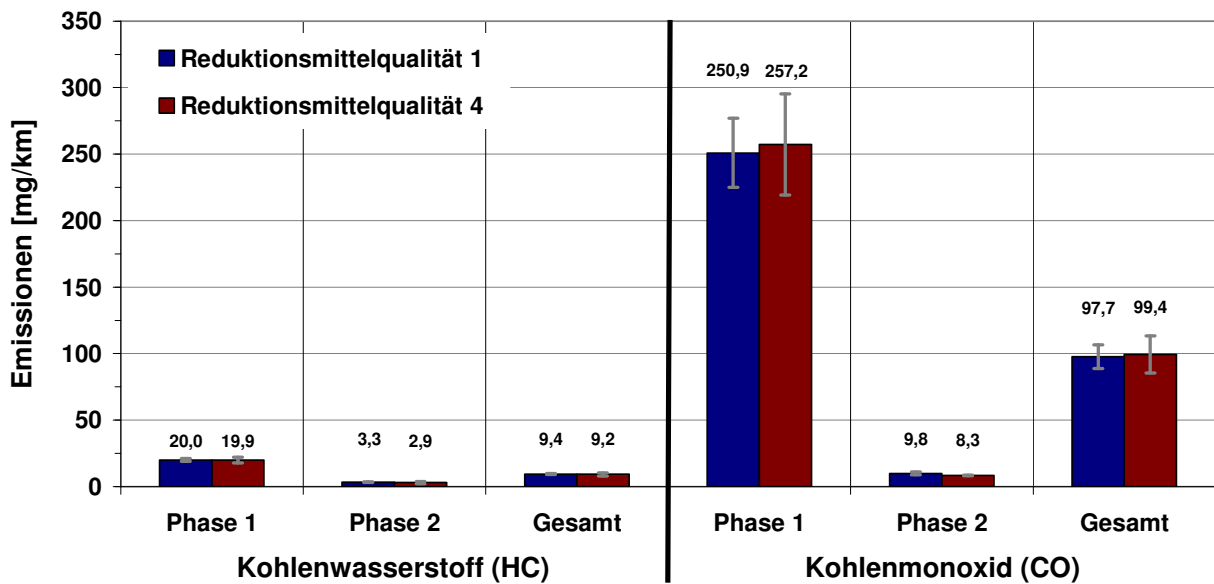


Abbildung 5.28: Mittlere Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemissionen als Summenwert mit n=6 Messungen Referenzqualität 1 und n=9 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Aufteilung der Gesamtsumme in gewichtete Anteile Stadt (Phase 1) und Außerorts (Phase 2) im NEFZ – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik CVS

Erwartungsgemäß werden diese Emissionsbestandteile durch Verwendung verschiedener Reduktionsmittelqualitäten nicht beeinflusst. Ebenso ergibt die Betrachtung der Online-Verläufe mittels SESAM-Messtechnik keinerlei Einflussnahme der Emissionen zum Zeitpunkt der Reduktionsmitteleindosierung beider Reduktionsmittelqualitäten.

5.4.2.2 Stickoxidemissionen und Stickoxidumsatzrate

Das Emissionsverhalten der Stickoxide insbesondere die Betrachtung des Wirkungsgrades der Stickoxidkonvertierung ist bei der Untersuchung von Reduktionsmittelqualitäten von besonderem Interesse, da nach Kapitel 5.3.1 die gespeicherte Ammoniakmasse mit der Alterung ansteigt.

In dieser Untersuchungsreihe wird nach dem CVS-Verfahren gemessen und die SESAM-Messtechnik eingesetzt, um den direkten Stickoxidumsatz des Katalysators zu ermitteln. Das Abgas wird dazu nach Abbildung 5.26 vor und nach SCR-Katalysator entnommen und analysiert. Die regelmäßige Messung der Fahrzeugrohmissionen zeigt eine leichte Schwankung bei diesem Entwicklungsfahrzeug auf. Die Betrachtung der aufgezeichneten Messwerte aus dem Motorsteuergerät zeigt keine Veränderung der grundlegenden motorischen sowie abgasrelevanten Kenndaten auf. Das Entwicklungsfahrzeug ist während der Messreihe in einem Dauerlauf betrieben worden, was vermutlich die Ursache für die Schwankung der Rohmissionen ist. Die ermittelten Messergebnisse nach dem CVS-Verfahren werden nicht weiter betrachtet, da diese lediglich den Summenwert der Emissionen ohne Berücksichtigung der hier abweichenden Eingangsgrößen abbilden.

In der Abbildung 5.29 werden die kumulativen Stickoxidemissionen relativ über der Zeit dargestellt. Die Daten werden nach dem SESAM-Verfahren ermittelt.

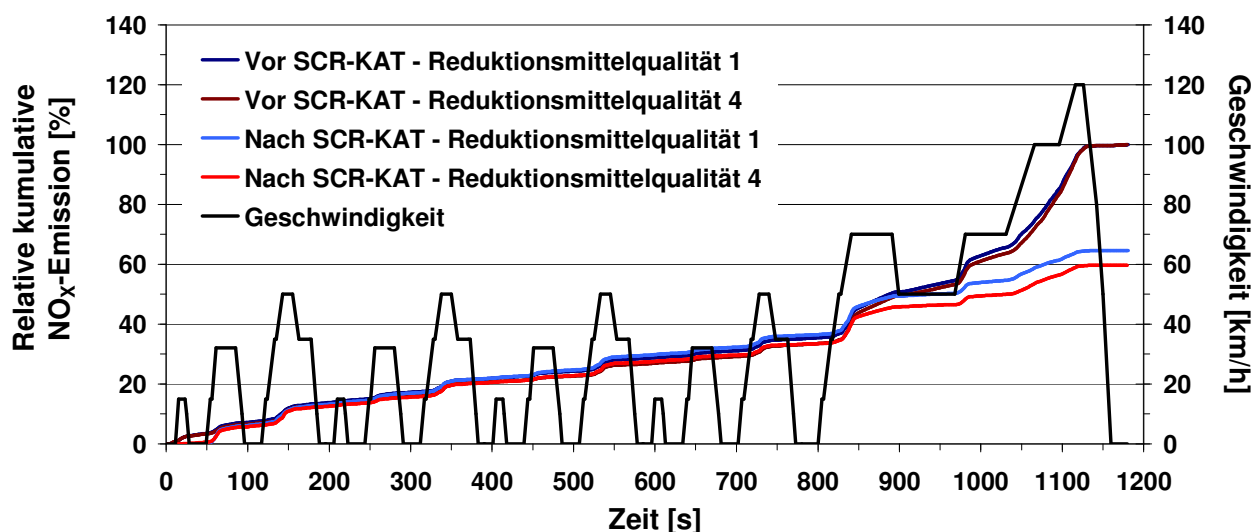


Abbildung 5.29: Relative kumulative Darstellung der mittleren Stickoxidemissionen über der Zeit im neuen europäischen Fahrzyklus aus n=6 Messungen Referenzqualität 1 und n=9 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Abgasteilstromentnahme vor und nach dem SCR-Katalysator – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM

Die leichten Schwankungen der Rohmissionen werden durch die leicht unterschiedlichen Kurvenverläufe der Messungen vor SCR-Katalysator (SCR-KAT) deutlich. Die Reduktionsmitteldosierung setzt zu Beginn der zweiten Phase nach etwa 810 Sekunden

ein. Aus den gemessenen Stickoxidemissionen nach SCR-Katalysator lässt sich im Vergleich zu den Messungen vor SCR-Katalysator das Reduktionsverhalten erkennen. Eine merkliche Stickoxidreduktion setzt bei Verwendung des nicht gealterten Reduktionsmittels etwa 90 Sekunden später ein. Auffällig ist das Reduktionsverhalten der Messungen mit gealterter Reduktionsmittelqualität 4, da hier eine messbare Reduktion bereits 40 Sekunden nach der Eindosierung erkennbar wird. Diese höhere Reduktion erstreckt sich etwa über einen Zeitraum von 100 Sekunden, da sich etwa ab Sekunde 950 ein paralleler Verlauf der Kurven nach Abbildung 5.29 einstellt. Dieses Verhalten ist mit der veränderten Reduktionsmittelzusammensetzung zu erklären. Es befinden sich etwa 3,7 % Ammoniak in gelöster Form in dem Medium und stehen somit sofort nach Eindosierung als Reduktionsmittel zur Verfügung. Die höhere Harnstoffkonzentration von etwa 36 % im Vergleich zum regulären Gehalt von 32,5 % führt ebenfalls dazu, dass mehr Ammoniak in den Sekunden nach Eindosierung zur Stickoxidreduktion vorhanden ist. Insgesamt lässt sich trotz der Rohemissionsabweichung erkennen, dass mit gealterter Reduktionsmittelqualität 4 weniger Stickoxide vorliegen. Diese Unterschiede werden nachfolgend rechnerisch ermittelt und in Abbildung 5.30 dargestellt.

Dazu werden die dimensionslosen Zahlen der Konvertierungsrate K , der Konvertierungsratendifferenz K_{Diff} und der Konvertierungsratenänderung ΔK eingeführt. Die Konvertierungsrate K ist der Wirkungsgrad aus der Stickoxidreduzierung und wird aus den Stickoxidkonzentrationen C vor und nach SCR-Katalysator ermittelt.

$$K_i = \frac{C_{\text{ivor SCR}} - C_{\text{inach SCR}}}{C_{\text{ivor SCR}}} \quad \text{Gleichung 5.28}$$

Die Differenz der Konvertierungsraten K_{Diff} zeigt die relative Abweichung der Konvertierungsrate an dem bestimmten System auf.

$$K_{\text{Diff}} = K_{Q4} - K_{Q1} * 100 \% \quad \text{Gleichung 5.29}$$

Die Änderung der Konvertierungsrate ΔK beschreibt die relative Wirkungsgradänderung, so dass Systeme miteinander vergleichbar werden.

$$\Delta K = \frac{K_{Q4} - K_{Q1}}{K_{Q4}} * 100 \% \quad \text{Gleichung 5.30}$$

Diese Daten werden für die Phasen und den Gesamtwert ermittelt. Der Gesamtwert im NEFZ ergibt sich aus den gewichteten Einzelphasen. Die Wichtung ergibt sich aus der aufgezeichneten Messstrecke und wird jeweils einzeln berechnet.

Die Darstellung der Konvertierungsraten K zeigt die Wirkungsgraderhöhung durch das gealterte Medium auf. Aus der Differenz wird eine direkte Erhöhung des Stickoxidumsatzes um 4,1 % in der zweiten Phase deutlich, was insgesamt zu einer Stickoxidminderung von 2,6 % an diesem System führt. Die relative Wirkungsgradverbesserung wird mit $\Delta K=6,7$ % ermittelt.

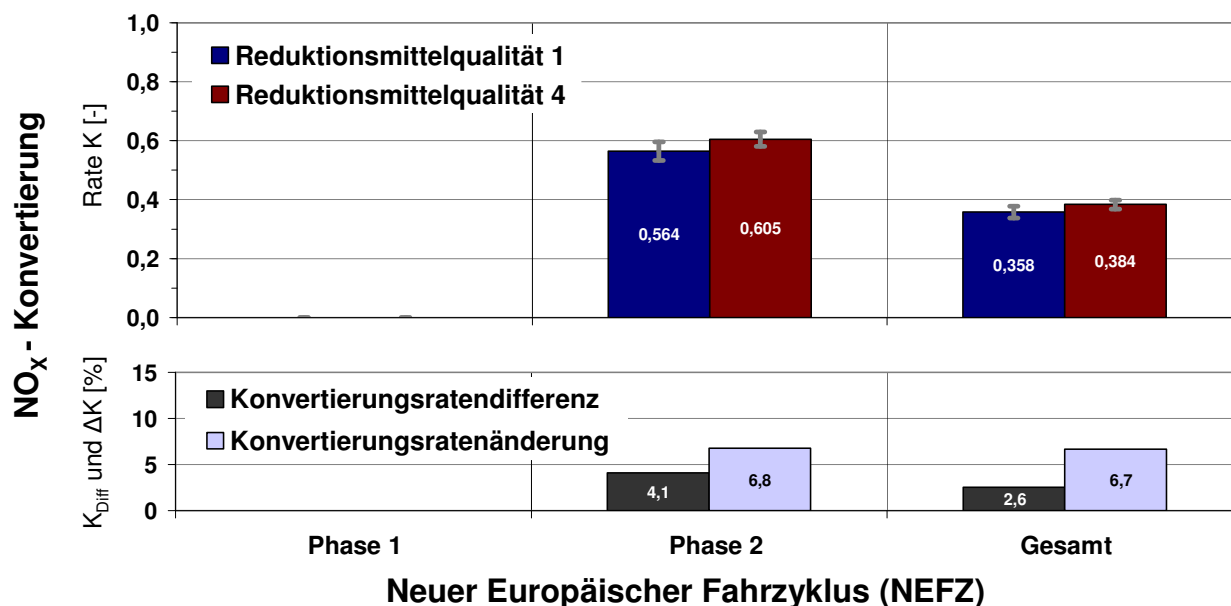


Abbildung 5.30: Ermittelte Daten zur mittleren NO_x-Konvertierung aus n=6 Messungen Referenzqualität 1 und n=9 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Aufteilung der Gesamtsumme in die gewichteten Anteile Stadt (Phase 1) und Außerorts (Phase 2) im NEFZ – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM

Die Messungen mit einer gealterten Reduktionsmittelqualität 4 zeigen an diesem vorliegenden System auf, dass die Erhöhung der gespeicherten Ammoniakmasse eine positive Wirkung auf das Reduktionsverhalten und auf den Wirkungsgrad der Stickoxidreduktion hat. In der zweiten Phase wird dem System 32 % mehr Reduktionsmittel zugeführt. Der vollständige Verbleib des erhöhten Angebots an Ammoniak kann noch nicht abschließend geklärt werden. Die Bilanzierung der Emissionsbestandteile ist in einer guten Näherung auf Datenbasis dynamischer Messungen nicht möglich. Der Stickoxidkonvertierungsvorteil von 4,1 % in der zweiten Phase gleicht das erhöhte Angebot an Ammoniak nicht aus. Dieses Überangebot könnte einerseits durch eine erhöhte gespeicherte Ammoniakmenge im SCR-Katalysator als auch durch die Bildung von unerwünschten Nebenreaktionen kompensiert werden. Die reale Ammoniakbeladung kann in diesem Versuch nicht ermittelt werden. Daher werden in den folgenden Kapiteln die Bildung von Distickstoffmonoxid und der Ammoniakgehalt nach SCR-Katalysator untersucht.

5.4.2.3 Distickstoffmonoxidemissionen

Das Distickstoffmonoxid (N_2O) kann bei der selektiven katalytischen Stickoxidreduktion nach Kapitel 2.3.1 als unerwünschtes Nebenprodukt entstehen. Die Oxidation des Reduktionsmittels Ammoniak nach Gleichung 2.24 führt ebenfalls zur N_2O -Bildung. Die Erhöhung der gespeicherten Ammoniakmasse bei Alterung wird in Kapitel 5.3.1 beschrieben. Die Einflussnahme auf die N_2O -Bildung ist nicht bekannt und wird nachfolgend untersucht.

Zur Bestimmung der N_2O -Emissionen werden vor und nach dem SCR-Katalysator Abgasteilströme nach Abbildung 5.26 entnommen und mittels SESAM-Verfahren analysiert. Die Anzahl der Messungen entspricht denen aus Kapitel 5.4.2.2. Die N_2O -Bildung vor Reduktionsmitteleindosierung und SCR-Katalysator ist aufgrund der geringen Messwerte, die sich innerhalb der Rauschgrenze der Messtechnik befinden, nicht nachweisbar. Der Zusammenhang zwischen der Reduktionsmitteldosierung und der N_2O -Bildung ist in Abbildung 5.31 deutlich zu erkennen.

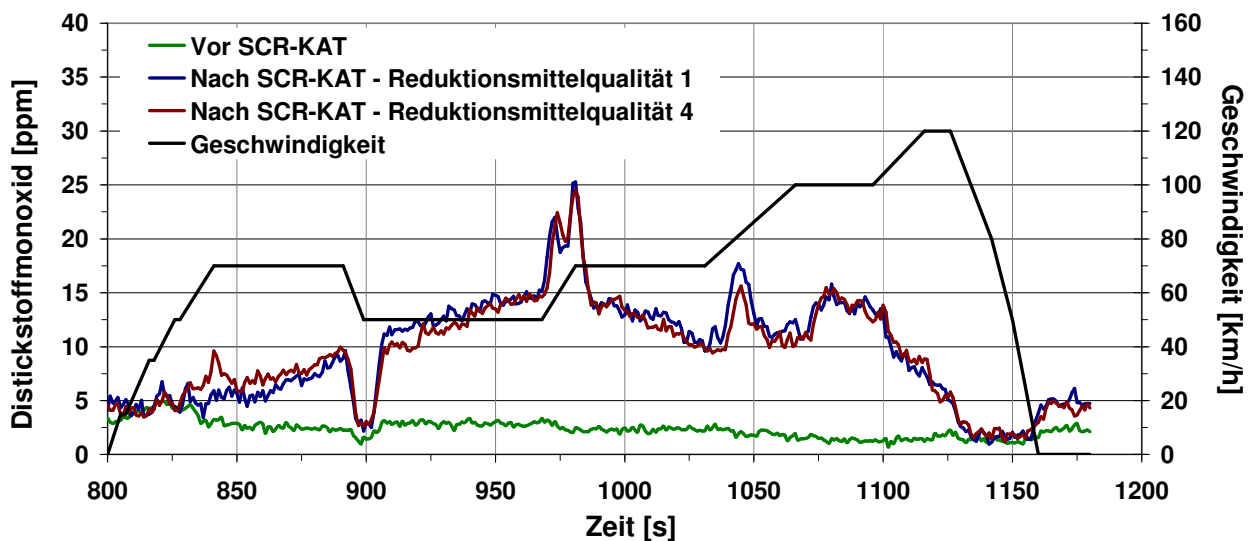


Abbildung 5.31: Verhalten der mittleren Distickstoffmonoxidemissionen vor und nach SCR-Katalysator während der zweiten Phase des NEFZ aus n=6 Messungen Referenzqualität 1 und n=9 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM

Der Beginn der Reduktionsmitteldosierung nach etwa 810 Sekunden ist mit dem Anstieg der N_2O -Emissionen ab 870 Sekunden verbunden. Auffällig sind der Peak der Reduktionsmittelqualität 4 bei 840 Sekunden sowie die leicht höheren N_2O -Emissionen im Verlauf bis 870 Sekunden. Dieses Verhalten könnte mit der erhöhten Ammoniakmasse und dessen Teiloxidation zu Distickstoffmonoxid zusammenhängen. Die Kurvenverläufe bei der Reduktionsmittelqualitäten sind im weiteren Verlauf annähernd gleich, so dass die gealterte Qualität nur leichten Einfluss auf die N_2O -Bildung ausübt.

5.4.2.4 Ammoniakemissionen

Das Reduktionsmittel Ammoniak wird als wässrige Harnstofflösung in einem SCR-System betriebspunktabhängig dem Abgas zugesteuert, so dass sich ein Verhältnis aus der eingesetzten Ammoniakmenge und den vorhandenen Stickoxidemissionen ergibt. Dieses Dosierverhältnis α_{Red} nach Gleichung 5.31 gibt gleichzeitig den gewünschten Wirkungsgrad bei vollkommener Umsetzung der Stickoxide an.

$$\alpha_{\text{Red}} = \frac{C_{\text{NH}_3 \text{ ein}}}{C_{\text{NO}_x \text{ ein}}} \quad \text{Gleichung 5.31}$$

Die Konvertierung der Stickoxidemissionen findet nach heutigem Stand der Technik nicht vollkommen statt, da Kompromisse hinsichtlich der Eindosierung, der Gleichverteilung sowie Gemischaufbereitung und des Katalysators erforderlich sind. Die Auslegung des Dosierverhältnisses erfolgt aufgrund der Gefahr des Ammoniakdurchbruchs überwiegend unterstöchiometrisch. Die Erhöhung der gespeicherten Ammoniakmasse infolge Reduktionsmittelalterung bleibt dabei unberücksichtigt. Die Auswirkungen dieser Qualitätsverschiebung auf die Ammoniakemissionen werden nachfolgend sowohl direkt am SCR-Katalysator als auch an der Austrittsstelle zur Umgebung bestimmt.

Die Betrachtung der Ammoniakemissionen wird auf die zweite Phase des Testzyklus beschränkt, da die Reduktionsmitteldosierung erst bei etwa 810 Sekunden erfolgt. Ammoniak konnte weder in den motorischen Rohemissionen noch vor dem SCR-Katalysator nachgewiesen werden. Daher werden in der folgenden Abbildung 5.32 die Ammoniakemissionen der Messstelle nach dem SCR-Katalysator dargestellt. Die Anzahl der Messungen bleibt unverändert.

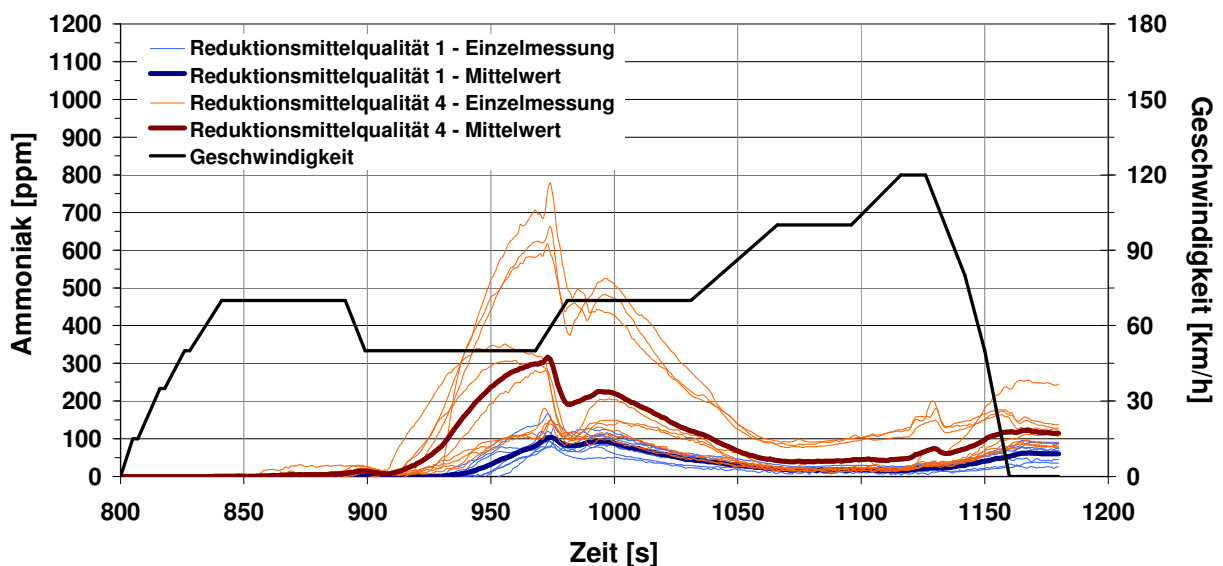


Abbildung 5.32: Ammoniakemissionen nach SCR-Katalysator in der zweiten Phase des NEFZ mit n=6 Messungen Referenzqualität 1 und n=9 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM

Das Verhalten der Ammoniakemissionen mit Reduktionsmittelqualität 1 wird in der Abbildung 5.32 durch die blauen Kurven gekennzeichnet. Die Reduktionsmitteldosierung wird etwa bei 910 Sekunden beendet, da der Sollfüllstand der gespeicherten Ammoniakmasse erreicht ist. Mit einer Verzögerung von etwa 20–30 Sekunden lässt sich Ammoniak nach SCR-Katalysator nachweisen und erreicht mit einer Konzentration von 100 ppm bei 975 Sekunden den mittleren Maximalwert. Die anschließende Senke wird von einem zweiten Anstieg gefolgt, welcher sich durch die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit ergibt. Die Raumgeschwindigkeit RG nach Gleichung 5.32 ist ein Maß für die Katalysatorbelastung und wird über das Verhältnis von Abgasvolumenstrom zu Katalysatorvolumen definiert. Der Ammoniakdurchbruch im SCR-Katalysator kann sich entweder durch eine zu kurze Adsorptionszeit bei hohen Raumgeschwindigkeiten oder durch Erreichen der Beladungsgrenze einstellen. Die Ammoniakemissionen reduzieren sich bei etwa 1100 Sekunden auf ein Minimum von 20 ppm, steigen allerdings ab 1150 Sekunden auf ein Niveau von 60 ppm an. Dieser Anstieg liegt in dem Desorptionsverhalten bei Lastabfall vom Hochlastbetrieb auf den Leerlaufbetrieb begründet.

$$RG = \frac{\dot{V}_{\text{Abgas}}}{V_{\text{Katalysator}}} \quad [1/h] \quad \text{Gleichung 5.32}$$

Die Messungen mit gealterter Reduktionsmittelqualität 4 werden durch die rotfarbenen Kurven in der Abbildung 5.32 dargestellt. Der Vergleich der Mittelwertdarstellung beider Reduktionsmittelqualitäten zeigt deutlich höhere Ammoniakemissionen auf. Während die Einzelmessungen der Reduktionsmittelqualität 1 relativ gleichmäßig verlaufen, zeigen die Einzelmessungen der Reduktionsmittelqualität 4 große Abweichungen auf. Dieses Phänomen wird im weiteren Verlauf gesondert untersucht. Besonders auffällig erscheint im Mittelwertvergleich der frühere Durchbruch des Ammoniaks, der sich bei etwa 920 Sekunden nahezu direkt nach Dosierende einstellt. Weiterhin werden Ausschläge bei etwa 1125 Sekunden sichtbar, die mit den Nacheinspritzungen zur Füllstandskorrektur korrelieren. Die mittleren Kurven der Reduktionsmittelqualitäten verlaufen auf einem unterschiedlichen Niveau prinzipiell ähnlich. Das Endniveau mit 115 ppm ist vergleichsweise fast doppelt so hoch. Die größere gespeicherte Ammoniakmasse ist für dieses Verhalten verantwortlich, da die Beladungsgrenze des SCR-Katalysators schneller erreicht wird und die Beladungsfüllung durch das Überangebot homogener ist. Daraus resultieren die insgesamt höheren Ammoniakemissionen und der frühere Durchbruch. Der höhere reale Füllgrad führt bei weiteren Reduktionsmitteldosierungen zu einer geringeren Adsorption und folglich zum Ammoniakdurchbruch. Das höhere Endniveau ist wiederum durch die höhere reale Beladung bedingt.

Die hohen Schwankungen der Ammoniakemissionen nach Abbildung 5.32 bei gealterter Reduktionsmittelqualität sind unerwartet aufgetreten. Die Randbedingungen zur Reduk-

tionsmitteldosierung hinsichtlich Menge und Dosierbeginn zeigen ebenso keine Abweichungen auf wie die motorischen Kenndaten und die Abgastemperaturverläufe. Weiterhin treten die Schwankungen in unregelmäßiger Reihenfolge auf. Die hohen Werte werden auch bei Messungen auf einem anderen Fahrzeugprüfstand wieder gefunden, so dass ein sporadischer Fehler in der Messtechnik ausgeschlossen wird. Zum Vergleich ist das Fahrzeug nach den Messungen mit gealterter Qualität erneut mit frischer Qualität vermessen worden. Die bereits ermittelten Ergebnisse hinsichtlich des Ammoniakdurchbruchs werden bestätigt. Abweichungen werden dabei nicht festgestellt, daher wird ein Fehler resultierend aus veränderten Komponenten des SCR-Systems ausgeschlossen. Eine mögliche Erklärung liegt in einer außerordentlich inhomogenen Verteilung der gemessenen Ammoniakemissionen nach SCR-Katalysator, so dass die Teilstromentnahme direkt nach SCR-Katalysator nicht repräsentativ ist. Die Voraussetzung für ein solches Verhalten kann in einer Strähnigkeit des Katalysators oder in einer schlechten Gleichverteilung des Reduktionsmittels vor SCR-Katalysator begründet sein. Zur weiteren Untersuchung dieses Phänomens werden so genannte Gleichverteilungsmessungen durchgeführt, die einen Aufschluss über die Qualität der Reduktionsmittelverteilung geben.

Die Untersuchung wird unter stationären Bedingungen am Motorenprüfstand durchgeführt. Der verwendete Prüfstandsmotor und die Abgasnachbehandlung entsprechen den Aggregaten und Bauteilen aus dem Versuchsfahrzeug. Das Untersuchungsziel liegt in der Ermittlung der Ammoniakverteilung, die direkt nach dem SCR-Katalysator über dem Katalysatorquerschnitt vorliegt. Zur Messung der Ammoniakkonzentrationen wird in diesem Versuch die Diodenlaser-Spektroskopie (DioLa) eingesetzt, welche die Absorption der Moleküle im infraroten Spektralbereich nutzt [Frischmuth 2002]. Das verwendete Diodenlaserspektrometer verfügt über vier Abgasentnahmestellen, die eine gleichzeitige Entnahme und Bestimmung der Ammoniakkonzentration erlauben. Zur flächendeckenden Konzentrationsermittlung wird nach Abbildung 5.33 eine Vorrichtung zum Verdrehen der Abgasentnahmestellen verwendet [Sarow 2007].

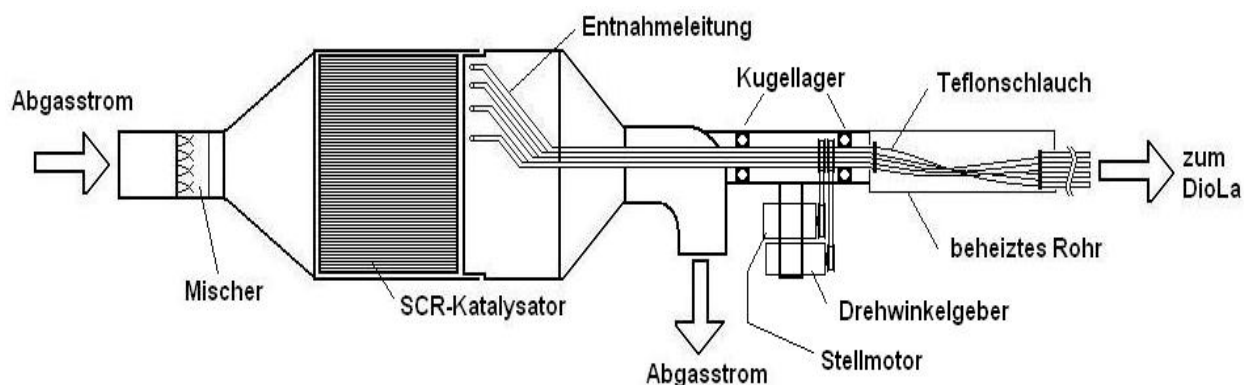


Abbildung 5.33: Schematische Darstellung der Abgasentnahmevorrichtung zur Ermittlung der Ammoniakkonzentration über dem Querschnitt nach SCR-Katalysator mittels Diodenlaser-Spektroskopie [Sarow 2007]

Die Entnahmeleitungen aus Edelstahl sind direkt hinter dem Monolithen des SCR-Katalysators positioniert und werden mittig in einer gelagerten Welle zusammengefasst. Die Welle wird von einem Stellmotor samt Drehwinkelgeber über einen Zahnriemen angetrieben. Die Ansteuerung des Stellmotors wird über eine Prüfstandssoftware realisiert. Die Auflösung des Drehwinkelgebers erlaubt einen Schrittwinkel von $0,01^\circ$. Zum Ausgleich der Drehbewegung werden flexible Teflonschläuche verwendet, die von einem beheizten Rohr umgeben sind und weiterführend mit den beheizten Abgasleitungen des Diodenlaser-Spektrometers verbunden sind. Zur Vermeidung von Abgaskondensationsvorgängen werden alle abgasführenden Leitungen auf 180°C beheizt. Die Aufteilung der Katalysatorfläche kann frei gewählt werden, steht aber in Abhängigkeit zum Messaufwand. In diesem Versuch wird an 32 Positionen gemessen, was einem Schrittwinkel von $11,25^\circ$ entspricht [Sarow 2007].

Die Untersuchung zum Einfluss gealterter Reduktionsmittelqualität auf die Ammoniakverteilung nach Katalysator wird in drei Betriebspunkten nach Tabelle 5.6 mit näherungsweise gleichem Abgasmassenstrom bei unterschiedlicher Katalysatortemperatur durchgeführt.

Tabelle 5.6: Daten der motorischen Betriebspunkte zur Gleichverteilungsmessung

Stationärer Betriebspunkt	Drehzahl	Drehmoment	Stickoxidkonzentration vor SCR-Katalysator	Mittlere SCR-Katalysatortemperatur	Abgasmassenstrom
	[1/min]	[Nm]	[ppm]	[$^\circ\text{C}$]	[kg/h]
1	3500	0	81	150	202
2	3500	15	95	200	210
3	3500	65	223	300	235

Die Reduktionsmitteldosierung erfolgt in den stationären Punkten mit einem Dosierverhältnis von $\alpha_{\text{Red}}=1$. Aus dem berechneten Stickoxidmassenstrom vor SCR-Katalysator lässt sich der notwendige Reduktionsmittelmassenstrom berechnen, welcher mittels der Dosierventilkennlinie zu einem Öffnungsverhältnis des Dosierventils führt. Die Berechnungsgrundlagen dazu werden in der Anlage 10 erläutert. Die vollkommene Umsetzung der Stickoxidemissionen wird hierbei aufgrund nicht idealer Randbedingungen der Dosierung und des NO/NO_2 -Verhältnisses nicht erreicht, so dass sich nach vollständiger Ammoniakbeladung des Katalysators eine konstante Ammoniakkonzentration nach Katalysator einstellt. Wenn der Ammoniakdurchbruch einen konstanten Wert erreicht hat, startet die Messung und die Abrasterung des Katalysators erfolgt automatisiert. Die Messungen werden jeweils für die nicht gealterte Reduktionsmittelqualität 1 und die gealterte Reduktionsmittelqualität 3 durchgeführt. Die Reduktionsmittelqualität 3 besteht aus 35,3 % Harnstoff, 2,71 % Ammoniak und 0,37 % Biuret. Diese Zusammensetzung führt analog zu den Berechnungen nach Kapitel 5.3.1 zu einer Erhöhung der gespeicherten Ammoniakmasse um 24 %.

Die Untersuchungsergebnisse werden in der folgenden Abbildung 5.34 als Ammoniakkonzentrationsverteilung über dem Querschnitt des SCR-Katalysators dargestellt.

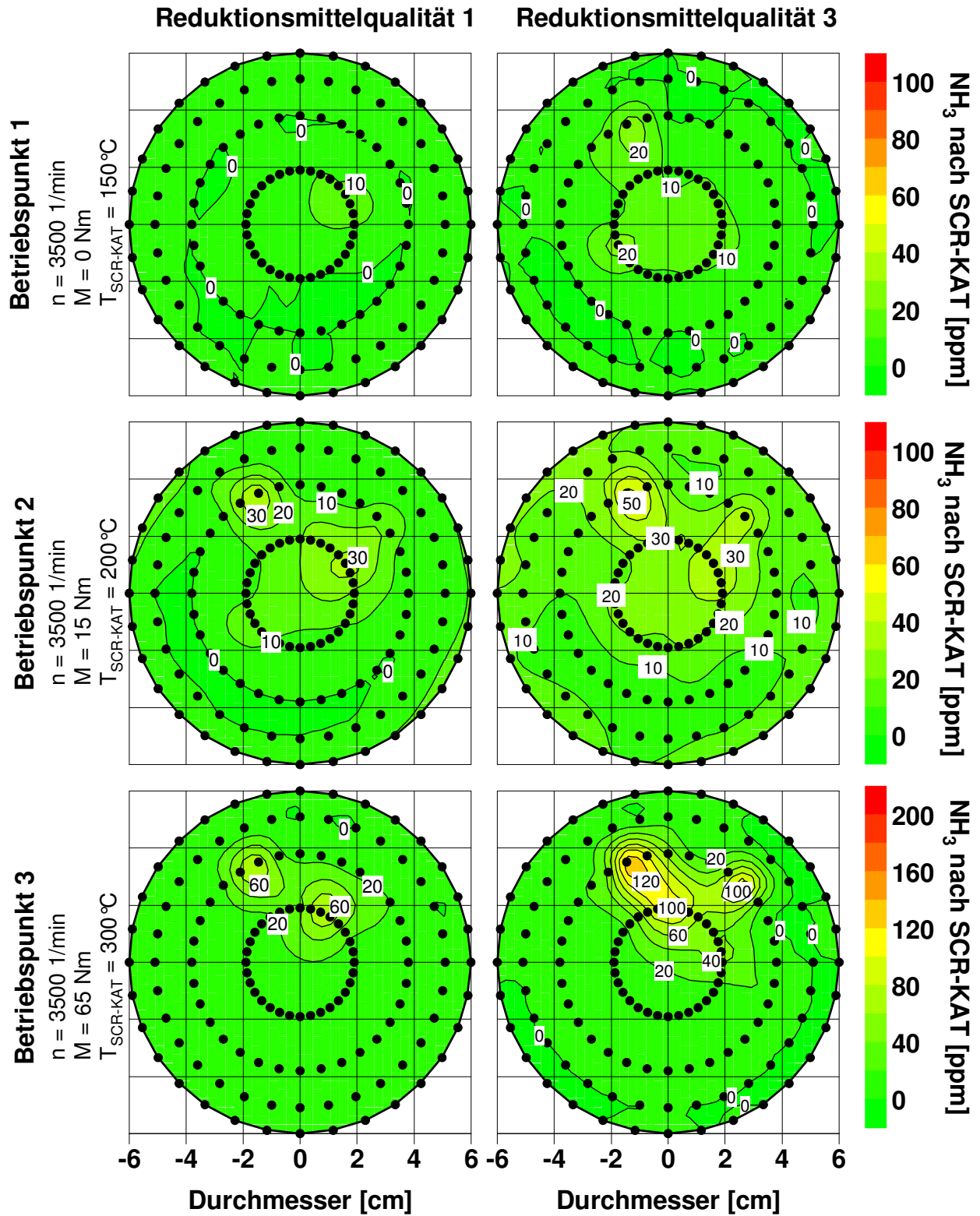


Abbildung 5.34: Ammoniakkonzentrationsverteilung nach dem SCR-Katalysator über dem Katalysatorquerschnitt – Messung in den Stationärpunkten 1–3 mit der Reduktionsmittelqualität 1 und 3 – Messtechnik Diodenlaser-Spektrometer

Die Messungen mit der Reduktionsmittelqualität 1 zeigen Unregelmäßigkeiten in der Ammoniakgleichverteilung auf. Dieses wird insbesondere in den Betriebspunkten 2 und 3 an den lokalen Fettzonen deutlich, die mit den Dosierstrahlen zu korrelieren scheinen. Im Vergleich zu den Messungen mit der gealterten Reduktionsmittelqualität 3 werden höhere Ammoniakemissionen deutlich. Dieses Verhalten ist in allen drei Betriebspunkten sichtbar und führt zur Erhöhung der Ammoniakgesamtmasse, was die Ergebnisse aus den Fahrzeugmessungen grundsätzlich bestätigt. Diese Erhöhung wird allerdings fast ausschließlich durch die größeren lokalen Fettzonen hervorgerufen. Bei einer ungleichen Verteilung des Reduktionsmittels vor dem Katalysator entstehen lokale Bereiche mit höheren Reduktionsmittelkonzentrationen. Diese führen zu einer Überdosierung einzelner Kanäle bei gleichzeitiger Unterversorgung anderer Katalysatorbereiche. Aus der Überdosierung resultiert der Ammoniakdurchbruch, während die Magerdosierung den Wirkungsgrad mindert. Ebenso kann eine stark ungleiche Verteilung von Strömungsgeschwindigkeiten zu einer Strähnigkeit des Katalysators führen. Die Strömungsführung sollte trotz des Mischerelements bedingt durch die S-Schlag-Anordnung nach Abbildung 5.26 auf dem linken unteren Abschnitt des Querschnittskreises nach Abbildung 5.34 höhere Strömungsgeschwindigkeiten aufweisen. Dieses führt in der Theorie durch Katalysatorsträhnigkeit zu Ammoniakdurchbrüchen, kann aber nach Abbildung 5.34 nicht festgestellt werden. Daher wird die Hauptursache der lokalen Ammoniakdurchbrüche in der inhomogenen Verteilung des Reduktionsmittels vermutet.

Die Gleichverteilungsuntersuchungen haben unabhängig der Reduktionsmittelqualität aufgezeigt, dass die Verteilung des Ammoniaks nach SCR-Katalysator bei dieser Anlage sehr inhomogen erfolgt. Untersuchungen nach Sarow (2007) zeigen Potenziale bei der Ausgestaltung des Mischerelements und der Spraycharakteristik auf. Weiterführende nicht veröffentlichte Untersuchungen bestätigen diese Erkenntnisse und zeigen auf, dass mittels Optimierung der Spray-Mischer-Interaktion eine sehr gute Gleichverteilung vor dem SCR-Katalysator erreicht werden kann. Diese Modifikationen werden in Kapitel 5.4.3 hinsichtlich des Reduktionsmitteleinflusses untersucht.

Ein Einsatz von gealterter Reduktionsmittelqualität mit erhöhter gespeicherter Ammoniakmasse nimmt auf die grundsätzlich vorhandene Gleichverteilung des Fluids vor dem SCR-Katalysator nur einen geringen Einfluss, erhöht allerdings die lokalen Ammoniakemissionen oder führt infolge Überdosierung zu neuen Ammoniakdurchbrüchen einzelner Katalysatorkanäle. Insgesamt liegt nach Katalysator eine stark strähnige und damit ungleiche Verteilung der Ammoniakemissionen vor. Daher erscheint die Abgasentnahme nach SCR-Katalysator insbesondere bei Verwendung der Reduktionsmittelqualität 4 hinsichtlich der Repräsentativität unsicher zu sein. Die starken Schwankungen der Ammoniakemissionen nach Abbildung 5.32 liegen vermutlich in der inhomogenen Ammoniakverteilung nach Katalysator begründet. Daher sollen die Ammoniakemissionen am Umgebungsaustritt betrachtet werden.

Die Ammoniakemissionen werden nachfolgend über die Messstelle am Endrohr bestimmt, welche den Austritt in die Umwelt darstellt. In der Abbildung 5.35 werden die Ammoniakemissionen aus jeweils vier Messungen direkt und kumulativ aufgezeigt.

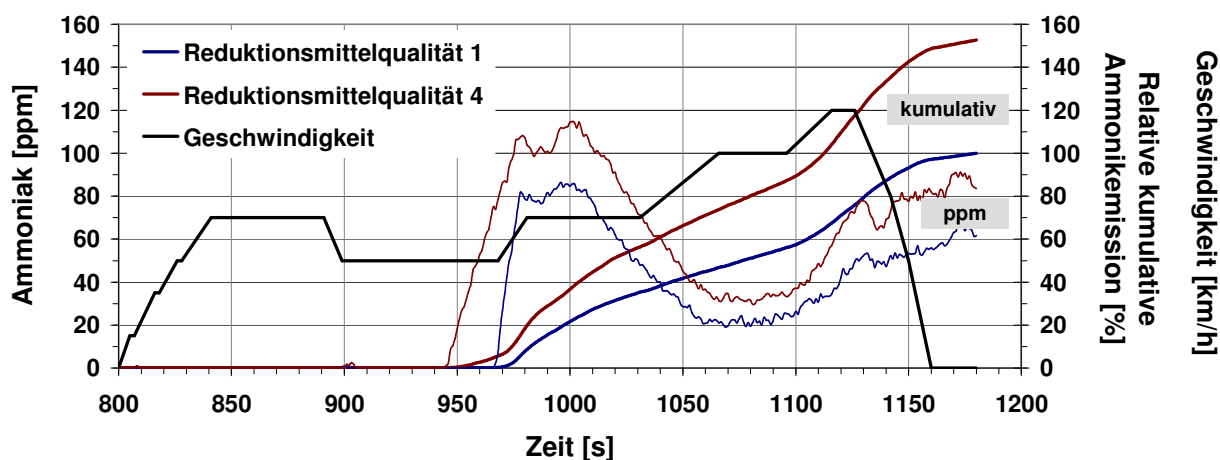


Abbildung 5.35: Mittlere Ammoniakemission am Austritt zur Umwelt in der zweiten Phase des NEFZ mit $n=4$ Messungen Referenzqualität 1 und $n=4$ Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM

Aus dem Onlineverlauf wird erneut deutlich, dass der Ammoniakdurchbruch bei gealterter Reduktionsmittelqualität 4 früher erfolgt und insgesamt höhere Werte aufweist, was sich mit den bisherigen Ergebnissen deckt. Der mittlere Verlauf der Reduktionsmittelqualität 4 liegt auf einem 20 ppm höherem Niveau. Daraus ergibt sich für den Zeitraum von 980 bis 1180 Sekunden eine mittlere Erhöhung der gemessenen Ammoniakemissionen um etwa 45 %. Bei der Messung am Endrohr ist aufgrund der langen Führung und des Endschalldämpfers von einer homogenen Gasverteilung auszugehen, so dass die vorausgehende Strähigkeit des SCR-Katalysators kompensiert wird. Die kumulative Darstellung der Ammoniakemissionen zeigt den erhöhten Gesamtwert auf, der bei gealterter Qualität um 52 % höher liegt als bei der Reduktionsmittelqualität 1.

Die Auslegung von SCR-Katalysatorsystemen erfolgt auf Basis eines Reduktionsmittels mit 32,5 % Harnstoffgehalt und entsprechender Ammoniakmasse. Die Untersuchungen zeigen allerdings, dass zur sicheren Vermeidung von Ammoniakemissionen nach Katalysator die gealterte Reduktionsmittellösung als Basis fungieren muss. Zur Kompensation von erhöhten Ammoniakmassen ergeben sich folgende Möglichkeiten.

- Einsatz eines Ammoniaksperrkatalysators zur Oxidation des Ammoniaks
- Vergrößerung der Ammoniakspeicherfähigkeit als Pufferfunktion
- Anpassung der Dosierstrategie in Abhängigkeit der Alterung

Ammoniaksperrkatalysatoren sollen nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Die Volumenerhöhung von SCR-Katalysatoren führt zu einer erhöhten Ammoniakspeicherfähigkeit und soll an einem modifizierten SCR-System nachfolgend untersucht werden. Die Möglichkeit zur Anpassung der Dosierstrategie wird in Kapitel 5.4.4 untersucht.

5.4.3 Untersuchung am modifizierten System mit Katalysatorteilung

Das Emissionsverhalten unter Verwendung von gealterter Reduktionsmittelqualität 4 wird in diesem Kapitel an einem modifizierten SCR-System mit Volumenerhöhung und Aufteilung des Katalysators untersucht. Die Validität der Untersuchungsergebnisse aus Kapitel 5.4.2 wird an dieser Abgasanlage überprüft. Das Verhalten der Ammoniakemissionen nimmt aufgrund der erhöhten Speicherfähigkeit einen besonderen Stellenwert ein. Außerdem wird das Emissionsverhalten unter veränderten Betriebsbedingungen und unter Teilbeladung des Katalysators mit Ammoniak betrachtet.

Die Abgasanlage nach Abbildung 5.36 besteht aus zwei in Reihe angeordneten SCR-Katalysatoren, die durch die Einzelvolumina $1,25 \text{ dm}^3$ und $2,5 \text{ dm}^3$ zu einer Erhöhung des Gesamtvolumens und damit der Ammoniak-speicherfähigkeit um 50 % führen. Die Katalysatoren bestehen aus Cordierit-Trägermaterial mit Kupfer-Zeolithbeschichtung als katalytisch aktive Oberfläche zur Harnstoffhydrolyse und Stickoxidreduktion.

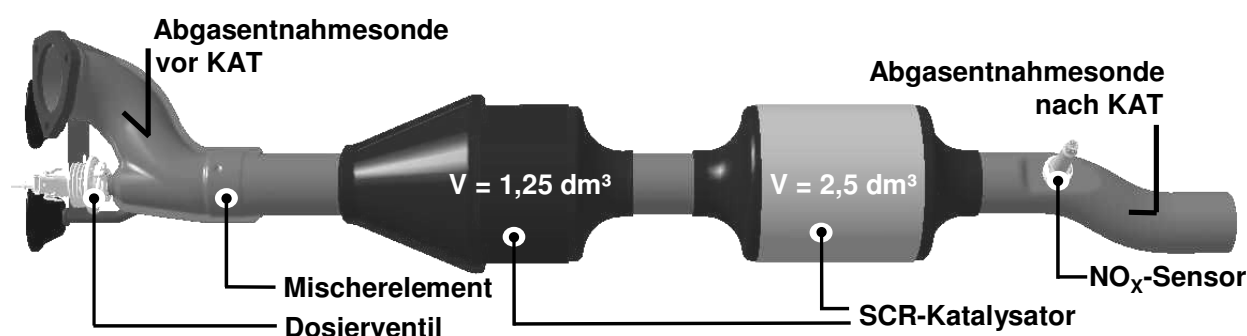


Abbildung 5.36: Modifizierte SCR-Abgasanlage mit Katalysatorteilung in Reihen-anordnung – Katalysator-gesamtvolumen von $V=3,75 \text{ dm}^3$ und Position der Abgasentnahmesonden zur SESAM-Analyse

Die vordere Anordnung des kleineren Katalysators hat den Vorteil, dass dieser aufgrund geringerer thermischer Masse früher die Anspringtemperatur (Light-off) erreicht. Gleichzeitig führt die Aufteilung durch Einschnürung und nachfolgender Aufweitung der Abgasströmung im Verbindungsrohr zu einer optimierten Ammoniakgleichverteilung im zweiten SCR-Katalysator. Die Optimierung der Spray-Mischer-Interaktion durch Verengung des Spraykegels und Erhöhung der Prallfläche des Mischer-elements führt nach Auftreffen des Spraykegels zu einer Zerkleinerung der Tröpfchen und anschließender Überführung in die Gasphase. Die Kombination aus verbesserter Gemischaufbereitung und dem Strömungsverhalten zwischen den Katalysatoren führt zu einer sehr guten Gleichverteilung, wie exemplarisch in der Abbildung 5.37 im Vergleich zur Abgasanlage mit Basisauslegung dargestellt wird. Diese Optimierungen, wie beispielsweise eine Vergrößerung der Mischerprallfläche, stehen im Zielkonflikt mit der Erhöhung des Abgas-gegendrucks und müssen daher individuell für jede Abgasanlage ausgelegt werden.

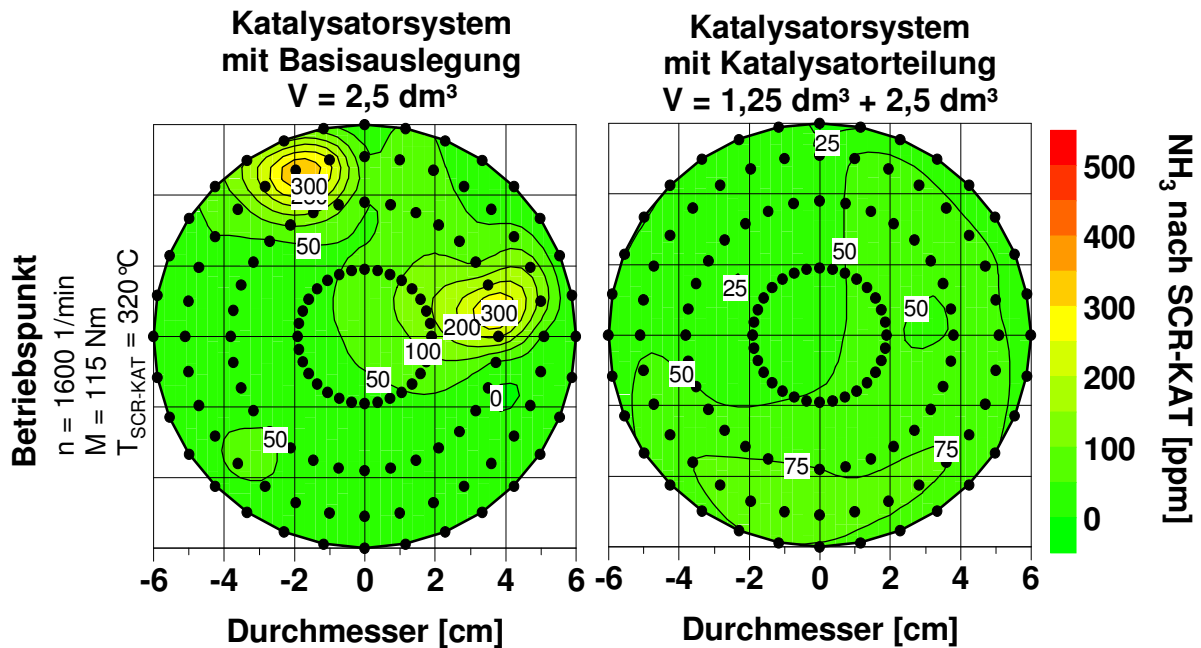


Abbildung 5.37: Ammoniakkonzentrationsverteilung nach dem SCR-Katalysator über dem Katalysatorquerschnitt – Vergleich zwischen Abgasanlage mit einem Katalysator und der geteilten Katalysatoranordnung – Messtechnik Diodenlaser-Spektrometer

Die Untersuchungen werden mit einem Fahrzeug der Großraumklasse (Volkswagen Sharan) durchgeführt. Dieses Versuchsfahrzeug wird mit baugleicher Motorisierung sowie vorderer Abgasanlage (DOC + DPF) wie das Versuchsfahrzeug aus Kapitel 2.6. ausgeführt und mit der SCR-Abgasanlage nach Abbildung 5.36 ausgestattet. Das Reduktionsmittel tanksystem verfügt über die gleichen Baugruppen, weicht aber in der geometrischen Anordnung und Ausgestaltung ab, was für die Emissionsmessungen nicht relevant ist. Der Hardware- und Softwarestand erfüllt den Entwicklungsstand Mai 2008 und wird für die Dauer des gesamten Versuchablaufs nicht verändert oder modifiziert. Die Randbedingungen, wie in Kapitel 5.4.2 beschrieben, zur Fahrzeugkonditionierung und -regeneration, zum Messaufbau und -aufzeichnung sowie zum Versuchsaufbau bleiben gleich. Die stark gealterte Reduktionsmittelqualität 4 sowie die Referenzqualität 1 entsprechen ebenfalls denen aus Kapitel 5.4.2. Das Thermomanagement dieses modifizierten Entwicklungsstandes ist optimiert und führt zu Veränderungen in der Versuchsmethodik.

Die Versuchsmethodik wird um die manuelle Aktivierung der Reduktionsmitteldosierung erweitert. Das optimierte Thermomanagement führt infolge des erhöhten Energieeintrags zu einem schnelleren Erreichen der Anspringtemperatur des SCR-Katalysators. Die Schwellen zur Dosierfreigabe werden damit je nach Fahrereinfluss zwischen 500 bis 600 Sekunden erreicht. Die Reduktionsmitteldosierung erfolgt nur unter Last, so dass in den Leerlaufphasen des Fahrzyklus nicht eindosiert wird. Die Gleichhaltung von Randbedingungen wird dadurch erschwert, da die Beladung des SCR-Katalysators mit Ammoniak sich über einen verschiedenen langen Zeitraum erstreckt. Folglich ergeben sich

Unterschiede im Wirkungsgrad und eine Vergleichbarkeit von Messungen ist nicht gegeben. Die Dosierung wird daher manuell nach 490 Sekunden aktiviert. Der Katalysator verfügt dabei über Temperaturen von etwa 145 bis 150 °C. Zur manuellen Aktivierung ist die Dosierbereitschaft der Steuersoftware notwendig, daher werden die Schwellen zur Temperaturfreigabe gezielt herabgesetzt. Die Eindosierung des Reduktionsmittels startet mit Beginn der folgenden Anfahrrampe, so dass der Befüllvorgang des Katalysators gleich bleibend ist. Die Befüllung wird in den Leerlaufphasen unterbrochen und ist etwa bei 750 Sekunden vollständig abgeschlossen. Der Füllstandssollwert nimmt aufgrund der temperaturabhängigen Speicherfähigkeit des Katalysators ab. Dieser wird vom Istwert nicht mehr unterschritten, so dass in der zweiten Phase des Fahrzyklus eine Eindosierung nicht erforderlich ist.

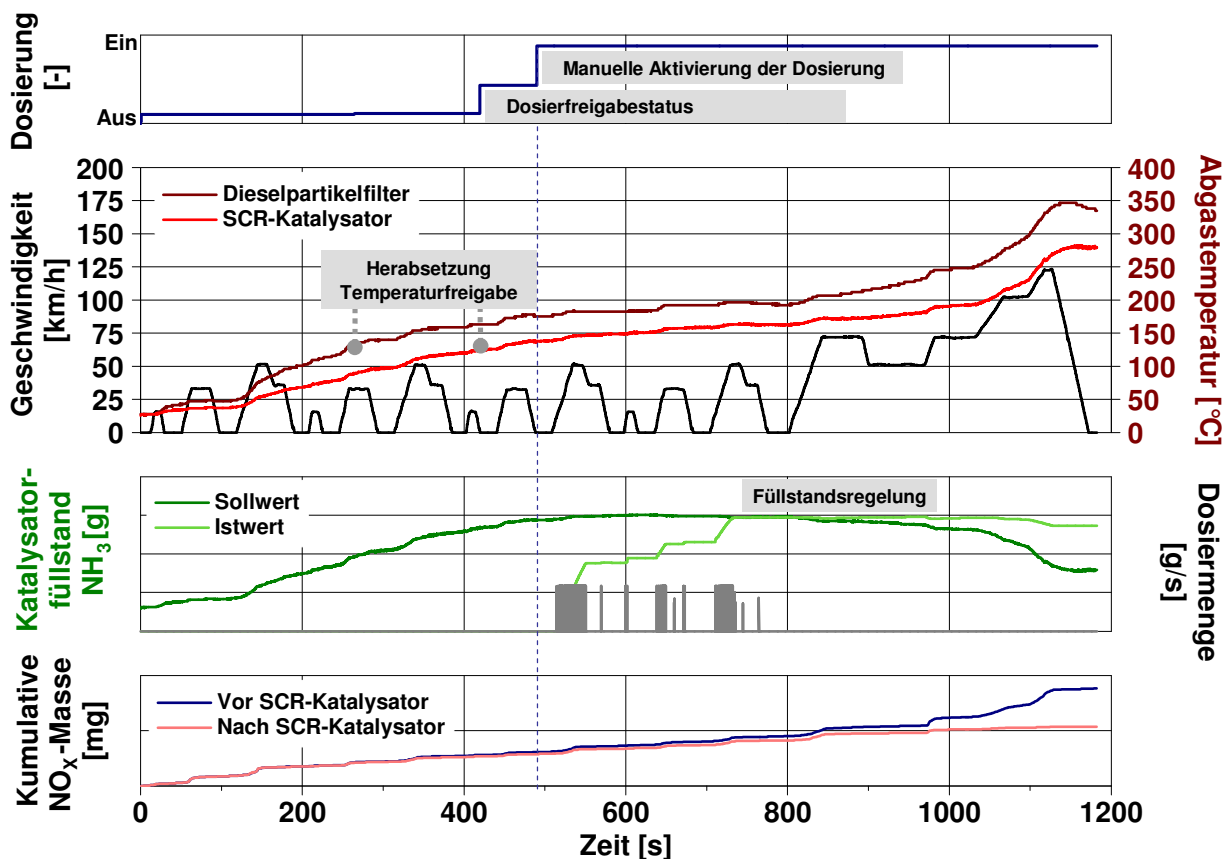


Abbildung 5.38: Relevante Kenngrößen zur Reduktionsmitteldosierung über der Versuchszeit im NEFZ – Manuelle Aktivierung der Dosierung bei 490 Sekunden – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand

Der Datenstand des Motorsteuergeräts ist optimiert, so dass im Vergleich zu den Untersuchungen aus Kapitel 5.4.2 geringere Motorrohmissionen erreicht werden. Ein Vergleich der Emissionsbestandteile beider Systeme ist aufgrund der Unterschiede in der Fahrzeuggewichtsklasse nicht zulässig und soll auch nicht Gegenstand dieser Untersuchung sein. Die Einflussnahme der Reduktionsmittelalterung auf das Emissionsverhalten beider Systeme ist allerdings vergleichbar und wird nachfolgend untersucht.

5.4.3.1 Validierung des Emissionsverhaltens

Die Partikelemissionen sind aufgrund der Filtrierung des motornah angeordneten Dieselpartikelfilters so gering, dass eine weitere Analyse nicht möglich ist. Die Emissionen des Kohlenmonoxids und der Kohlenwasserstoffe zeigen kein unterschiedliches Verhalten bei verschiedenen Reduktionsmittelqualitäten auf. Diese Ergebnisse stimmen erwartungsgemäß mit denen aus Kapitel 5.4.2.1 überein.

Das Verhalten der Stickoxidemissionen wird mittels SESAM-Messtechnik betrachtet. Die Emissionen werden dazu vor und nach dem SCR-Katalysator entnommen und analysiert, so dass die Stickoxidreduktion ermittelt werden kann. Der kumulative Verlauf der mittleren Stickoxidemissionen aus jeweils neun Messungen wird in folgender Abbildung 5.39 relativ dargestellt.

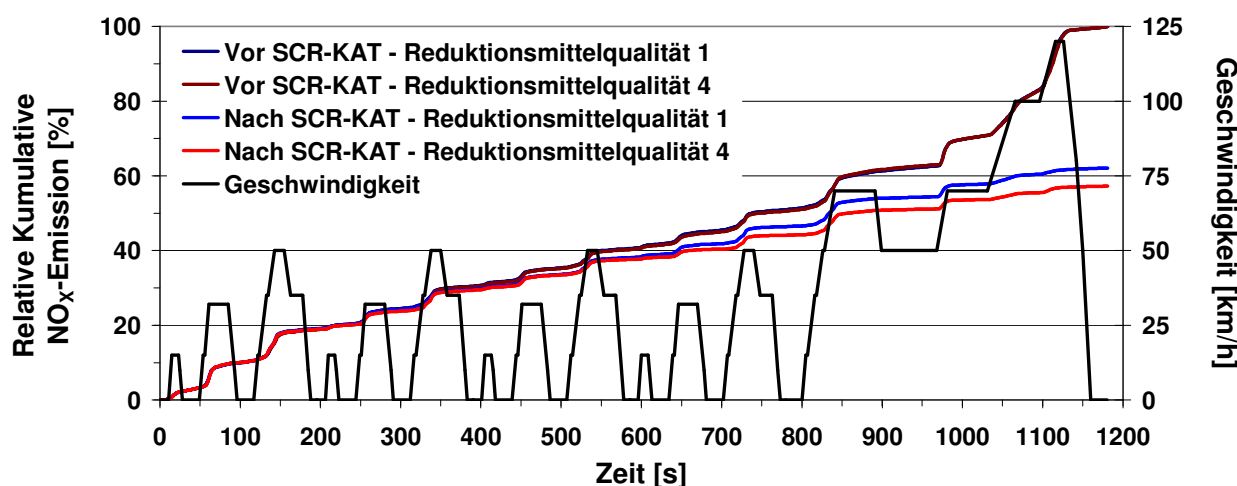


Abbildung 5.39: Mittlere Stickoxidemissionen über der Zeit im NEFZ aus n=9 Messungen Referenzqualität 1 und n=9 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Abgasteilstromentnahme vor und nach SCR-Katalysator – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM

Die Reduktionsmitteldosierung wird nach 490 Sekunden manuell freigegeben und startet mit Beginn der Fahrrampe nach 510 Sekunden. Die Stickoxidreduktion tritt direkt ein und wird durch den unterschiedlichen Kurvenverlauf der Emissionen vor und nach Katalysator bereits bei 550 Sekunden erkennbar. Der Einfluss der gealterten Reduktionsmittelqualität 4 wird etwa nach 650 Sekunden deutlich, wo sich die Kurvenverläufe voneinander trennen. Die Betrachtung der Differenz zwischen beiden Kurven zeigt, dass der Reduktionsvorteil der gealterten Lösung aus der Beladungsphase des Katalysators bis etwa 750 Sekunden und aus den Beschleunigungsphasen mit hohen Stickoxidanteilen bei 800 Sekunden und 1000 Sekunden generiert wird. Die höhere Stickoxidreduktion unter Verwendung gealterter Lösung wird durch den gesamten Kurvenverlauf bei näherungsweise gleichen Rohemissionen qualitativ sichtbar und stimmt mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.4.2.2 überein. Die genaue quantitative Berechnung des Reduktionsmitteleinflusses auf die Stickoxidkonvertierung wird nachfolgend betrachtet.

Der Reduktionsmitteleinfluss lässt sich über die nach Kapitel 5.4.2.2 ermittelten Konvertierungsdaten beschreiben. Im Vergleich zu dem untersuchten Basissystem in Kapitel 5.4.2 wird ein besserer Wirkungsgrad erzielt, der durch die optimierte Gemischaufbereitung des Reduktionsmittelsprays und dem früheren Dosierbeginn erklärt werden kann. Die gealterte Reduktionsmittelqualität 4 bewirkt durch die höhere gespeicherte Ammoniakmasse eine direkte Anhebung der Konvertierung um 5,1 % in der ersten Phase und 7,7 % in der zweiten Phase. Die Differenz der Konvertierungsrate für den gesamten Fahrzyklus beträgt in diesem bestimmten System 7,6 %.

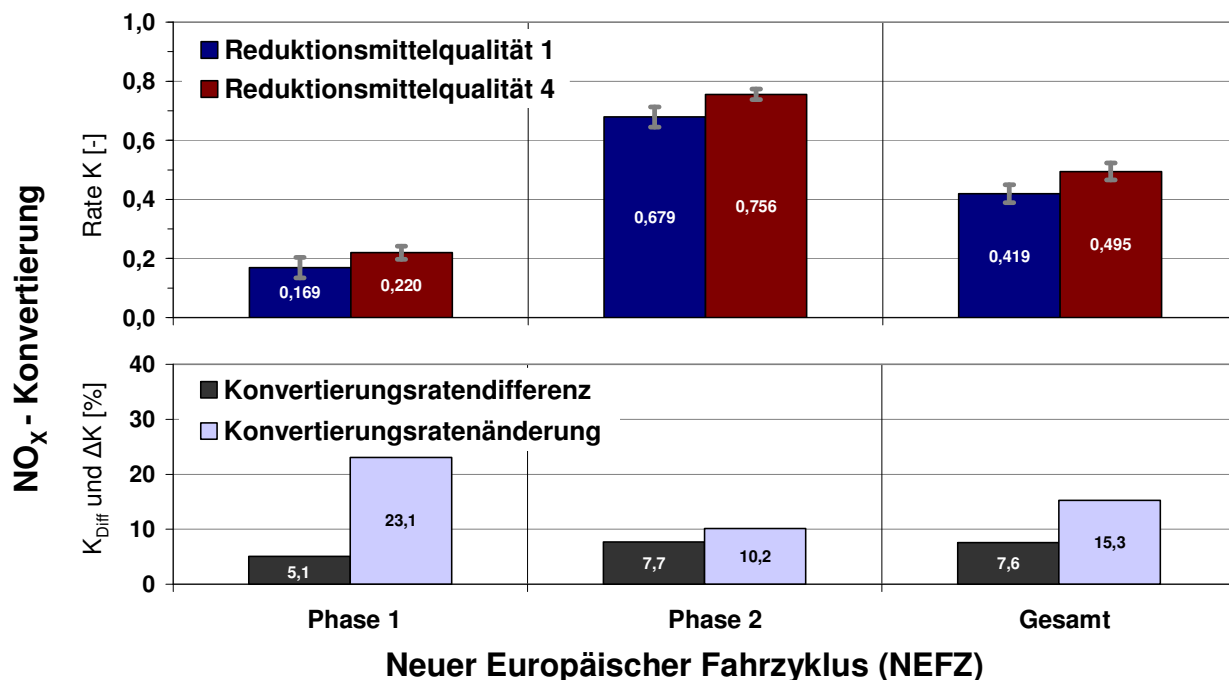


Abbildung 5.40: Ermittelte Daten zur mittleren NO_x-Konvertierung aus n=9 Messungen Referenzqualität 1 und n=9 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Aufteilung der Gesamtsumme in die gewichteten Anteile Stadt (Phase 1) und Außerorts (Phase 2) – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM

Die hohe Änderung der Konvertierungsrate von 23,1 % in der ersten Phase ist auffällig, deckt sich aber mit den Erkenntnissen aus dem qualitativen Verlauf nach Abbildung 5.39. Die Vorteile hinsichtlich der Konvertierungsrate bei gealterter Reduktionsmittellösung werden zu einem großen Teil in der Beladungsphase bei niedrigeren Abgastemperaturen generiert. Dieser Effekt zeigt sich auch in den Untersuchungen nach Kapitel 5.4.2.2, da der Konvertierungsvorteil sich ebenfalls zu einem großen Teil aus der Beladungsphase zu Beginn des zweiten Teils ergibt. Die Kombination mit höheren Stickoxidemissionen während der Beschleunigungsphase verstärkt den Effekt in Kapitel 5.4.2.2 vermutlich, da die Untersuchungsergebnisse an dem modifizierten System aufzeigen, dass eine erhöhte Ammoniakmasse des Reduktionsmittels die Stickoxidmaxima in den Beschleunigungsphasen besser kompensieren kann.

Auf Basis der Ergebnisse aus Kapitel 5.4.2.2 und Kapitel 5.4.3.1 wird der Konvertierungsvorteil durch zwei Effekte verursacht.

- Während der Beladungsphase des SCR-Katalysators wird mehr Ammoniak in kürzerer Zeit zur Verfügung gestellt. Dieser Effekt resultiert aus der veränderten Reduktionsmittelzusammensetzung, da sowohl Ammoniak in gelöster Form direkt vorhanden ist als auch der Harnstoffanteil als Reduktionsmittelträger erhöht ist. Der Wasseranteil ist insgesamt geringer, so dass bei den niedrigen Katalysatortemperaturen von 150 °C bis 200 °C während der Beladungsphase mehr thermische Energie zur Harnstoffzerersetzung verwendet wird. Daraus ergibt sich ebenfalls ein kürzerer Zeitraum zur Ammoniakbereitstellung.
- Die erhöhte Ammoniakmasse des gealterten Reduktionsmittels führt zu einer homogeneren Beladung des Katalysators bei gleichzeitig größerer Beladungsdichte. Katalysatorkanäle, die mit der Referenzlösung 1 aufgrund inhomogener Verteilung gering beladen werden, verfügen bei gealterter Qualität über einen höheren Füllgrad. Folglich wird eine bessere und länger andauernde Stickoxidkonvertierung erreicht und hohe, temporär auftretende Stickoxidemissionen können wirkungsvoller reduziert werden.

Diese beiden Effekte sollen mittels Veränderung von Randbedingungen in den Kapiteln 5.4.3.2 und 5.4.3.3 weitergehend untersucht werden. Im Folgenden wird zunächst das Verhalten der Distickstoffmonoxidemissionen und der Ammoniakemissionen an diesem modifizierten System mit erhöhter Speicherfähigkeit betrachtet.

Der Anteil des Distickstoffmonoxids an den Emissionen ist insgesamt sehr niedrig und im Bereich der Nachweisgrenze. Trotzdem wird nach Abbildung 5.41 deutlich, dass N_2O als Nebenprodukt bei der selektiven katalytischen Reduktion geringfügig gebildet wird, da nach Beginn der Eindosierung ein Anstieg der N_2O -Emissionen insbesondere in der zweiten Phase gegenüber den Emissionen vor Katalysator zu verzeichnen ist.

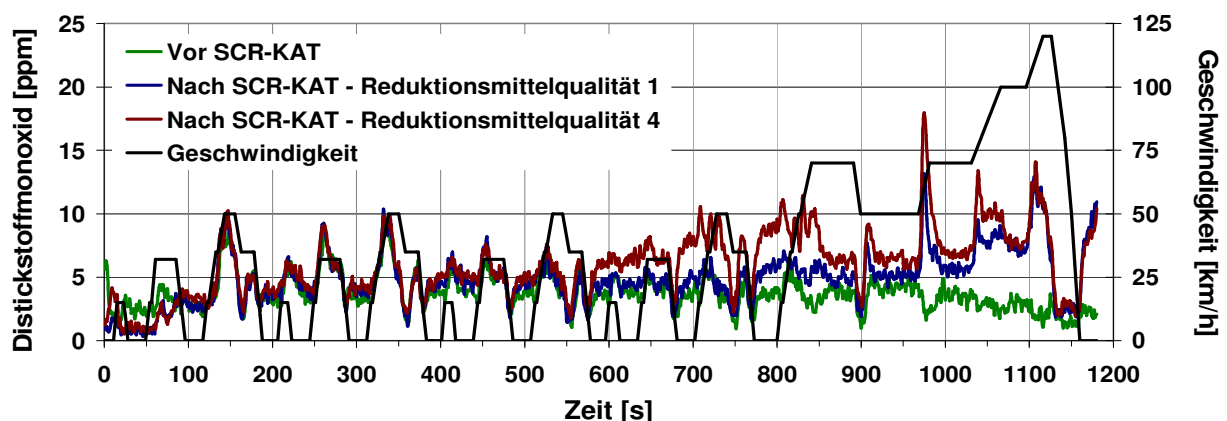


Abbildung 5.41: Mittlere Distickstoffmonoxidemissionen vor und nach SCR-Katalysator im NEFZ aus n=9 Messungen Referenzqualität 1 und n=9 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM

Auffällig zeigen sich die N_2O -Emissionen mit der gealterten Reduktionsmittelqualität 4, die sich nach Dosierbeginn etwa bei 570 Sekunden von den N_2O -Emissionen der Messungen mit der Referenzqualität 1 abheben und erst bei 1100 Sekunden wieder angleichen. Dieser Effekt ist bereits im Ansatz aus den Untersuchungen nach Kapitel 5.4.2.3 bekannt und zeigt auf, dass der Ammoniaküberschuss durch das gealterte Reduktionsmittel zur unerwünschten Bildung von Distickstoffmonoxid führt. Untersuchungen von Madia et al. (2002) zeigen eine höhere Bildung von N_2O bei Stickoxidverhältnissen von $\text{NO}_2/\text{NO}_x > 0,5$ im tiefen Temperaturbereich von 200–250 °C auf. Das NO_2/NO_x -Verhältnis steigt in den vorliegenden Untersuchungen aufgrund der Anspringtemperatur des Oxidationskatalysators erst ab etwa 200 Sekunden langsam an und erreicht ab etwa 900 Sekunden ein stetiges Niveau zwischen 0,4 und 0,5. Die höheren N_2O -Emissionen bei gealterter Reduktionsmittelqualität 4 werden besonders im Zeitraum von 600 bis 900 Sekunden gemessen, in welchem das Stickoxidverhältnis etwa 0,3 bis 0,4 beträgt. Dies bestätigt die Vermutung, dass die erhöhte Bildung von N_2O nicht unmittelbar aus der Reaktion zwischen NH_3 und NO_x resultiert. Vermutlich wird ein Teil des Überangebots an Ammoniak nach Gleichung 2.24 zu N_2O oxidiert. Die starke Abnahme der Selektivität durch Oxidation des Ammoniaks wird nach Kapitel 2.3.1 ab Temperaturen von 350 °C beobachtet. Untersuchungen von Devadas (2006) am Kupfer-Zeolithen zeigen hingegen die Bildung von N_2O als Nebenreaktion in einem Temperaturbereich von 150–250 °C auf. Dieser Effekt wird auch von Girard et al. (2007a) am platinbeschichteten DPF gefunden. Die Anwesenheit von NO_2 erhöht nach Untersuchungen von Schmitzer (2001) die Bildung von N_2O am Kupfer-Zeolithen. Ein Vergleich der kumulativen Endwerte zeigt trotz des geringen Niveaus bei gealterter Reduktionsmittelqualität, die über 32 % mehr Ammoniakmasse pro Liter verfügt, eine leichte Erhöhung der Distickstoffmonoxidemissionen um auf.

Die Ammoniakemissionen werden mittels SESAM-Anlage nach dem SCR-Katalysator und am Austritt in die Umwelt gemessen. Ein großer Anteil der erhöhten Ammoniakmasse des gealterten Reduktionsmittels wird im untersuchten Basissystem nach Kapitel 5.4.2 weder gespeichert noch zur zusätzlichen Stickoxidkonvertierung eingesetzt, sondern tritt als Ammoniak in die Umgebung aus. Dieses Verhalten ist an dem modifizierten System nicht mehr feststellbar. Die Ammoniakemissionen nach SCR-Katalysator liegen im Bereich der Nachweisgrenze des Messsystems. Die Erhöhung der Ammoniak-speicherfähigkeit durch Volumenvergrößerung des Katalysators wird als Kompensationsmaßnahme bei Reduktionsmittelalterung damit bestätigt. Die Voraussetzung dafür ist eine optimale Reduktionsmittelaufbereitung, so dass vor dem SCR-Katalysator ein guter Gleichverteilungsgrad erreicht wird. Bei starker Ungleichverteilung kann die Speicherkapazitätsgrenze einzelner Kanäle unabhängig der Katalysatorgestaltung sehr schnell erreicht werden, so dass sich lokale Ammoniakemissionen einstellen können.

5.4.3.2 Einfluss der Reduktionsmittelspeicherung im Katalysator

Der SCR-Katalysator speichert das Reduktionsmittel Ammoniak temperaturabhängig ein. Die Untersuchungen aus Kapitel 5.4.2 und 5.4.3 sind mit unbeladenen Katalysatoren durchgeführt worden und zeigen Konvertierungsvorteile während der Beladungsphase unter Verwendung gealterter Reduktionsmittellösung auf. In dieser Untersuchung wird der Katalysator nach jeder Messung mit einer definierten Ammoniakmenge über ein gleiches Fahrprofil beladen, so dass in der folgenden Messung das Reduktionsmittel von Beginn an zur Verfügung steht. Der Beladungsvorgang nach Dosierfreigabe verringert sich aufgrund der bereits vorhandenen Ammoniakfüllung. Dieser Effekt wird unter Verwendung der Reduktionsmittelqualitäten 1 und 4 untersucht. Ebenso stehen die Ammoniakemissionen im Vordergrund dieser Untersuchung, da die Gefahr eines Ammoniakdurchbruchs infolge verminderter Speicherfähigkeit ansteigt. Der Versuchsablauf mit Ausnahme des Beladungsvorgangs bleibt, wie in Kapitel 5.4.3 beschrieben, erhalten. Die Untersuchungsergebnisse werden in Abbildung 5.42 als mittlere Konvertierungsdaten der Stickoxidemissionen aus jeweils vier Emissionsmessungen dargestellt.

Ein mit Ammoniak befüllter SCR-Katalysator erhöht im Vergleich zum unbeladenen Katalysator insgesamt die Konvertierungsrate um 9,4 % mit Referenzlösung 1 und um 8,2 % mit gealterter Reduktionsmittelqualität 4 im neuen europäischen Fahrzyklus. Der Konvertierungsvorteil entspricht den Erwartungen, da sowohl unterhalb des Katalysator-Light-Offs Stickoxidumsatz generiert wird als auch in der Hochlastphase eine dichtere Ammoniakfüllung zur Verfügung steht.

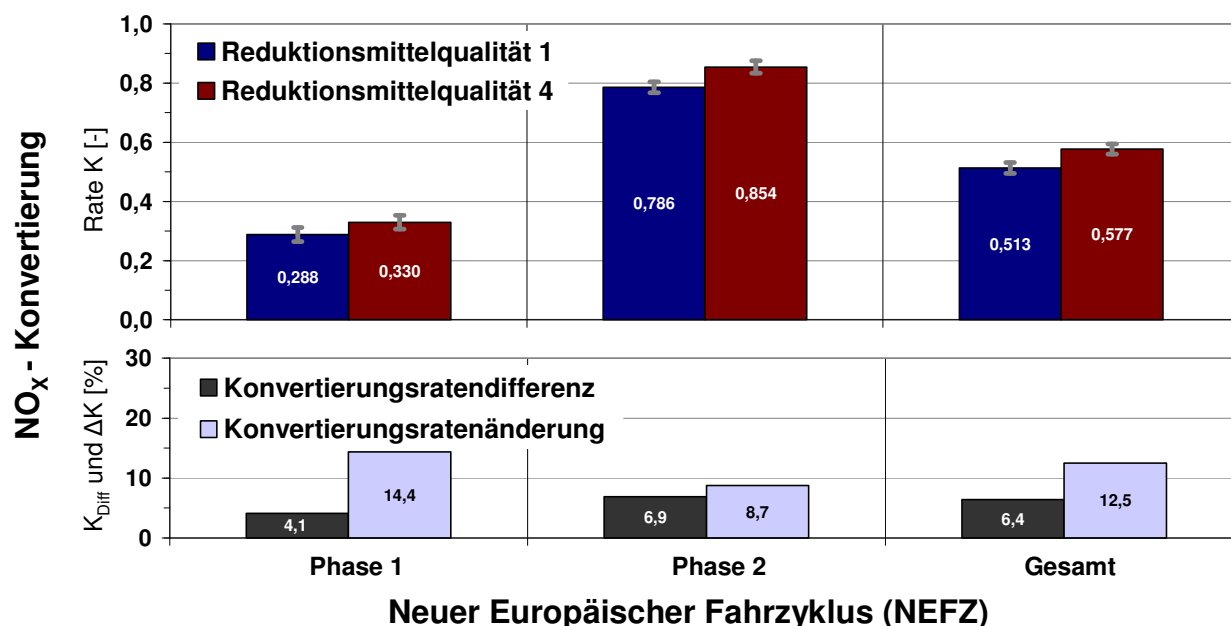


Abbildung 5.42: Ermittelte Daten zur mittleren NO_x-Konvertierung aus n=4 Messungen Referenzqualität 1 und n=4 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Katalysator mit Ammoniakbeladung vor Versuchsbeginn – Aufteilung der Gesamtsumme in die gewichteten Anteile Stadt (Phase 1) und Außerorts (Phase 2) im NEFZ – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM

Auffällig ist die um 1,2 % geringere Konvertierungsraterhöhung bei gealterter Reduktionsmittelqualität 4. Diese Differenz kann in einer geringeren Wirkung des gealterten Reduktionsmittels bei teilbeladenen Katalysatoren begründet sein. Die Konvertierungsratedifferenz nach Abbildung 5.40 und 5.42 weist in beiden Phasen geringere Werte bei den Messungen mit beladenem SCR-Katalysator auf. Die Betrachtung der relativen Änderung der Konvertierungsrate nach Abbildung 5.40 und 5.42 zeigt hingegen, dass der verringerte Effekt der Stickoxidkonvertierung des gealterten Reduktionsmittels zu einem großen Anteil aus der ersten Phase entsteht. Die relative Änderung der Konvertierungsrate verringert sich bei gealterter Reduktionsmittelqualität 4 um 8,7 % in der ersten Phase, während die zweite Phase lediglich 1,5 % geringer ist. Diese Untersuchungsergebnisse bestätigen die Erkenntnisse aus Kapitel 5.4.3.1, dass die gealterte Reduktionsmittelqualität 4 den Vorteil der Stickoxidkonvertierung besonders in der Beladungsphase generiert.

Die Gefahr von Ammoniakemissionen nach Katalysator steigt durch die Kombination aus erhöhter Ammoniakmasse des Reduktionsmittels und beladenem SCR-Katalysator an und wird mittels Abgasanalyse nach SCR-Katalysator betrachtet. Ammoniakkonzentrationen nach Katalysator sind in dieser Untersuchung bei beiden Reduktionsmittelqualitäten nicht nachweisbar. Das Verhalten der Distickstoffmonoxidemissionen zeigt sich unverändert.

5.4.3.3 Einfluss der Fahrzeugbetriebsbedingungen

Der amerikanische Fahrzyklus (FTP 75) verfügt im Vergleich zum europäischen Fahrzyklus (NEFZ) über einen höheren dynamischen Anteil und wird in Kapitel 5.4.1 beschrieben. In den Beschleunigungsphasen treten temporär sehr hohe Stickoxidemissionen auf. Die Untersuchungsergebnisse aus Kapitel 5.4.2.2 und 5.4.3.1 zeigen mit gealtertem Reduktionsmittel Konvertierungsvorteile während der Beschleunigungsphase auf. Dieser Effekt wird nachfolgend mittels Emissionsmessungen im amerikanischen Fahrzyklus überprüft. Der Versuchsablauf nach Kapitel 5.4.3 bleibt gleich. Der Katalysator ist zu Versuchsbeginn nicht beladen.

Der relative Verlauf der Stickoxidemissionen zeigt den Konvertierungsbeginn nach etwa 220 Sekunden auf. Die Emissionsmessungen mit gealterter Reduktionsmittelqualität 4 verzeichnen erwartungsgemäß einen höheren Stickoxidumsatz auf, welcher unter Betrachtung der Kurvensteigungen in den Hochlastanteilen der ersten und dritten Phase erzielt wird. Die Ergebnisse der quantitativen Ermittlung von Konvertierungsdaten aus jeweils vier Emissionsmessungen werden in der folgenden Abbildung 5.43 dargestellt.

Die Konvertierungsrate der ersten Phase liegt aufgrund des Kaltstarts auf einem niedrigeren Niveau. Die Verwendung der gealterten Lösung führt in der ersten Phase zu einer Steigerung der Konvertierungsrate um die Differenz von 5,1 %. Dieses Verhalten bestätigt grundsätzlich die Ergebnisse aus Kapitel 5.4.3.1, die nach Abbildung 5.39 ebenfalls

Stickoxidkonvertierungsvorteile in der Beladungsphase des Katalysators mit gealterter Reduktionsmittellösung verzeichnen.

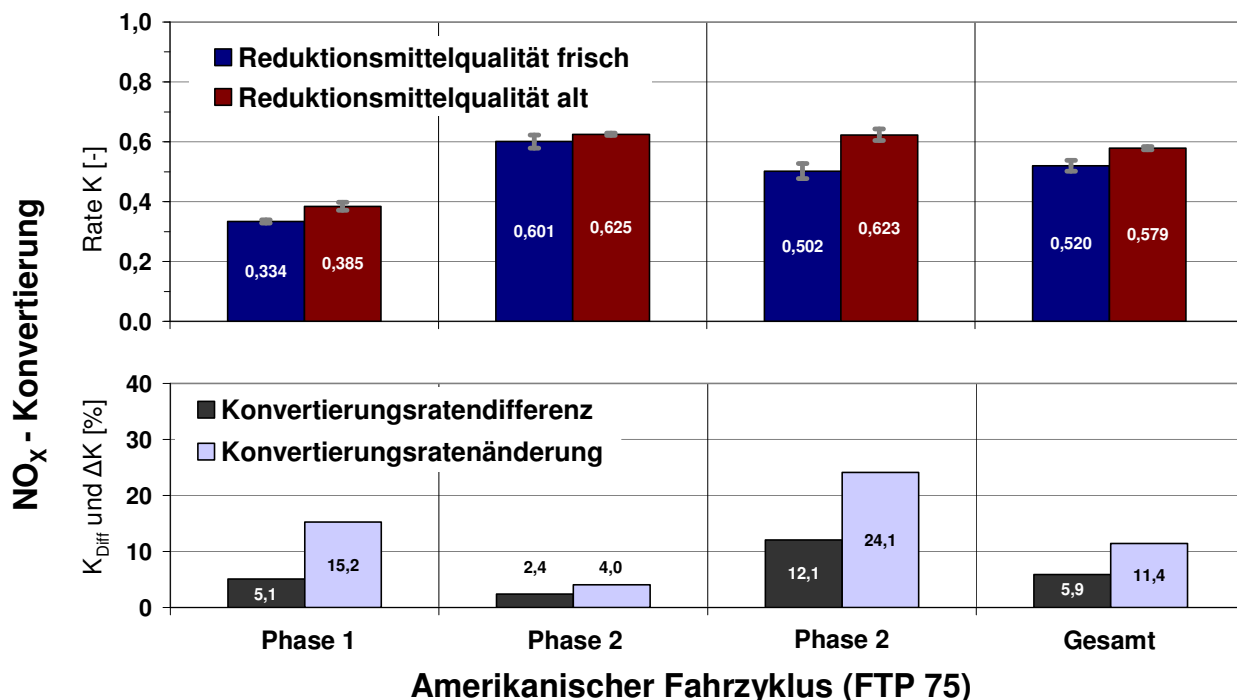


Abbildung 5.43: Ermittelte Daten zur mittleren NO_x-Konvertierung aus n=4 Messungen Referenzqualität 1 und n=4 Messungen gealterte Reduktionsmittelqualität 4 – Aufteilung der Gesamtsumme in die gewichteten Anteile Kaltphase 1, Stabilisierungsphase 2 und Warmphase 3 – Versuchsfahrzeug mit Entwicklungsstand – Messtechnik SESAM

In der relativ niedriglastigen Stabilisierungsphase werden vergleichsweise hohe Konvertierungsraten erzielt. Der Einfluss des Reduktionsmittels ist in dieser zweiten Phase allerdings mit einer Konvertierungsratendifferenz von 2,4 % gering, was insbesondere in der geringen Konvertierungsratenänderung von 4,0 % deutlich wird. Die Ursache dieses verringerten Einflusses liegt in dem guten Füllungsgrad des Katalysators nach der Hochlastphase und in den Stickoxidemissionen ohne starke Stickoxidmaxima, so dass der aus Hochlastphasen bekannte Vorteil der gealterten Reduktionsmittellösung nach Abbildung 5.43 nicht generiert werden kann. Die Bestätigung dieses Vorteils wird mit der Betrachtung der dritten Phase deutlich. Die Konvertierungsratendifferenz ist mit 12,1 % sehr hoch und führt zu einer prozentualen Änderung von 24,1 % zu Gunsten der gealterten Reduktionsmittelqualität 4. Das höhere Reduktionspotential der Reduktionsmittelqualität 4 wird in dieser warmen Hochlastphase besonders erkennbar.

Ammoniakemissionen werden in diesen Messungen analog zu den Untersuchungen aus Kapitel 5.4.3.1 und 5.4.3.2 nicht nachgewiesen. Die Messung des Distickstoffmonoxids zeigt insgesamt sehr niedrige Werte auf, die sich mit gealterter Reduktionsmittelqualität 4 leicht erhöhen, wie bereits in Kapitel 5.4.3.1 berichtet wird.

5.4.4 Untersuchung zum stationären Emissionsverhalten

Die veränderte Zusammensetzung des Reduktionsmittels infolge Alterung wird bei der Dosierung nicht berücksichtigt. Die erhöhte gespeicherte Ammoniakmasse führt zu einer realen Verschiebung des Dosierverhältnisses, da sich die Ammoniakemissionen am untersuchten Katalysatorsystem mit Basisauslegung nach Kapitel 5.4.2.4 erhöhen. Diese Überdosierung kann, wie in Kapitel 5.4.3 beschrieben, durch die Erhöhung der Katalysatorspeicherfähigkeit kompensiert werden. In diesem Kapitel wird an ausgewählten stationären Betriebspunkten die Möglichkeit zur Anpassung der Dosierstrategie untersucht. Dazu wird eine geeignete Untersuchungsmethodik entwickelt und das Emissionsverhalten der gewählten Betriebspunkte hinsichtlich der Stickoxid-, Ammoniak- und Distickstoffmonoxidemissionen bewertet. Auf Basis dieser Emissionsergebnisse wird ein Ansatz zur Korrektur der Dosierstrategie entwickelt.

5.4.4.1 Entwicklung der Untersuchungsmethodik

Zur Bewertung der Emissionen und des Reduktionsmitteleinflusses ist ein konstantes Emissionsverhalten notwendig. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit zur Umsetzung folgender Maßnahmen.

- Gleichhaltung und Überwachung der abgasrelevanten motorischen Aktoren und Sensoren sowie der Umgebungsbedingungen und der thermischen Verhältnisse
- Berechnung des betriebspunktabhängigen Dosierverhältnisses und Gewährleistung einer konstanten Reduktionsmitteldosierung
- Neutralisierung des Katalysatorspeicherverhaltens durch Sicherstellung einer vollständigen Adsorption und Desorption des SCR-Katalysators mit Ammoniak

Die auf Basis dieser Forderungen entwickelte Untersuchungsmethodik wird nachfolgend beschrieben und exemplarisch für einen Betriebspunkt in der Abbildung 5.44 dargestellt.

Die abgasrelevanten innermotorischen Systeme und Funktionen, die in Kapitel 2.2.1 beschrieben sind, werden während der gesamten Untersuchung überwacht und aufgezeichnet. Die Aufzeichnungsdaten werden nach jedem Einzelversuch hinsichtlich Gleichhaltung notwendiger Randbedingungen überprüft. Gegebenenfalls wird der Versuch wiederholt. Die thermischen Verhältnisse werden neben den motoreigenen Temperatursensoren mittels zusätzlicher Messstellen in der Abgasanlage überwacht. Die Gleichhaltung der Abgastemperaturen, die Einfluss auf die chemischen Reaktionen des Abgases nehmen, wird ebenso gewährleistet wie die der motorischen Betriebsstoffe, die als Eingangsgrößen bei der Wahl des Kennfeldpunkts fungieren. Die Umgebungsbedingungen werden über die Prüfstandsmesstechnik überwacht.

Die Reduktionsmitteldosierung wird in Abhängigkeit des Betriebspunkts und des Dosierverhältnisses berechnet. Die Berechnungsgrundlagen werden in der Anlage 10 dargestellt und bestehen pro Betriebspunkt aus den folgenden Einzelberechnungen mit wässriger Harnstofflösung (32,5 %) als Basis.

- Berechnung des Stickoxidmassenstroms \dot{m}_{NO_x} [kg/h]
- Festlegung des Dosierverhältnisses α_{Red} [-]
- Berechnung des Reduktionsmittelmassenstroms \dot{m}_{Red} [kg/h]
- Berechnung der Dosierventilansteuerung TV_{Red} [%]

Die Kenngrößen der Dosierung werden während der Messung aufgezeichnet und mittels anschließender Auswertung überwacht.

Das Speicherverhalten des SCR-Katalysators beeinflusst die Stickoxid- und Ammoniakemissionen erheblich. Zur Beurteilung von Reduktionsmittelqualitäten hinsichtlich der Emissionen ist ein vollständig befüllter Katalysator und zur Kontrolle von Rohemissionen ein vollständig entleerter Katalysator notwendig. Zur Wahrung der kompletten Adsorption und Desorption wird die Untersuchungsmethodik in die drei Phasen der Konditionierung, Messung und Überprüfung eingeteilt, die nachfolgend anhand der Abbildung 5.44 vorgestellt werden.

Während der Konditionierungsphase mit einer Länge von 900 Sekunden wird die Reduktionsmitteldosierung trotz Dosierbereitschaft manuell ausgeschaltet. Die Abgastemperaturen sowie die Betriebstemperatur des Katalysators stellen sich gleich bleibend ein. Die konstanten motorischen Daten des Betriebspunkts werden kontrolliert und mit den zuvor ermittelten Daten verglichen. Die Ammoniakspeicherung wird in dieser Phase abgebaut, so dass sich die Stickoxidrohmissionen konstant einstellen und die Ammoniakemissionen nicht nachweisbar sind. Zu Beginn der zweiten Phase wird die Reduktionsmitteldosierung eingeschaltet und die Reduktion der Stickoxidemissionen setzt ein. Das Ammoniak, welches nicht zur Reduktion der Stickoxide verwendet wird, wird im Katalysator solange adsorbiert, bis die Speichergrenze erreicht ist. Es stellt sich ein konstanter Ammoniakdurchbruch nach Katalysator ein. Die Distickstoffmonoxidemissionen steigen nach Eindosierung an und erreichen nach vollständiger Ammoniakadsorption im Katalysator ebenfalls ein beständiges Niveau. Die Dauer, die zur Einstellung eines konstanten Emissionsverhaltens benötigt wird, variiert in Abhängigkeit von Betriebspunkt und Dosierverhältnis. Die Berechnung der Daten erfolgt bei konstanten Emissionen über einen längeren Zeitraum. Nach 2700 Sekunden ist die zweite Phase abgeschlossen und die Reduktionsmitteldosierung wird erneut ausgeschaltet. In der dritten Phase mit einer Länge von 600 Sekunden werden die Rohemissionen überprüft. Die Ammoniakspeicherung des Katalysators wird abgebaut und die Emissionen erreichen das Niveau aus der ersten Phase. Dieser A-B-A-Vergleich dient insbesondere der

Überprüfung von Stickoxidrohmissionen, so dass eine Veränderung bedingt durch abweichendes motorisches Verhalten ausgeschlossen werden kann.

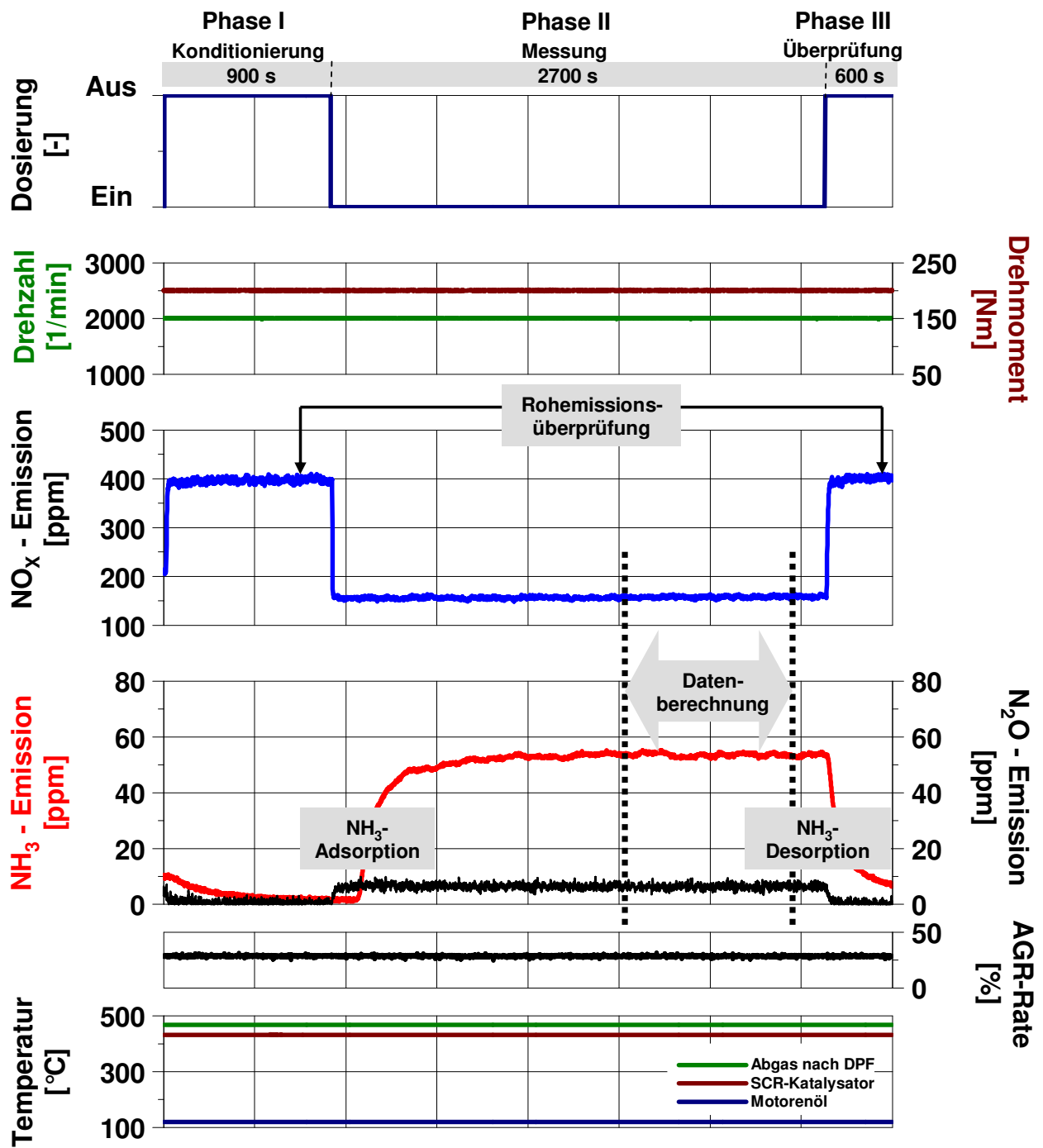


Abbildung 5.44: Veranschaulichung der Untersuchungsmethodik und Datenberechnung beispielhaft am Betriebspunkt mit den Kenndaten: $n=2000$ 1/min, $M=200$ Nm, $\alpha_{Red}=0,75$, $TV_{Red}=5,8$ %

5.4.4.2 Versuchsbeschreibung

Die Untersuchungen werden an einem Motorenprüfstand mit statischer Betriebsfunktion durchgeführt. Die Wirbelstrombremse des Prüfstands hat eine maximale Leistung von 130 kW und ein maximales Drehmoment von 400 Nm. Der Prüfstand verfügt über die notwendigen Datenaufzeichnungsgeräte und Anschlussmöglichkeiten zur Temperaturmessung. Zur Emissionsbestimmung werden zwei Anlagen mit SESAM-Messtechnik eingesetzt.

Der Prüfstandsmotor wird baugleich zu den bereits verwendeten Motoren aus Kapitel 5.4.2 und 5.4.3 gewählt. Das in Kapitel 2.3.3 beschriebene SCR-System wird in den Einzelkomponenten am Prüfstand aufgebaut. Die Abgasanlage verfügt über einen Katalysator mit einem Volumen von 2,5 dm³ und entspricht geometrisch der Anlage nach Abbildung 5.26. Zur Vermeidung einer inhomogenen Gleichverteilung wird die optimierte Reduktionsmittelaufbereitung nach Kapitel 5.4.3 verwendet. Die Abgasentnahmestellen werden vor und nach dem SCR-Katalysator positioniert.

Die Untersuchung beschränkt sich auf eine Auswahl von möglichen Betriebspunkten, die sowohl unter realitätsnahen Gesichtspunkten ausgewählt werden als auch über einen weiten Stickoxidemissionsbereich verfügen. Die relevanten Daten der stationären Untersuchungspunkte werden in folgender Tabelle 5.7 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 5.7: Relevante Daten der stationären Untersuchungspunkte

Stationärer Betriebspunkt	Drehzahl	Drehmoment	Stickoxidkonzentration vor SCR-Katalysator	Mittlere SCR-Katalysatortemperatur	Abgasvolumenstrom
	[1/min]	[Nm]	[ppm]	[°C]	[m ³ /h]
BP 1.1	2000	125	277	390	286
BP 1.2	2000	200	400	467	370
BP 1.3	2000	275	1185	471	515
BP 2.1	2500	75	230	315	295
BP 2.2	2500	150	490	389	411
BP 2.3	2500	250	1180	470	620

Das Emissionsverhalten wird an diesen Betriebspunkten unter Variation des Dosierverhältnisses untersucht. Das Dosierverhältnis wird von 0,25 bis 1,5 mit einem Intervall von 0,25 erhöht. Die Untersuchungen werden mit der gealterten Reduktionsmittelqualität 4 nach Kapitel 5.3.1 und der Referenzqualität 1 mit 32,5 % Harnstoffanteil durchgeführt. Das Verhalten der Stickoxid-, Ammoniak- und Distickstoffmonoxidemissionen wird für beide Qualitäten nachfolgend beschrieben.

5.4.4.3 Einfluss des Dosierverhältnisses

Die Variation des Dosierverhältnisses zeigt den Einfluss des Reduktionsmittels auf das Emissionsverhalten auf. Ein Dosierverhältnis mit $\alpha_{\text{Red}}=1$ führt unter idealen Bedingungen zu einer vollständigen Stickoxidkonvertierung. Ammoniakemissionen treten unter idealen Bedingungen erst bei Dosierverhältnissen von $\alpha_{\text{Red}}>1$ auf. Verschiedene Randbedingungen, wie der thermische Einfluss auf den Reaktionsmechanismus, der Gleichverteilungsgrad des Reduktionsmittels und die Verweildauer der Reaktionspartner im Katalysator führen zu einer Verschlechterung des Wirkungsgrads. Daher kann die maximal mögliche Stickoxidkonvertierung unter bestimmten Betriebsbedingungen bereits bei Dosierverhältnissen von $\alpha_{\text{Red}}<1$ erreicht werden und die Ammoniakemissionen nach Katalysator können ebenfalls bei Dosierverhältnissen von $\alpha_{\text{Red}}<1$ auftreten. Die Verwendung einer gealterter Reduktionsmittellösung beeinflusst den Wirkungsgrad zusätzlich, was bereits aus den Fahrzeuguntersuchungen nach Kapitel 5.4.2 und 5.4.3 bekannt ist. Die höhere gespeicherte Ammoniakmasse der gealterten Reduktionsmittellösung verschiebt das reale Dosierverhältnis, da dieses auf eine wässrige Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffanteil ausgelegt ist. Das Emissionsverhalten unter diesen Bedingungen wird im folgenden Abschnitt betrachtet.

Das Emissionsverhalten in Abhängigkeit des Dosierverhältnisses bestätigt grundsätzlich die Erwartungen. Die thermischen Verhältnisse und die Raumgeschwindigkeit, welche als Quotient aus Abgasvolumenstrom und Katalysatorvolumen ein Maß für die Katalysatorbelastung ist, beeinflussen den Wirkungsgrad, so dass dieser in den verschiedenen Betriebspunkten verändert vorliegt. Dieses zeigt sich in einem asymptotischen Verhalten der Stickoxide, wobei die Asymptote betriebspunktabhängig auf unterschiedlichem Niveau liegt und folglich bei verschiedenen Dosierverhältnissen entsteht. Mit abfallender negativer Steigung der Stickoxide und gleichzeitigem Beginn der asymptotischen Näherung steigen die Ammoniakemissionen nach Katalysator an. Das Ammoniak, welches zur Reduktion der Stickoxide nicht mehr verwendet werden kann, wird unverändert über den Katalysator abgeführt. Die Distickstoffmonoxidemissionen treten nennenswert erst bei höheren Betriebspunkten auf.

Das grundsätzliche Emissionsverhalten und die betriebspunktabhängige Wirkungsgradänderung soll nicht Gegenstand dieser Arbeit sein, sondern der Einfluss des Reduktionsmittels auf die bestehenden Emissionen. Dieser wird nachfolgend näher untersucht und wird durch die Kurvenverläufe der Reduktionsmittelqualitäten 1 und 4 nach Abbildung 5.45 deutlich.

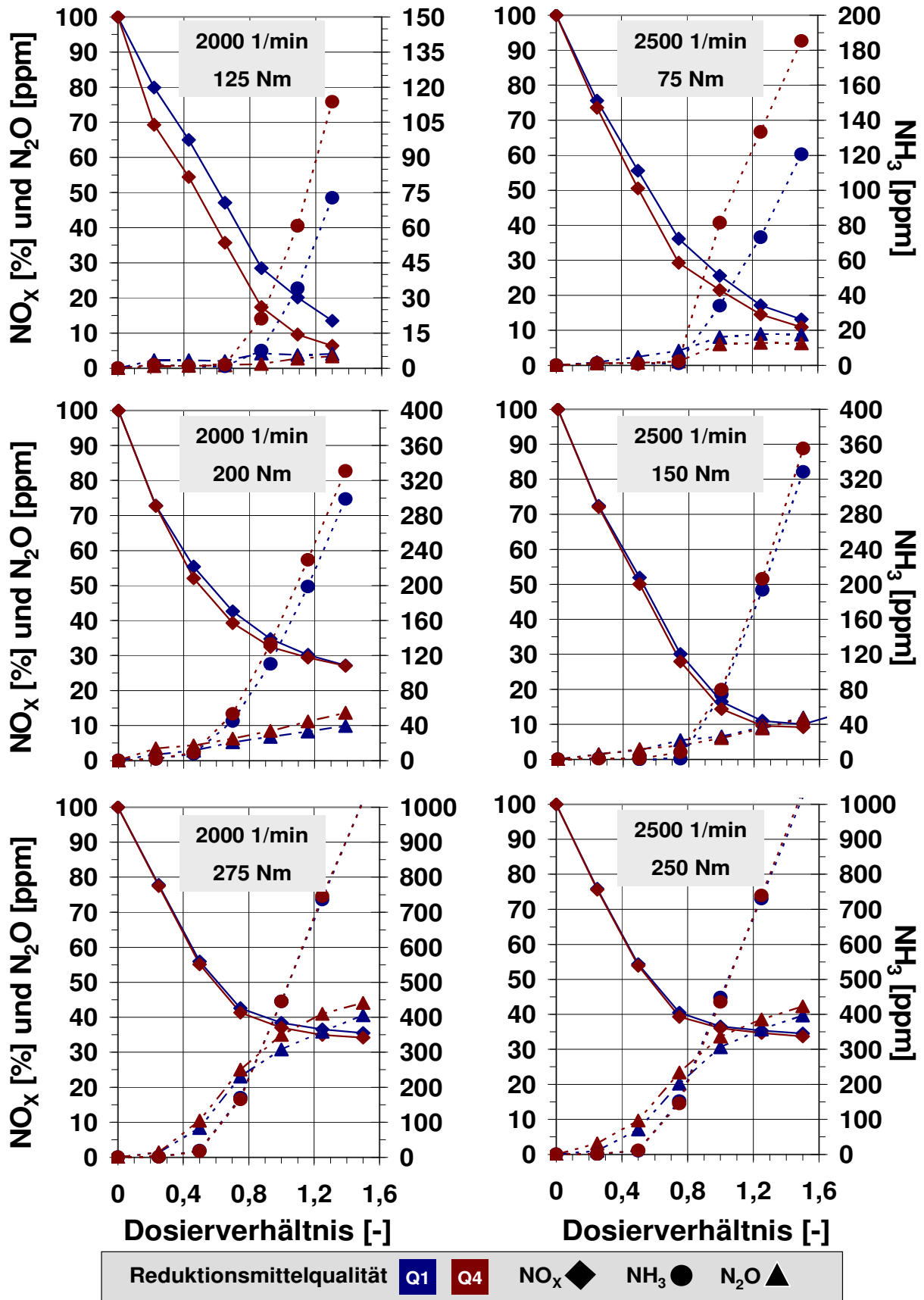


Abbildung 5.45: Verhalten der Stickoxid-, Ammoniak- und Distickstoffmonoxidemissionen in verschiedenen Betriebspunkten in Abhängigkeit des Dosierverhältnisses für die gealterte Reduktionsmittelqualität 4 und die Referenzqualität 1

Der aus Kapitel 5.4.2.2 und 5.4.3.1 bekannte Vorteil in der Stickoxidkonvertierungsrate zeigt sich hier besonders in den niedriglastigen Betriebspunkten 1.1 und 2.1. Das zuvor beschriebene asymptotische Verhalten der Stickoxidkonvertierung wird mit gealterter Reduktionsmittellösung bei kleineren Dosierverhältnissen erreicht. Der Konvertierungsvorteil ist bei hohen Betriebspunkten nicht mehr vorhanden. Die Selektivität des Reduktionsmittels verringert sich nach Kapitel 2.3.1 bei hohen Temperaturen. Dieser Effekt verbunden mit der erheblichen Katalysatorbelastung durch die hohen Abgasvolumenströme kompensiert den Stickoxidkonvertierungsvorteil in den Betriebspunkten mit hoher Last und Motordrehzahl.

Die Ammoniakemissionen treten mit gealterter Reduktionsmittelqualität 4 bei kleineren Dosierverhältnissen auf und sind in der Konzentration insgesamt höher. Hier verringert sich der Unterschied zwischen den Reduktionsmittelqualitäten ebenfalls mit höherer Last und Motordrehzahl. Der zusätzliche Ammoniakanteil aus der gealterten Lösung wird bei diesen hohen Temperaturen von etwa 470°C nach Gleichung 2.23–2.26 oxidiert. Untersuchungen von Devades (2006) zeigen die Oxidation von Ammoniak am Kupfer-Zeolithen mit einer sehr hohen Selektivität zu Stickstoff ab 350°C auf. Stickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid entstehen dabei nach Gleichung 2.25 und 2.24 als Nebenprodukte.

Die gestiegenen Distickstoffmonoxidemissionen in den Betriebspunkten 1.3 und 2.3 mit hohen Katalysatortemperaturen werden daher durch die Oxidation des Ammoniaks nach Gleichung 2.24 verursacht. Die Distickstoffmonoxidemissionen in den anderen Betriebspunkten liegen unter 10 ppm und werden aufgrund der Messungengenauigkeit nahe der Nachweisgrenze nicht näher bewertet.

Insgesamt zeigt die Untersuchung eine Verschiebung des realen Dosierverhältnisses mit gealterter Reduktionsmittelqualität 4 auf. Der Ammoniakdurchbruch stellt sich betriebspunktabhängig bei kleineren Dosierverhältnissen ein. Diese Ergebnisse stimmen mit den Untersuchungen aus Kapitel 5.4.2 und 5.4.3 grundsätzlich überein und bestätigen die aufgestellten Thesen. Die Stickoxidkonvertierungsrate ist bei gleichem Dosierverhältnis mit gealterter Lösung höher. In Untersuchungen von Girard et al. (2007b) wird in Modellgasuntersuchungen das Verhalten der Stickoxidkonvertierung und des Ammoniakdurchbruchs untersucht. Es wird von einer optimierten Dosierstrategie berichtet, die bei tiefen Temperaturen das Dosierverhältnis herabsetzt und bei näherungsweise gleicher Stickoxidkonvertierung den Ammoniakdurchbruch stark mindert. Eine Dosierstrategie kann so ausgerichtet werden, dass der maximale Wirkungsgrad in Form der Stickoxidreduktion bei einem minimalen Durchbruch von Ammoniak erreicht wird. Die generelle Möglichkeit zur Anpassung einer Dosierstrategie, um die Ammoniakemissionen nach SCR-Katalysator bei Reduktionsmittelalterung zu mindern, wird im nachfolgenden Kapitel untersucht.

5.4.4.4 Korrekturfaktorermittlung zur Dosierstrategieanpassung

Die Anpassung der Dosierstrategie ist eine Möglichkeit die höheren Ammoniakemissionen bei gealterter Reduktionsmittellösung zu kompensieren. In diesem Kapitel wird untersucht, inwiefern sich das Dosierverhältnis bei Verwendung der gealterten Reduktionsmittelqualität 4 verschiebt. Zur quantitativen Bewertung des Reduktionsmitteleinflusses auf das Dosierverhältnis ist ein Messpunkt als Vergleichskriterium notwendig. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration von Ammoniak beträgt nach Kapitel 2.1.3 als Acht-Stunden-Mittelwert 20 ppm und wird in dieser Untersuchung als Richtwert verwendet. Die NH₃-Dosier(20)-Zahl wird nach Gleichung 5.33 als Vergleichskriterium eingeführt und gibt das Dosierverhältnis an, welches bei einer Ammoniakkonzentration von 20 ppm nach dem Katalysator vorliegt.

Die Gleichung 5.33 wird unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs der zwei Ammoniakmesspunkte nach der Zwei-Punkte-Form einer linearen Funktion entwickelt.

$$\alpha_{20} = \alpha_1 + \frac{20 \text{ ppm} - C_{1,\text{NH}_3}}{C_{2,\text{NH}_3} - C_{1,\text{NH}_3}} * (\alpha_2 - \alpha_1) \quad \text{Gleichung 5.33}$$

- mit
- α_{20} = NH₃-Dosier(20)-Zahl [-]
 - α_1 = Dosierverhältnis im Punkt 1 [-]
 - α_2 = Dosierverhältnis im Punkt 2 [-]
 - C_{1,NH_3} = Ammoniakkonzentration im Punkt 1 [ppm]
 - C_{2,NH_3} = Ammoniakkonzentration im Punkt 2 [ppm]

Die NH₃-Dosier(20)-Zahlen werden für die untersuchten Stationärpunkte beider Reduktionsmittelqualitäten ermittelt und in der folgenden Abbildung 5.46 dargestellt.

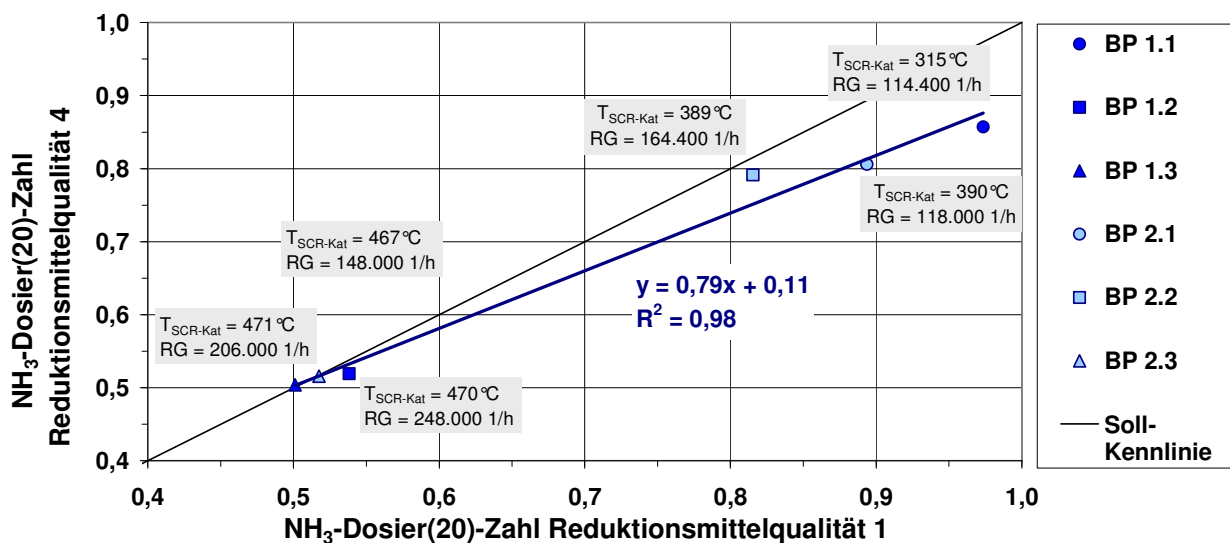


Abbildung 5.46: Auftragung der NH₃-Dosier(20)-Zahlen der Reduktionsmittelqualitäten 1 und 4 für die stationären Untersuchungspunkte

Die NH_3 -Dosier(20)-Zahl, die das maximale Dosierverhältnis in dem jeweiligen Betriebspunkt ohne Überschreiten der 20 ppm Ammoniakgrenze angibt, wird als Soll-Kennlinie in der Abbildung 5.46 dargestellt. Die ermittelten realen NH_3 -Dosier(20)-Zahlen werden für die einzelnen Betriebspunkte abgebildet und die Trendlinie einer linearen Näherung wird gezeichnet. Die Differenz zur Soll-Kennlinie steigt nach Abbildung 5.46 mit der NH_3 -Dosier(20)-Zahl an. Bei einem Wert von etwa 0,5 ist keine nennenswerte Verschiebung des Dosierverhältnisses erforderlich, da die zusätzliche Reduktionsmittelmasse der gealterten Lösung bei den vorliegenden hohen Betriebstemperaturen vermutlich direkt oxidiert wird. Die Differenz zur Soll-Kennlinie erhöht sich bei größeren NH_3 -Dosier(20)-Zahlen, da sowohl thermisch idealere Reaktionsbedingungen vorliegen als auch die Raumgeschwindigkeit geringer ist.

Diese Abweichung lässt sich mittels linearer Näherung mathematisch in folgender Gleichung 5.34 erfassen.

$$\alpha_{20, \text{Red } 4} = 0,79 * \alpha_{20, \text{Red } 1} + 0,108 [-] \quad \text{Gleichung 5.34}$$

Mit dieser Gleichung wird exemplarisch eine Möglichkeit zur Anpassung der Dosierstrategie innerhalb dieser Untersuchungsparameter dargelegt. Die Kenntnis des maximalen Dosierverhältnisses einzelner Betriebspunkte ohne Überschreiten der 20 ppm Ammoniakgrenze ist dafür Voraussetzung. Die NH_3 -Dosier(20)-Zahl $\alpha_{20, \text{Red } 1}$ kann mittels Gleichung 5.34 so angepasst werden, dass die Erhöhung der gespeicherten Ammoniakmasse der Reduktionsmittelqualität 4 durch eine Verringerung der eindosierten Masse kompensiert wird. Dazu wird das angepasste Dosierverhältnis $\alpha_{20, \text{Red } 4}$ in die Gleichung A.13 eingesetzt und der angepasste Reduktionsmittelmassenstrom wird ermittelt, was über Gleichung A.14 zu einem angepassten Verhältnis der Dosierventilsteuerung führt.

Diese Untersuchung beschränkt sich auf die Darlegung der Methodik zur Dosierstrategieanpassung. Die Ergebnisse werden aus einem begrenzten Gebiet des motorischen Kennfelds erzeugt. Zur Ermittlung von kennfeldweiten Korrekturfaktoren können Differenzkennfelder aus dynamischen Untersuchungen am Motorenprüfstand mit unterschiedlichen Reduktionsmittelqualitäten erzeugt werden. Auf Basis dieser Ergebnisse kann entweder der einzelne Kennfeldpunkt oder der Bereich nach dieser Methode angepasst werden. Dieses soll aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sein, sondern die Möglichkeit zur Anpassung der Dosierstrategie soll grundsätzlich untersucht werden.

5.4.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die Alterung des Reduktionsmittels führt zu Veränderungen der chemisch-physikalischen Eigenschaften der Lösung. In der Erhöhung der gespeicherten Ammoniakmasse nach Kapitel 5.3.1 wird ein Einfluss auf das Emissionsverhalten vermutet und ist in diesem Kapitel untersucht worden. Die Untersuchung ist mit der stark gealterten Reduktionsmittelqualität 4 durchgeführt worden, die im Vergleich zur Referenzqualität 1 über eine etwa 32 % höhere Ammoniakmasse pro Liter Reduktionsmittel verfügt. Die Ergebnisse werden nachfolgend zusammenfassend dargestellt.

Die Emissionen der Kohlenwasserstoffe, des Kohlenmonoxids und der Partikel werden durch eine Qualitätsverschiebung des Reduktionsmittels nicht beeinflusst. Veränderungen im Emissionsverhalten werden bei den Stickoxiden sowie den Emissionen des Distickstoffmonoxids und des Ammoniaks festgestellt.

Ein Teil des zusätzlich verfügbaren Ammoniaks wird zur Stickoxidreduktion verwendet und erhöht damit die Stickoxidkonvertierungsrate. Dieser Stickoxidvorteil wird sowohl am Basissystem also auch am modifizierten System mit geteilten Katalysatoren beobachtet. In den Phasen der Reduktionsmitteleindosierung (Beladungsphase) und in den Beschleunigungsphasen des Fahrzeugs mit hohen Stickoxidmaxima tritt dieser Effekt besonders zur Geltung. Der Effekt während der Beladungsphase wird durch die Emissionsmessungen mit beladenem Katalysator bestätigt, da der Stickoxidkonvertierungsvorteil bei gealterter Lösung dabei geringer ausfällt als bei unbeladenem Katalysator. Die Veränderung der Betriebsbedingungen durch die Untersuchungen im amerikanischen Fahrzyklus, der über größere dynamische Hochlastanteile verfügt, bestätigt die Vorteile der Stickoxidreduktion bei höheren Emissionen. Die Erhöhung der Stickoxidreduktion bei gealterter Reduktionsmittellösung verringert sich bei hohen Katalysatortemperaturen ab etwa 400°C aufgrund der Oxidation des Reduktionsmittels, wie in stationären Messungen festgestellt werden konnte. Im neuen europäischen Fahrzyklus konnte nach Abbildung 5.40 eine Erhöhung des Wirkungsgrades um 7,6 % erreicht werden, was einer prozentualen Wirkungsgradänderung von 15,3 % entspricht. Die Reduktionsmittelalterung wirkt sich damit positiv auf die Stickoxide aus.

Die Distickstoffmonoxide entstehen insgesamt nur in einem geringen Maße. Die Bildung von N₂O bei selektiver katalytischer Stickoxidreduktion ist generell sehr katalysatorspezifisch. In dieser Untersuchung an einem Kupfer-Zeolithkatalysator wird eine leichte Erhöhung der N₂O-Emissionen mit gealterter Reduktionsmittelqualität 4 festgestellt. Dieses Phänomen tritt bei Anwesenheit von NO₂ in einem Temperaturbereich von 150 bis 200°C auf und steht mit der Verschiebung der NH₃-Selektivität zu Gunsten des Distickstoffmonoxids unter diesen Bedingungen in Verbindung. Die Konzentrationen sind sehr gering, zeigen aber trotzdem die Korrelation von N₂O-Bildung zur Reduktionsmitteldosierung mit erhöhtem Ammoniakanteil auf.

Die Ammoniakemissionen resultieren aus dem überschüssigen Ammoniakanteil der gealterten Lösung, der weder für die Stickoxidkonvertierung verwendet noch im Katalysator eingespeichert wird. Die Untersuchung am Katalysatorsystem mit Basisauslegung zeigt deutliche Ammoniakemissionen bedingt durch das reale überstöchiometrische Dosierverhältnis auf. Der Gleichverteilungsgrad des Reduktionsmittels ist an stationären Betriebspunkten mit gealterter Reduktionsmittelqualität 4 untersucht worden. Die Gleichverteilung verschlechtert sich aufgrund der erhöhten Ammoniakbelastung, so dass die Speicherkapazität des Katalysators lokal erreicht ist und Ammoniak über das System als Schlupf transportiert wird. Zur Kompensation dieser Problematik sind in diesem Kapitel die Erhöhung der Speicherfähigkeit des Katalysators und die Anpassung der Dosierstrategie untersucht worden. Das modifizierte SCR-System mit geteilter Reihenanzordnung der beiden Katalysatoren verfügt durch Volumenerhöhung über eine erhöhte Speicherfähigkeit um 50 % bei gleichzeitiger Optimierung der Reduktionsmittelgleichverteilung. An diesem System konnte die vollständige Kompensation der erhöhten Ammoniakmasse bei Reduktionsmittelalterung aufgezeigt werden. Die Nachteile dieser Volumenerhöhung des Katalysators als Pufferfunktion bei überstöchiometrischen Dosierverhältnissen liegen in der Erhöhung des Abgasgedrucks und den angestiegenen Kosten. In einer grundsätzlichen Untersuchung zur Anpassung der Dosierstrategie konnte eine Verschiebung des Dosierverhältnisses aufgezeigt werden. Diese Abweichung konnte mit der NH_3 -Dosier(20)-Zahl als Vergleichsbasis exemplarisch mittels linearer Näherung erfasst werden, so dass ein angepasstes Dosierverhältnis für die untersuchten Stationärpunkte berechnet werden kann. Die Untersuchung deckt allerdings nur einen kleinen Teil des möglichen Kennfeldbereichs ab und müsste zur Realisierung vollständig untersucht werden. Die grundsätzliche Möglichkeit dieser Anpassung ist aber gegeben. Diese Adaption setzt weiterhin die Kenntnis des Reduktionsmittelszustandes voraus, welche sowohl über ein Rechenmodell, wie in Kapitel 5.4.4 vorgestellt, oder über eine Sensorik, wie in Kapitel 5.3.3 diskutiert, verwirklicht werden könnte. Bei hohen Betriebspunkten mit Katalysatortemperaturen größer 400°C schwindet der Einfluss des gealterten Reduktionsmittels, da das überschüssige Ammoniak zu überwiegend Stickstoff oxidiert wird.

Eine Ansammlung des infolge Reduktionsmittelalterung erhöhten gelösten Biuretanteils, welcher über einen höheren Schmelzpunkt als Harnstoff verfügt, als Feststoff in der Abgasanlage oder auf der Katalysatoroberfläche konnte in diesen Untersuchungen mit gealterter Reduktionsmittelqualität 4 nicht beobachtet werden. Die Problematik zur Bildung von Ablagerungen in Abgasanlage infolge Dosierung wässriger Harnstofflösung wird im folgenden Kapitel grundlegend untersucht. Der Einfluss einer gealterten Reduktionsmittellösung auf die Ablagerungsbildung wird ebenfalls behandelt.

5.5 Untersuchungen zum Verhalten einer Ablagerungsbildung infolge Reduktionsmitteldosierung

Die Zersetzung der eindosierten wässrigen Harnstofflösung erfolgt nach der Verdampfung des Wasseranteils durch eine Thermolyse und Hydrolyse. Wenn dieser Prozess aufgrund ungünstiger Betriebsbedingungen nicht vollkommen verläuft, können sich Ablagerungen ausbilden, die aus Harnstoff oder den Harnstofffolgeprodukten nach Kapitel 2.5.3 bestehen. Die Wandfilmbildung wird nach Kapitel 4.5 als Vorläuferschritt der Ablagerungsbildung verstanden. Ablagerungen können die Reduktionsmitteldosierung beeinträchtigen, so dass sich der Homogenisierungsgrad verschlechtert und Ammoniak-schlupf als Folge auftritt. Bei besonders starker Ablagerungsbildung in der Eindosierstelle kann die Dosierung vollständig behindert werden, was zum Systemausfall führt.

Die Möglichkeit zur Bildung einer Ablagerung bei der Eindosierung wässriger Harnstofflösung in die Abgasanlage ist bekannt. Die Zersetzungsmechanismen von Harnstoff sind unter Laborbedingungen, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, ebenso bekannt. Das Bildungs- und Zersetzungsverhalten von Harnstoffablagerungen im realen Betrieb der selektiven katalytischen Reduktion mit wässriger Harnstofflösung als Reduktionsmittel ist weitgehend unbekannt. Die folgenden Untersuchungen sollen einen Beitrag zur Aufklärung der Phänomene leisten. Dabei soll der reale Bezug, der in vielen Studien vernachlässigt wird, einen hohen Stellenwert erhalten. Die Vorgehensweise wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Die Ablagerungsbildung infolge Dosierung wässriger Harnstofflösung sowie die unvollständige Harnstoffzerersetzung werden grundlegend untersucht. Auf Basis von realen Dauerlaufversuchen mit Entwicklungsfahrzeugen wird die Ablagerungsbildung zur Darstellung unbekannter Zusammenhänge zunächst phänomenologisch beschrieben und Hypothesen zur Ausbildung von Harnstoffablagerungen werden entwickelt. Ebenso werden diese realen Ablagerungen in ihrem Vorkommen, der Zusammensetzung und des Zersetzungsverhaltens charakterisiert, so dass mechanistische Zusammenhänge erkennbar werden. Die thermischen Verhältnisse im Bereich der Eindosierstelle und Mischungsstrecke werden mittels Messungen unter typischen Bedingungen bestimmt. Auf Basis der Erkenntnisse wird eine geeignete Untersuchungsmethodik im Zeitraffer entwickelt, mit welcher die Einflüsse auf eine Ablagerungsbildung untersucht werden. Nach einer Betrachtung möglicher Einflussgrößen der Ablagerungsbildung werden verschiedene chemische und physikalische Einflussparameter im Zeitraffertest untersucht und bewertet. Der Einfluss eines gealterten Reduktionsmittels, welches nach Kapitel 5.3 über veränderte chemisch-physikalische Eigenschaften verfügt, wird theoretisch betrachtet und experimentell untersucht. Abschließend werden Möglichkeiten zur Ablagerungsminderung vorgestellt und diskutiert.

5.5.1 Phänomenologische Beschreibung

Die Bildung von Ablagerungen konnte im Rahmen von Voruntersuchungen an verschiedenen Stellen in der SCR-Abgasanlage in Abhängigkeit der Betriebsweise beobachtet werden. Die Ablagerungsschwerpunkte nach Abbildung 5.47 treten sowohl an besonders kalten Stellen der Abgasanlage als auch an Stellen mit erhöhtem Reduktionsmitteleintrag auf und werden nachfolgend phänomenologisch beschrieben.

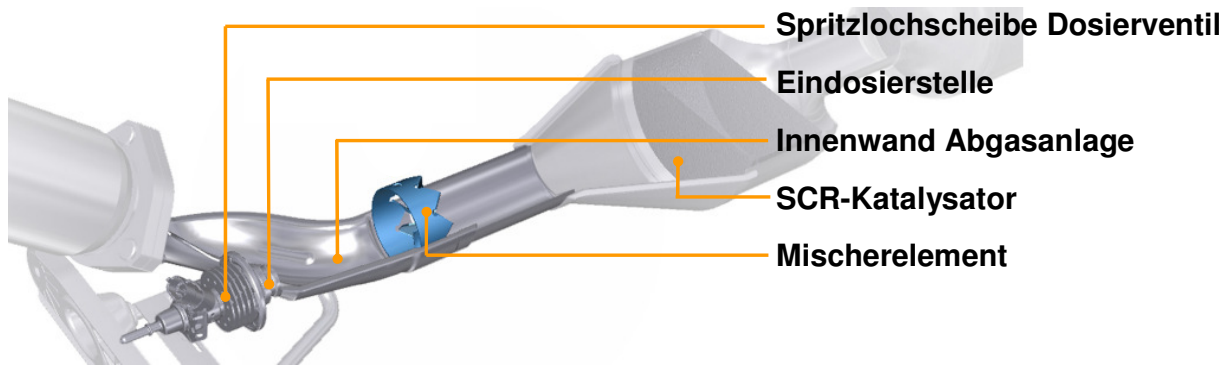


Abbildung 5.47: Ablagerungsschwerpunkte in der SCR-Abgasanlage

Die Ablagerung von Harnstoff und Harnstofffolgeprodukten am Eintritt zum Katalysator konnte in seltenen Fällen bei stationärer Betriebsweise mit Dosierverhältnissen $\alpha_{\text{Red}} > 1$ festgestellt werden. Die Verblockung von SCR-Katalysatoren und das Auftreten von Ablagerungen nach dem Katalysator konnte hingegen nicht beobachtet werden.

Ein Mischerelement ist bei geringen Abständen zwischen Eindosierstelle und SCR-Katalysator nach heutigem Stand der Technik notwendig und wird in einer Vielzahl von Variationen eingesetzt. Der Mischer wird individuell den Anforderungen des SCR-Systems angepasst und erfüllt dabei die zwei grundsätzlichen Aufgaben einer Prallfläche und der Strömungsverwirbelung. Die Gefahr der Ablagerungsbildung ist an diesem Bauteil aufgrund der Prallflächenfunktion besonders hoch, da sich in Abhängigkeit der Tropfen-Wand-Interaktion ein Wandfilm nach Kapitel 4.5 ausbilden kann. Die Ablagerungsbildung konnte in den Voruntersuchungen verstärkt bei kurzen Distanzen zwischen Mischer und Dosierstelle festgestellt werden. Die Kombination aus einer kurzen Distanz und der Schrägrohreindosierung, bei welcher die Dosierung oberhalb über eine Rohrführung in einem Winkel bis zu 90° zur Abgasstromrichtung erfolgt, zeigte in vielen Fällen eine Ablagerungsbildung an der Aufprallfläche und im unteren Abgasrohrbereich auf. Mit einer Anpassung des Mixers konnte das Auftreffen des Reduktionsmittels so optimiert werden, dass der Wandfilm reduziert wird und Ablagerungen nur minimal ausgebildet werden. Diese Maßnahme wird auch von Way et al. (2009) beschrieben, der Elemente mit spezieller Umleitungs- und Verteilungsfunktion zur Vermeidung von Ablagerungen einsetzt. Die Gastemperaturen am Mischer sind im Normalbetrieb größer als 200°C und können während der Dieselpartikelfilterregeneration $400\text{--}600^\circ\text{C}$ betragen,

was der Ablagerungsbildung positiv entgegen wirkt. Bei der Verwendung einer zur Abgasstromrichtung koaxialen Reduktionsmitteleindosierung, wie in Abbildung 2.6 dargestellt, konnte eine Verminderung der Ablagerungsbildung am Mischer beobachtet werden. Bei diesem vorgestellten System konnten allerdings Ablagerungen am Mischer lediglich im stationären Betrieb mit Dosierverhältnissen $\alpha_{\text{Red}} > 1$ festgestellt werden.

Eine Ablagerungsbildung konnte in kalten Bereichen der Innenwände beobachtet werden, die insbesondere durch Störstellen, wie Senken, Falznähte oder Erhebungen gekennzeichnet waren. Die Wandtemperaturen der Abgasrohrführung zwischen Eindosierstelle und SCR-Katalysator befinden sich auf etwa gleichem Niveau wie die Mischertemperaturen und bewirken daher eine Ablagerungsminimierung.

Der Bereich der Eindosierstelle sowie die Flanschverbindung zwischen Dosierventil und Abgasanlage sind aufgrund der geringen Temperaturbeständigkeit des Dosierventils außerhalb des heißen Abgasstromes positioniert. Aus dieser notwendigen Anordnung resultieren vergleichsweise niedrige Wandtemperaturen und Ablagerungen können sich ausbilden. Die Entstehung von Harnstoffablagerungen wurde im Vergleich zu den anderen möglichen Ablagerungsschwerpunkten nach Abbildung 5.47 in diesen Bereichen in erhöhtem Ausmaß beobachtet. Zur Betrachtung der Ablagerungsentwicklung wurden Dauerlaufversuche mit Entwicklungsfahrzeugen durchgeführt, bei denen in regelmäßigen Abständen die Abgasanlage endoskopierte wurde. Diese Untersuchungen zeigten, dass die Ablagerungen direkt an der Flanschverbindung zwischen Dosierventil und Abgasanlage in einer Senke entstehen, die durch die Dichtung hervorgerufen wird.

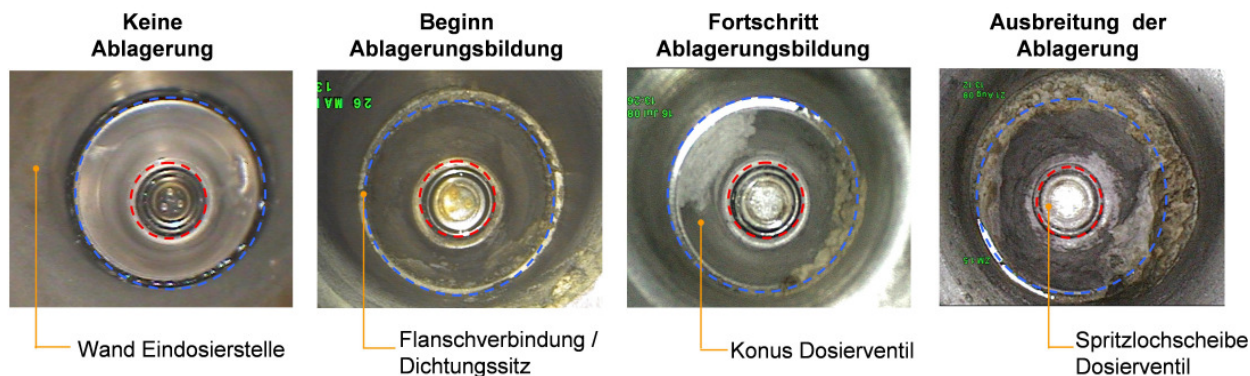


Abbildung 5.48: Fortschreitende Ablagerungsbildung mit der Flanschverbindung als Ausgangspunkt – Endoskopische Darstellung der Eindosierstelle samt Anbindung des Dosierventils in der Abgasanlage – Fahrzeugdauerlauf mit Entwicklungsstand

Die Ablagerung erweitert sich ausgehend von dieser Stelle in beide Richtungen und vermindert im fortgeschrittenen Stadium den Rohrquerschnitt. Die grau-braune Farbgebung der Ablagerungen führt zu der Annahme, dass die Zusammensetzung nicht nur aus Harnstoff besteht, sondern der auskristallisierte Harnstoff teilweise polymerisiert ist. Die elementare Zusammensetzung von Ablagerungen wird im Kapitel 5.5.2 behandelt.

Die Versuchsfahrzeuge sind in Dauerlaufzyklen mit unterschiedlichen Lastprofilen betrieben worden. Daraus wurde die thermische Abhängigkeit zur Bildung von Ablagerungen deutlich. Während Fahrzeuge im dauerhaften Stadtverkehr größere Ablagerungen aufzeigten, erwiesen sich Fahrzeuge mit hochlastiger Betriebsweise als nahezu ablagerungsfrei. Ein Versuch, bei welchem ein Fahrzeug mit bestehender Ablagerung aus dem Stadtverkehr in einem Hochlastzyklus betrieben wurde, zeigte die Rückbildung von Ablagerungen bei höheren Temperaturen durch Zersetzungsmechanismen auf.

Harnstoffablagerungen konnten in den Voruntersuchungen auch direkt auf der Spritzlochscheibe des Dosierventils beobachtet werden. Allerdings zeigte sich, dass diese Ablagerungen im Dauerlaufversuch wechselhaft vorliegen und nicht dauerhaft konstant sind. Aus der überwiegend weißen Farbgebung dieser Ablagerungsart resultiert die Vermutung, dass die Zusammensetzung vorwiegend aus Harnstoff besteht. Die Spritzlochscheibe ist aufgrund von Restmengen und minimaler Leckage einer fast dauerhaften Benetzung mit wässriger Harnstofflösung ausgesetzt, so dass die Harnstoffkristalle leicht wieder gelöst werden können. Eine nahezu vollständige Bedeckung der Spritzlochscheibe konnte bei Dauerlaufversuchen am Motorenprüfstand beobachtet werden. Die Ablagerungsart ähnlich einer Kuppel ist allerdings nur in Kombination mit unzulässig hohen Temperaturen aufgetreten.

Aus dieser phänomenologischen Betrachtung ergibt sich, dass die Ablagerungsbildung im Bereich der Eindosierstelle, wie in Abbildung 5.48 anschaulich beschrieben, hinsichtlich des realen Auftretens am bedeutendsten ist. Bei der Entwicklung eines geeigneten Zeitrafferversuchs zur Abbildung des Ablagerungsverhaltens soll daher diese Art der Ablagerungsbildung vorrangig sein und bezüglich ausgewählter chemischer und physikalischer Einflussparameter untersucht werden.

Ebenso wird in diesem Kapitel deutlich, dass die Beschaffenheit, Farbgebung und Konsistenz der betrachteten Ablagerungsarten in Abhängigkeit der Randbedingungen anders vorliegen kann. Dieses Phänomen wird vermutlich durch einen unterschiedlichen Polymerisationsgrad hervorgerufen. Daher werden im nachfolgenden Kapitel 5.5.2 Harnstoffablagerungen aus realen Dauerlaufversuchen im Hinblick auf Zusammensetzung und Zersetzungsverhalten charakterisiert.

Auf Basis dieser phänomenologischen Betrachtungen werden für den besonders relevanten Bereich der Eindosierstelle Hypothesen zur Wandfilm- und Ablagerungsbildung entwickelt. In den Hypothesen I und II nach Abbildung 5.49 wird die Wandfilmbildung durch Sekundärtropfen und Satellitentropfen verursacht, die entweder direkt durch die Spraycharakteristik oder durch Strömungseffekte hervorgerufen werden. Der Wandfilm sammelt sich besonders an Störstellen wie der Dichtung oder an kalten Stellen wie der Dosierventilkonus, welcher die Wärme über den Kühlkörper des Dosierventils abgeben

kann. Infolge der Wasserverdunstung entstehen Harnstoffkristalle, die sich in einem weiteren Prozessschritt zersetzen oder polymerisieren.

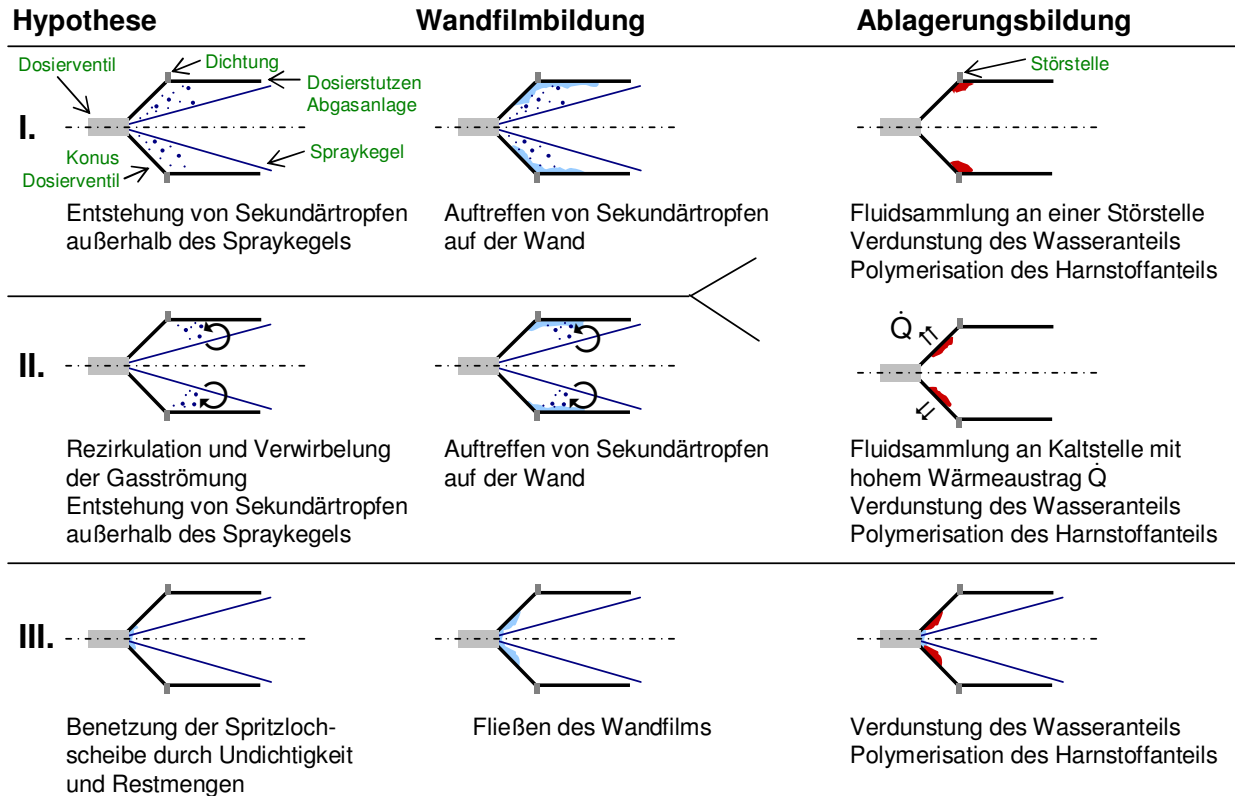


Abbildung 5.49: Hypothesen zur Ablagerungsbildung im Bereich der Eindosierstelle

Die Hypothese III geht von einer dauerhaft benetzter Spritzlochscheibe aus, deren Benetzung sich durch Undichtigkeiten, die beim hydraulischen System nie ganz verhindert werden können oder sich durch Restmengen nach der Dosierung ergeben. Dieses kann zu einer Wandfilmbildung und nachfolgender Ablagerungsbildung nahe der Spritzlochscheibe führen. Die Bildung von dauerhaften Ablagerungen auf der Spritzlochscheibe wird aufgrund der Spüleffekte als unwahrscheinlich betrachtet.

Nachfolgend werden die Ablagerungen hinsichtlich der Zusammensetzung und des Zerfallsverhaltens charakterisiert. Dazu werden reale Proben aus Dauerlauffahrzeugen mit Entwicklungsstand verwendet, deren Ablagerungsbild mit den Hypothesen I und II übereinstimmt.

5.5.2 Charakterisierung von Harnstoffablagerungen

In diesem Kapitel wird die Zusammensetzung verschiedener Ablagerungsarten durch Flüssigchromatographie per Massenspektrometrie-Kopplung (LC-MS) mit der Methode nach Noschka (2006) bestimmt. Das Zersetzungsverhalten der Einzelsubstanzen wird mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Die thermische Beaufschlagung von Harnstoff sowie die thermogravimetrische Analyse der Ablagerungen zeigen grundlegend das Polymerisationsverhalten auf. Ebenso wird das Zersetzungsverhalten realer Ablagerungen deutlich.

Während der Durchführung von Dauerlaufversuchen mit Entwicklungsfahrzeugen konnte eine Ablagerungsbildung bei Fahrzeugen im Schwachlastbetrieb beobachtet werden. Die Ablagerungen sind, wie in Abbildung 5.48 beschrieben, im Bereich der Eindosierstelle aufgetreten und nach der Entnahme labortechnisch untersucht worden. Dazu wird das eingewogene Probenmaterial mit 0,1 %iger Ameisensäure versetzt und 45 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Anschließend wird die Probe filtriert und per LC-MS-Verfahren mit der Methode nach Noschka (2006) bestimmt. Eine Auswahl repräsentativer Zusammensetzungen der aufgetretenen Ablagerungen wird in folgender Abbildung 5.50 dargestellt.

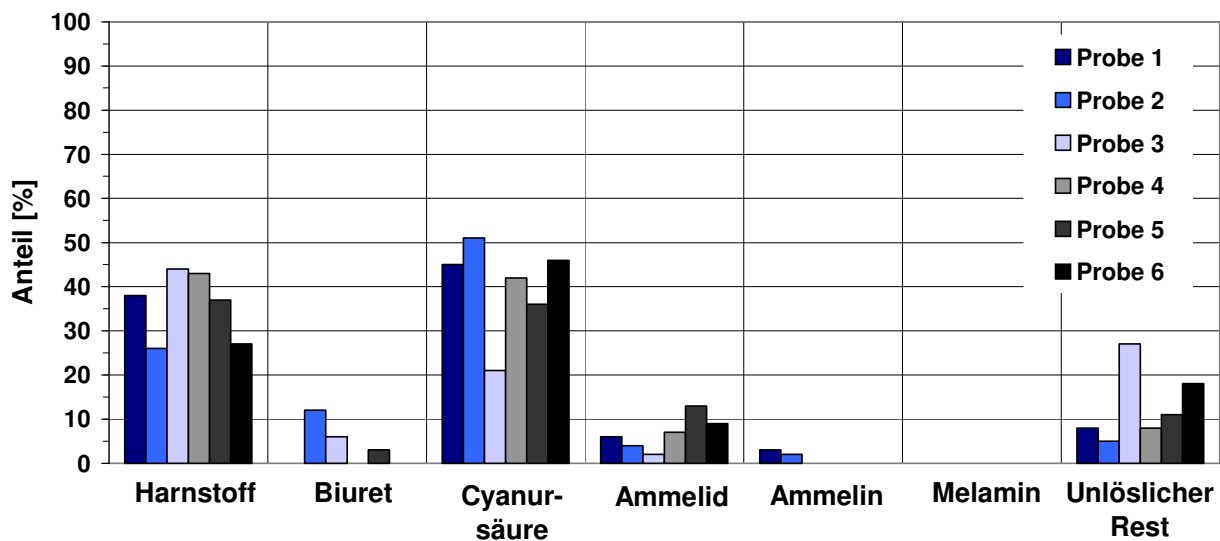


Abbildung 5.50: Typische Ablagerungszusammensetzung aus dem Eindosierbereich bei Fahrzeugbetrieb im Schwachlastdauerlauf – Fahrzeuge mit Entwicklungsstand – LC-MS Analyse

Die Ablagerungen bestehen zu großen Anteilen aus Harnstoff und Cyanursäure, die bei der Polymerisation von Isocyanursäure entstehen kann. Neben diesen Hauptbestandteilen treten ebenfalls Biuret, Ammelid und Ammelin als Harnstofffolgeprodukte auf. Lediglich Melamin konnte in den Ablagerungen nicht nachgewiesen werden. In wenigen Proben ist ein unlöslicher Rest größer 10 % festgestellt worden. Unlösliche Ablagerungsbestandteile können sowohl durch Verunreinigungen als auch durch unlösliche Harnstofffolgeprodukte hervorgerufen werden. Der unlösliche Bestandteil wird im weiteren Ver-

lauf mittels thermogravimetrischer Analysen näher untersucht. Die Unterschiede in der Zusammensetzung ergeben sich vor allem durch die nicht identischen thermischen Verhältnisse in der Abgasanlage, die in Abhängigkeit zum Lastprofil, zur Regenerationshäufigkeit des Dieselpartikelfilters, zur Betriebsdauer und zum Fahrereinfluss stehen. Aufgrund dieser Variantenvielfalt zeigt sich in diesen Untersuchungen keine eindeutige Korrelation zwischen der Ablagerungszusammensetzung und dem Temperaturprofil auf. Der Harnstoff unterliegt nach der Kristallisation Umwandlungsprozessen, aus denen die in Abbildung 5.50 dargestellten und in Kapitel 2.5.3 beschriebenen Harnstofffolgeprodukte resultieren. Untersuchungen von Nishioka et al. (2006), Xu et al. (2007), Dong et al. (2008) und Way et al. (2009) berichten ebenfalls von Ablagerungszusammensetzungen, deren Hauptbestandteil aus Cyanursäure und geringeren Anteilen an Harnstoff und Biuret bestehen. Nishioka et al. (2006) zeigt dazu das Vorkommen von Melamin in Ablagerungen auf dem SCR-Katalysator auf, was in den Untersuchungen dieser Arbeit nicht bestätigt werden kann. Dong et al. (2008) findet ebenfalls einen unlöslichen und bis 1000 °C nicht zersetzbaren Rest von 14,5 % Massenanteil in der Ablagerung, der sich vermutlich aus höhermolekularen Bestandteilen zusammensetzt. Die Harnstofffolgeprodukte Ammelid und Ammelin werden in den genannten Veröffentlichungen nicht erwähnt oder bestimmt. Nachfolgend wird das Zersetzungsverhalten von Ablagerungen untersucht.

Zum Verständnis des Zersetzungsverhaltens von Ablagerungen werden thermogravimetrische Analysen der Einzelsubstanzen nach ADA (2009) in folgender Abbildung 5.51 dargestellt.

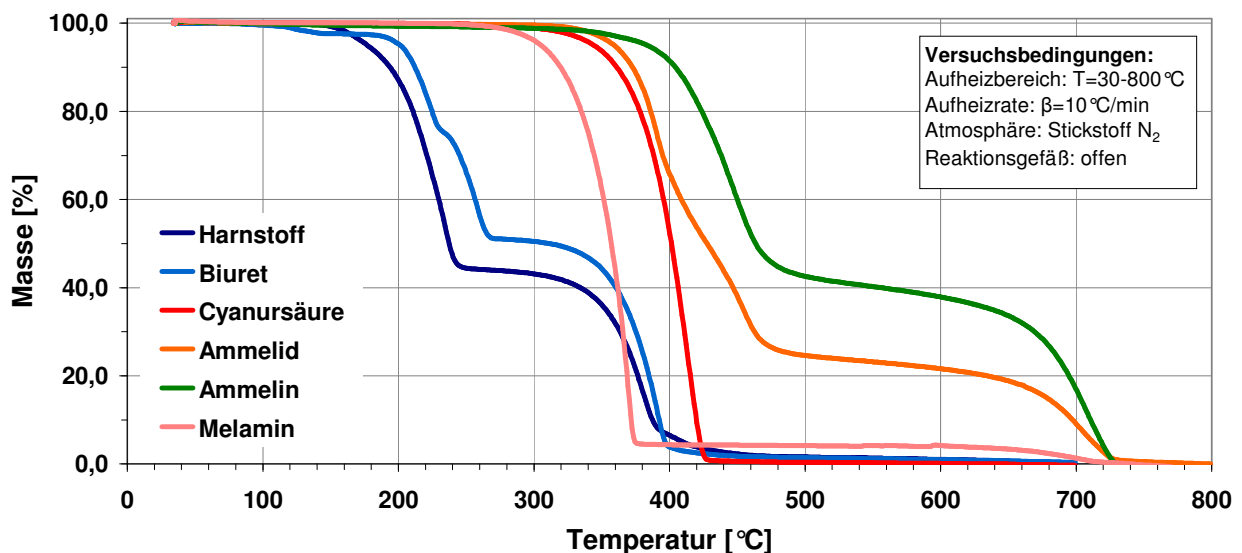


Abbildung 5.51: Thermogravimetrische Analyse der Ablagerungssubstanzen – Daten nach ADA (2009)

Die thermischen Bereiche mit starker Massenabnahme stimmen in guter Näherung mit den Literaturdaten aus Kapitel 2.5.2 überein. Die nach Abbildung 5.51 auftretenden Ablagerungsbestandteile können in drei Temperaturbereiche zusammengefasst werden.

Harnstoff und Biuret zersetzen sich bis zu einer Temperatur von etwa 270 °C zu 50–60 %. Der verbleibende Rest besteht durch Umwandlungsprozesse nach Kapitel 2.5.2 überwiegend aus Cyanursäure und zersetzt sich in dem nachfolgenden Temperaturbereich. Dieser zweite Bereich, in dem die Zersetzung von Melamin und Cyanursäure erfolgt, ist etwa bei einer Temperatur von bis zu 420 °C abgeschlossen. In dem dritten thermischen Bereich größer 420 °C zersetzen sich die Stoffe Ammelid und Ammelin.

Zur Nachbildung der Umwandlungsprozesse wird Harnstoff in einem Versuch von ADA (2009) im labortechnischen Maßstab über eine Dauer von fünf Stunden verschiedenen konstanten Temperaturen ausgesetzt. Dabei wird gezeigt, dass Harnstoff sich bei 150 °C zu etwa 75 % zersetzt. Der verbleibende Restanteil besteht überwiegend aus Biuret. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 200 °C wird der Harnstoff in kürzerer Zeit zu 75 % zersetzt und nimmt danach in der Masse langsam weiter ab, so dass nach etwa drei Stunden insgesamt 90 % zersetzt sind. Der Restanteil besteht überwiegend aus Cyanursäure, die sich nach Abbildung 5.51 erst ab Temperaturen von 350 °C zersetzt. Daraus wird die thermische Abhängigkeit der Ablagerungszusammensetzung deutlich. Bei höheren Temperaturen von etwa 200 °C wird Biuret, das über einen Schmelzpunkt von 193 °C verfügt, zersetzt und Cyanursäure bildet sich aus. Damit wandelt sich der auskristallisierte Harnstoff in Abhängigkeit von Temperatur und Wirkdauer in die Bestandteile Biuret und Cyanursäure um.

Nachfolgend werden typische reale Ablagerungen der durchgeführten Dauerlaufversuche mittels thermogravimetrischer Analysen untersucht, so dass daraus ein reales Zersetzungsverhalten abgeleitet werden kann.

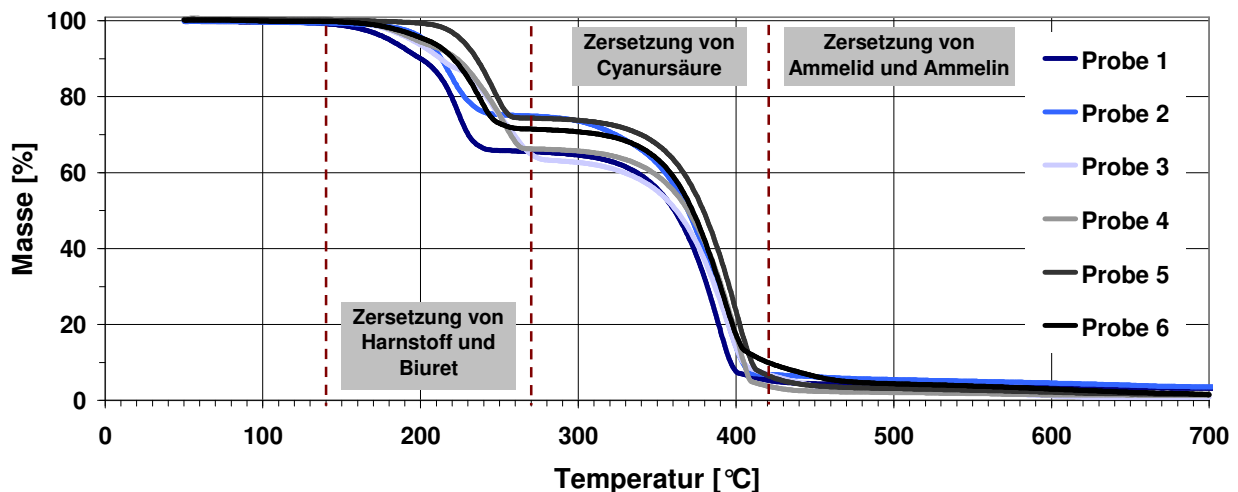


Abbildung 5.52: Zersetzungsverhalten von typischen Ablagerungen aus dem Bereich der Eindosierstelle bei Fahrzeugbetrieb im Schwachlastdauerlauf – Fahrzeuge mit Entwicklungsstand – Darstellung der thermischen Zersetzungsgebiete – Thermogravimetrische Analyse

Aus den thermogravimetrischen Analysen realer Ablagerungen wird ersichtlich, dass etwa 30 % einer typischen Ablagerung sich in einem Temperaturbereich von 140–270 °C

zersetzen. In diesem Bereich werden typischerweise Harnstoff und Biuret zersetzt. Ein großer Anteil von etwa 60 % zersetzt sich erst in einem Bereich von 270–420 °C, welcher gut mit der Zersetzung von Cyanursäure übereinstimmt. Geringe Massenanteile an Ammelid und Ammelin zersetzen sich ab Temperaturen größer 420 °C. Bei einer Temperatur von 700 °C verbleiben lediglich Restanteile von maximal 4 % übrig, bei welchen es sich um höhermolekulare Stoffe oder anorganisches Material handelt. Der Anteil unlöslicher Bestandteile nach Abbildung ist in einzelnen Analysen wie Probe 3 und 6 um ein vielfaches höher. Die TGA-Verläufe weisen allerdings keine signifikanten Unterschiede gegenüber den anderen Proben auf. Dieses führt zu der Vermutung, dass bei dem Analyse-Verfahren nach Noschka (2006) Teile der schwer löslichen Cyanursäure nicht vollständig gelöst werden konnten. Allerdings könnte auch die Polymerisation der Isocyanensäure zum nahezu unlöslichen Cyamelid verantwortlich sein. Diese unlöslichen Bestandteile entsprechen damit nicht dem von Dong et al. (2008) berichteten Restanteil.

Die Zersetzung und Rückbildung von Harnstoffablagerungen stehen in starker Abhängigkeit zu dem Polymerisationsgrad. Die Temperaturen nahe der Eindosierstelle, die nach Kapitel 5.5.1 der Schwerpunkt für Ablagerungen ist, erreichen das notwendige Temperaturniveau größer 270 °C nicht. Folglich können die Harnstofffolgeprodukte Cyanursäure, Ammelid und Ammelin nur unzureichend oder gar nicht zersetzt werden.

5.5.3 Abbildung des Ablagerungsverhaltens im Prüfzyklus

Die Ablagerungsbildung soll auf einem Motorenprüfstand mit einer Prüfmethode im Zeitraffer abgebildet werden. Dazu wird auf Basis real ermittelter Temperaturprofile ein Ablagerungszyklus entwickelt, der eine Bewertung von Einflussparametern auf die Ablagerungsbildung ermöglicht. Der Motorenprüfstand, der bereits in Kapitel 5.4.4 beschrieben wird, wird mit zusätzlichen ansteuerbaren Lüftern zur lokalen Kühlung ausgestattet, so dass sich daraus der Zeitraffereffekt ergibt, da Wandfilmbildung verstärkt auftritt.

Die Dauerlauffahrzeuge mit Entwicklungsstand, deren Ablagerungszusammensetzung in Kapitel 5.5.2 charakterisiert wird, sind mit Datenaufzeichnungsgeräten einschließlich der notwendigen Schnittstelle zum Motorsteuergerät ausgestattet, so dass Lastkollektive sowie Temperaturprofile aus den Messdaten ermittelt werden. Die Abgastemperaturen nach Dieselpartikelfilter liegen bei den Versuchsfahrzeugen mit Ablagerungsbildung in einem Bereich von etwa 200 °C bis 280 °C. Die Wandtemperaturen sind im Bereich der Eindosierstelle aufgrund der Fahrtwindkühlung und der Positionierung, die sich außerhalb des Abgases etwa 50 cm stromabwärts vom Dieselpartikelfilter befindet, niedriger und werden in einem gesonderten Versuch ermittelt. Dazu werden vier Thermoelemente in der Außenwand der Abgasanlage direkt hinter der Flanschverbindung so positioniert, dass die Wandtemperaturen auf dem Kreisbogen der Eindosierstelle ermittelt

werden. Die Messdaten werden während einer Versuchsfahrt unter kundennahen Bedingungen aufgezeichnet. Aus der Auswertung typischer Lastkollektive in dieser Versuchsfahrt ergeben sich die Temperaturen in folgender Tabelle 5.8.

Tabelle 5.8: Ermittelte Abgas- und Wandtemperaturen eines typischen Versuchsfahrzeugs mit Entwicklungsstand

Lastkollektiv	Durchschnittsgeschwindigkeit	Maximalgeschwindigkeit	Umgebungstemperatur	Mittlere Abgas-temperatur nach Dieselpartikelfilter	Mittlere Wandtemperatur Eindosierstelle
[Art]	[km/h]	[km/h]	[°C]	[°C]	[°C]
Stadt	30	60	19,8	210	108
Außerorts	67	104	16,6	269	125
Autobahn	132	151	18,2	346	158
DPF-Reg.	111	150	19,4	630	260

Die Ablagerungsbildung konnte an Versuchsfahrzeugen mit einem Abgastemperaturbereich nach Dieselpartikelfilter von 200 °C bis 280 °C beobachtet werden, was nach Tabelle 5.8 zu mittleren Wandtemperaturen an der Eindosierstelle von etwa 108 °C bis 125 °C führt. Zur Entwicklung einer geeigneten Prüfmethode wird ein bekannter dynamischer Motorenprüfstandzyklus als Ausgangsbasis verwendet, der über eine mittlere Abgastemperatur nach Dieselpartikelfilter von etwa 250 °C verfügt. An diesem Drehzahl-Lastkollektiv wird eine Häufigkeitsanalyse zur Übertragung auf einen stationären Zyklus durchgeführt. Aus dieser Analyse ergeben sich 25 Klassen größer Null, die sinnvoll zu 15 verschiedenen Betriebspunkten zusammengefasst werden. Der Einzelzyklus soll einen dynamischen Charakter erhalten und eine Dauer von 3600 Sekunden nicht überschreiten. Untersuchungen zur Ablagerungsbildung an Konstantpunkten zeigen generell Ablagerungen auf, die allerdings hinsichtlich Art, Beschaffenheit und Ausgangspunkt der Bildung nicht denen aus den realen Dauerlaufversuchen entsprechen. Die Ablagerungsbildung in dieser Prüfmethode soll die reale Ablagerungsart wiedergeben, so dass die nachfolgenden Untersuchungen einen realistischen Bezug erhalten. Die einzelnen Betriebspunkte werden so zu einem Zyklus zusammengesetzt, dass die Schwellen zur Dosierfreigabe nicht unterschritten werden und der Motor stabil mit abgestimmten thermischen Verhalten betrieben wird. Der Bereich der Eindosierstelle wird mittels Lüfter während des Basiszyklus lokal gekühlt, so dass sich ein Zeitraffereffekt einstellen kann. Die Bildung von Ablagerungen ausgehend von der Flanschverbindung, wie in Abbildung 5.48 auf Datenbasis realer Fahrzeugdauerläufe beschrieben, wird nach etwa drei Basiszyklen im Anfangsstadium beobachtet. Zur Ausgestaltung des gesamten Ablagerungszyklus sind im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Ansätze verfolgt worden. Relevante Kenndaten des Basiszyklus werden in nachfolgender Abbildung 5.53 dargestellt.

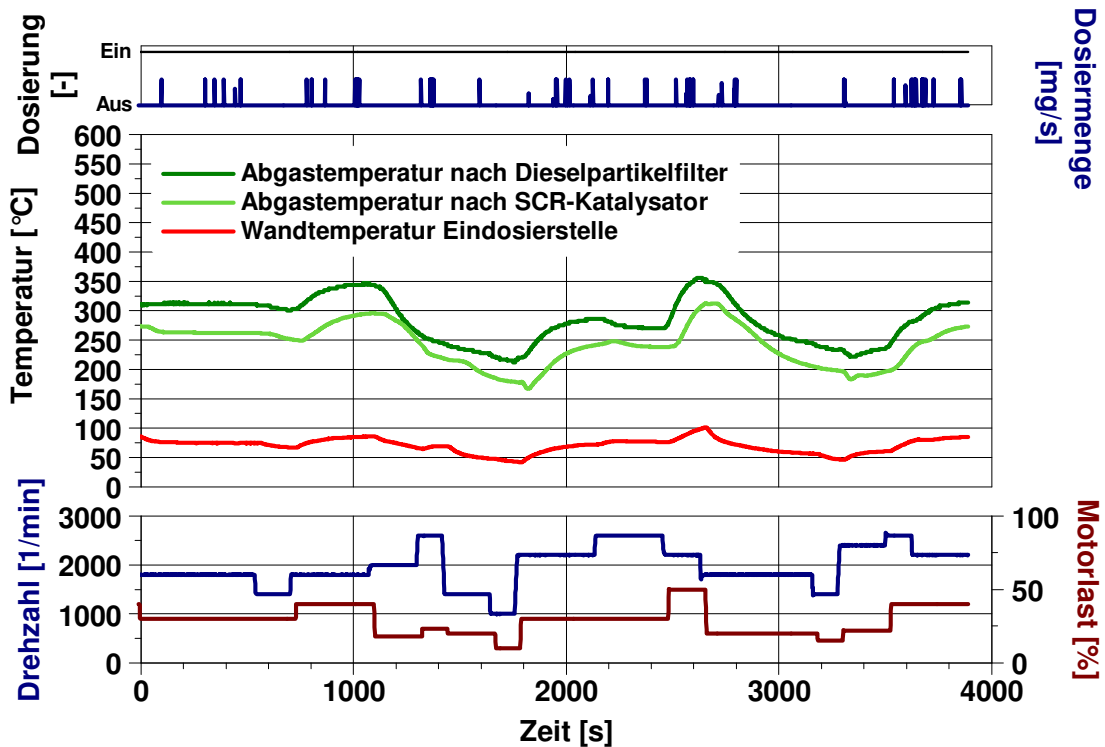


Abbildung 5.53: Relevante Kenndaten des Basiszyklus zur Ablagerungsbildung

Die reale Ablagerungsbildung unterliegt bedingt durch die Regeneration des Dieselpartikelfilters einem ständigen Auf- und Abbauverhalten, was auf den Ablagerungszyklus übertragen werden soll. Dazu wird der Gesamtzyklus mit einer Dauer von etwa 22 Stunden ausgelegt, der aus drei Blöcken mit jeweils sieben Basiszyklen und zwei DPF-Regenerationen besteht. Die Regeneration, die zur Erhöhung der thermischen Verhältnisse führt, wird zur Polymerisation der Ablagerungsansammlung eingesetzt. Allerdings zeigte sich, dass der Harnstoff zu etwa 60 % bis 70 % in gasförmige Stoffe nach der Regeneration, bei welcher Wandtemperaturen im Bereich der Eindosierstelle von etwa 200 °C bis 250 °C auftreten, umgewandelt wird. Der Polymerisationsgrad ist dabei gering geblieben. Mit einer Erweiterung des Ablagerungszyklus um zusätzliche Blöcke aus Basiszyklen und Regenerationen konnte zwar der Polymerisationsgrad leicht erhöht werden, die Zyklusdauer ist mit etwa 70–80 Stunden allerdings relativ lang und wird für die Untersuchungen in dieser Arbeit als nicht zielführend bewertet.

In einem zweiten Ansatz wird eine bestimmte Ablagerungsmasse nach fünf Basiszyklen erzeugt und danach verschiedenen konstanten Wandtemperaturen von 100 °C bis 150 °C ausgesetzt. Die Wandtemperaturen werden über die Lüfterstellung verändert. In diesen thermisch konstanten Punkten wird eine Polymerisation vor der Harnstoffzersetzung analog zu den labortechnischen Untersuchungen nach Kapitel 5.5.2 erwartet. Unter realen Bedingungen konnte ein ausreichender Polymerisationsgrad in einem Zeitrahmen von 24 Stunden trotz vielfacher Variationen von Ablagerungsmasse und anschließender thermischer Beanspruchung nicht so abgebildet werden, dass die Ablagerungen sich nach Abbildung 5.50 ausbilden und in Folgeprodukte umwandeln.

Im dritten Ansatz steht die Erzeugung von Ablagerungen durch Wandfilmbildung im Vordergrund. Zur Untersuchung von grundlegenden Einflüssen auf die Bildung von Ablagerungen ist Harnstoffkristallisation entscheidend. Der Polymerisationsschritt wird als Folge der Harnstoffkristallisation für diese Untersuchungen als sekundär betrachtet. In diesem Ansatz wird zur Verstärkung des Zeitraffereffekts der Bereich der Eindosierungsstelle lokal auf etwa 60 °C bis 70 °C abgekühlt. Die Einstellung der Wandtemperatur auf 70 °C erfolgt mittels zusätzlicher Lüfter in einem Referenzpunkt, der über eine Abgastemperatur nach Dieselpartikelfilter von 288 °C verfügt. Der entwickelte Basiszyklus wird zwölfmal ohne Dieselpartikelfilterregeneration wiederholt. Nach den zwölf Basiszyklen wird eine Konstantstufe ohne Eindosierung zur Konditionierung und Verfestigung der Ablagerung eingestellt. Die Wandtemperaturen betragen in dieser Konstantstufe etwa 80 °C, führen aber zu keiner signifikanten Beeinflussung der Ablagerungsmasse. Der Ablagerungszyklus hat insgesamt eine Dauer von etwa 14 Stunden. In der Abbildung 5.54 werden die Kenndaten des gesamten Ablagerungszyklus dargestellt, der nachfolgend als Prüfmethodik verwendet wird.

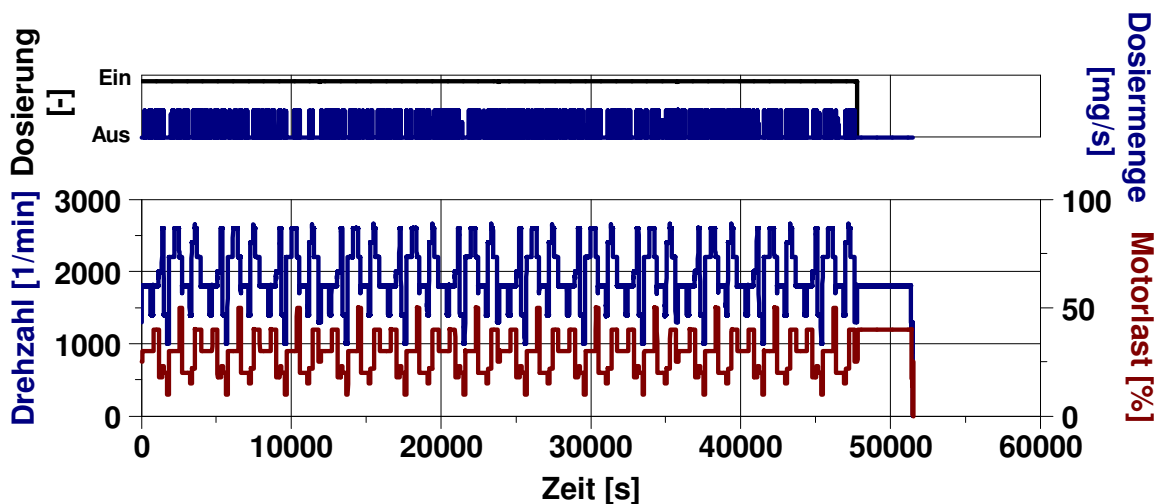


Abbildung 5.54: Kenndaten des gesamten Ablagerungszyklus

Die Ablagerungen entstehen bei diesem Zyklus gemäß der Forderung direkt im Bereich der Eindosierstelle mit der Flanschverbindung als Ausgangspunkt. Die Ablagerungsbildung kann in diesem Zyklus reproduzierbar erzeugt werden. Die Beschaffenheit, Farbe und Konsistenz sind gleich. Für die Ermittlung der Ablagerungsmasse wird bedingt durch Fehler bei der Ablagerungsentnahme und durch Verluste ein Fehler von 10 % angegeben. Die Zusammensetzung der Ablagerungen aus dem Ablagerungszyklus besteht im Referenzversuch zu mindestens 95 % aus Harnstoff. Die Zusammensetzung wird nach jedem Versuch untersucht, so dass Massenverluste durch Polymerisations- und Zersetzungsvorgänge ausgeschlossen werden. Damit bleibt die Vergleichbarkeit von Messungen bewahrt. Nachfolgend werden auf Basis dieses Ablagerungszyklus Bewertungskriterien entwickelt.

5.5.4 Entwicklung von Kriterien zur Ablagerungsbewertung

Eine allgemeine Bewertungsmatrix für Harnstoffablagerungen in Abgasanlagen ist nach heutigem Stand der Technik nicht bekannt. Daher werden in diesem Abschnitt Bewertungskriterien definiert, die eine Diskussion der experimentellen Ergebnisse erlauben. Das entwickelte Bewertungsverfahren besteht aus vier verschiedenen Bewertungskriterien, die nachfolgend vorgestellt werden.

- Maximale Radiusverringerng der Eindosierstelle [%]
- Mittlere Ablagerungsbedeckung der Innenfläche Eindosierstelle [%]
- Ablagerungsmasse als dimensionslose Ablagerungszahl [-]
- Zusammensetzung der Ablagerung [%]

Die maximale Radiusverringerng der Eindosierstelle und die mittlere Ablagerungsbedeckung werden visuell nach einem festgelegten Schema nach Abbildung 5.55 ermittelt. Dazu wird nach jedem Versuch die Eindosierstelle aus verschiedenen Winkeln fotografiert und auf Basis der Bewertungsskalierung nach Anlage 11 und 12 bewertet. Das Verfahren zur visuellen Beurteilung der Ablagerungsbildung wird nachfolgend exemplarisch vorgestellt.


Teil I		Bewertung der Reduktionsmittelaufbereitung und Spraybeeinträchtigung durch Radiusverringerng			
	Innendurchmesser	Innenradius	Maximale Ablagerungsbreite	Bewertung Teil 1	
	[mm]	[mm]	[mm]	Ablagerungsbreite / Innenradius * 100 %	Bewertungszahl
	14	7	2	29	3
Teil II		Bewertung der Ablagerungsbildung auf der Innenfläche Hohlzylinder			
			Bewertung Teil 2		
			Relative Bedeckung der Mantelinnenfläche	Bewertungszahl	
			60	3	
Gesamt		Mittelwert aus Bewertungszahl Teil I und Teil II [-]			3

Abbildung 5.55: Exemplarische Darstellung einer visuellen Bewertung der Radiusverringerng und Ablagerungsbedeckung des Hohlzylinders der Eindosierstelle

Die Radiusverringerng der Eindosierstelle infolge Ablagerungsbildung wird im ersten Teil des Verfahrens ermittelt und ist ein Bewertungsmaß für die Spraybeeinträchtigung, da Teile des Sprays sowie einzelne Tropfen außerhalb des Spraykegels abgelenkt werden können. Dazu wird die Eindosierstelle, wie in Abbildung 5.55 dargestellt, in Dosier-

richtung fotografiert und anschließend digital oder manuell vermessen. Der Quotient aus dem Innenradius und der maximalen Ablagerungsbreite ergibt die relative Radiusverringerng. Diesem berechneten Wert wird mittels der entwickelten Skalierung nach Anlage 11 eine Bewertungszahl zugeordnet. Eine typische Ablagerungsbildung verengt den Dosierradius und breitet sich auf der Innenfläche des Hohlzylinders nach Kapitel 5.5.1 aus. Dieses Verhalten wird als mittlere Ablagerungsbedeckung eingeführt und ist ein Bewertungsmaß für den Ablagerungsfortschritt. Zur visuellen Bewertung wird die Innenfläche der Dosierstelle nach Abbildung 5.55 in verschiedenen Perspektiven fotografiert und die relative Bedeckung der Innenfläche wird mittels der Skalierung nach Anlage 12 als Vergleichsbasis ermittelt. Aus den beiden Bewertungszahlen kann eine Wichtung erfolgen, die zu einer Gesamtbewertung führt. Innerhalb dieser Arbeit wird die Mittelwertbildung zu gleichen Teilen durchgeführt. Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf Abgasanlagen mit abweichender Eindosiergeometrie kann eine andere Wichtung notwendig sein. Bei der nachfolgenden Ergebnisdarstellung werden die Bewertungsteile einzeln dargestellt.

Die Ablagerungen werden nach jedem Versuch aus der Eindosierstelle in einer identischen Prozedur entnommen, so dass die Ablagerungsmasse bestimmt werden kann. Die Dosierung der wässrigen Harnstofflösung erfolgt auf Basis der gemessenen Stickoxidemissionen. Die eindosierte Harnstoffmasse wird vom Steuergerät über die gespeicherte Dosierventilkennlinie und die Öffnungsdauer des Ventils ermittelt und nach jedem Versuch als Gesamtwert ausgegeben. Der Quotient aus der Ablagerungsmasse und der eindosierten Harnstoffmasse ergibt die dimensionslose Ablagerungszahl nach Gleichung 5.35.

$$\text{Ablagerungszahl} = \frac{\text{Ablagerungsmasse [mg]}}{\text{Harnstoffdosiermasse [g]}} * 10^3 \quad [-] \quad \text{Gleichung 5.35}$$

Diese Kennzahl wird in der nachfolgenden Ergebnisdarstellung jeweils grafisch in Abhängigkeit des untersuchten Einflussparameters dargestellt. Die Voraussetzung zur Vergleichbarkeit von Versuchen hinsichtlich der Ablagerungsmasse ist eine identische Zusammensetzung, da Zersetzungs- und Polymerisierungsvorgänge des Harnstoffs nach Kapitel 2.5.2 und 5.5.2 mit Masseverlusten verbunden sind. Der verwendete Ablagerungszyklus ist daher auf die Untersuchung der Harnstoffkristallisation als ersten Schritt der Ablagerungsbildung ausgelegt, so dass die Ablagerungen aus dem Referenzversuch größer 95 % aus Harnstoff bestehen. Die Analyse der Ablagerungszusammensetzung wird neben der Plausibilisierung der Ablagerungszahl als weiteres Bewertungskriterium eingesetzt.

5.5.5 Chemisch-physikalische Einflussparameter der Ablagerungsbildung

Die möglichen Einflussgrößen auf eine Ablagerungsbildung werden zunächst auf Basis der Thesen zur Wandfilmbildung als Ausgangspunkt der Ablagerungsbildung betrachtet. Ausgewählte Einflussparameter werden in diesem Abschnitt experimentell über den in Kapitel 5.5.3 entwickelten Ablagerungszyklus untersucht und mittels der Bewertungsmethodik nach Kapitel 5.5.4 bewertet. Die wesentlichen Einflussgrößen auf die Prozesse der Wandfilm- und Ablagerungsbildung sind die in Tabelle 5.9 aufgeführten Eigenschaften des Reduktionsmittels, des Tropfens und der Wand.

Tabelle 5.9: Einflussgrößen auf die Prozesse der Wandfilm- und Ablagerungsbildung

Reduktionsmittel			Tropfen			Wand		
Dichte	ρ_{Red}	[kg/m ³]	Durchmesser	D_{Tropfen}	[mm]	Temperatur	T_{Wand}	[°C]
Oberflächenspannung	σ_{Red}	[mN/m]	Geschwindigkeit	u_{Tropfen}	[m/s]	Dichte	ρ_{Wand}	[kg/m ³]
Dynamische Viskosität	μ_{Red}	[mPa·s]	Dosierfrequenz	f_{Dosier}	[Hz]	Wärmeleitfähigkeit	λ_{Wand}	[W/(m·K)]
Siedetemperatur	T_{Red}	[°C]	Dosierwinkel	β_{Dosier}	[°]	Wärmekapazität	$C_{p, \text{Wand}}$	[J/(g·K)]
			Dosierdruck	p_{Dosier}	[Pa]	Rauigkeit	$R_{a, \text{Wand}}$	[µm]

Diese Einflussgrößen können mittels der dimensionslosen Kennzahlen Reynolds-Zahl und Weber-Zahl diskutiert werden. Die Reynolds-Zahl stellt nach Gleichung 5.36 das Verhältnis von Trägheitskräften zu viskosen Kräften dar. Die viskosen Kräfte wirken der Tropfenausbreitung bei Wandkontakt entgegen.

$$Re = \frac{\rho_{\text{Red}} * D_{\text{Tropfen}} * u_{\text{Tropfen}}}{\mu_{\text{Red}}} \quad \text{Gleichung 5.36}$$

Die Weber-Zahl gibt nach Gleichung 5.37 das Verhältnis von Trägheitskräften zu Oberflächenkräften wieder und beschreibt damit die Tropfenstabilität. Der Tropfen wird mit zunehmender Weber-Zahl deformiert und verliert seine Kugelform, was sowohl für die Mechanismen bei der Reduktionsmittelzerstäubung sowie Verdampfung als auch beim Aufprall auf die Wand innerhalb dieser Arbeit relevant ist.

$$We = \frac{\rho_{\text{Red}} * D_{\text{Tropfen}} * u_{\text{Tropfen}}^2}{\sigma_{\text{Red}}} \quad \text{Gleichung 5.37}$$

Aus der Reynolds- und Weber-Zahl ergibt sich die Ohnesorge-Zahl, die die Relation der dämpfend wirkenden Zähigkeitskräfte zu den Oberflächenkräften nach Gleichung 5.38 erfasst.

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\mu_{\text{Red}}}{\sqrt{D_{\text{Tropfen}} * \rho_{\text{Red}} * \sigma_{\text{Red}}}} \quad \text{Gleichung 5.38}$$

Nachfolgend werden ausgewählte Eigenschaften, die experimentell untersucht werden, beschrieben und in Abbildung 5.56 veranschaulicht. Die Erwartungen hinsichtlich des Ablagerungsverhaltens werden als Thesen formuliert. Experimentell werden Variationen in den Bereichen der Dosierung, der Wandtemperatur und der Reduktionsmitteleigenschaften durchgeführt. Die weiteren Eigenschaften der Wand werden innerhalb dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt. Gleiches gilt für das Strömungsverhalten im Bereich der Eindosierstelle, was zum Abbau des Wandfilms beitragen kann.

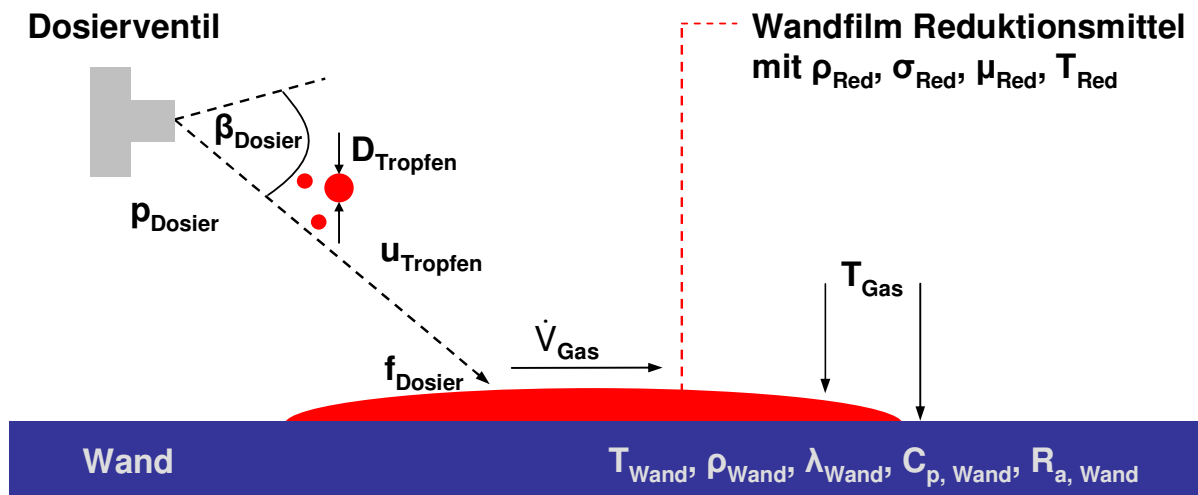


Abbildung 5.56: Schematisches Modell zur Wandfilmbildung und Darstellung der Einflussgrößen

Die Wandtemperatur ist vermutlich eine der wesentlichen Einflussgrößen bei der Bildung von Wandfilmen und wird daher experimentell untersucht. Die physikalischen Phänomene beim Auftreffen von Tropfen auf der Wand variieren nach Kapitel 4.5 in Abhängigkeit der Temperatur. Falls die Wandtemperatur die typische Leidenfrosttemperatur übersteigt, entsteht zwischen dem Tropfen und der Wand ein Dampfpolster, was die Bildung von Wandfilmen verhindert. Das Regime Rebound kann damit der Ablagerungsbildung entgegen wirken. Untersuchungen nach Steinbach (2007) berichten für dieses Reduktionsmittel von einer Leidenfrosttemperatur von 314 °C, die in Abhängigkeit der Rauigkeit ansteigt. Auf Basis der Temperaturmessungen in Kapitel 5.5.3 werden Wandtemperaturen im Leidenfrostbereich für dieses System ausgeschlossen. Daher wird die Verdampfungsrate des Wandfilms für den Vorgang der Kristallisation von entscheidender Bedeutung sein. Diese wird neben der Gastemperatur auch durch die Wandtemperatur bestimmt. Ebenso wird der Zersetzungs- und Polymerisationsgrad des auskristallisierten Harnstoffs von der Wandtemperatur beeinflusst. Die Abgastemperatur, Tropfentemperatur und die Wärmekapazität der Wand sind die maßgeblichen Einflussgrößen zur Bestimmung der thermischen Wandverhältnisse. Die Erhöhung der Wandtemperatur verursacht vermutlich zwei Effekte. Die Verdampfungs- und Zersetzungsrate des Wandfilms steigt an, was mit der Minderung der Ablagerungsbildung verbunden ist. Dazu kann sich der auskristallisierte Harnstoff in Abhängigkeit der Temperatur in Folgeprodukte umwandeln.

Die Tropfen- und Dosiereigenschaften werden im Bereich der Dosierung zusammengefasst. Die Dosierfrequenz ist mit der Auftrefffrequenz beim Wandkontakt der Tropfen gleichzusetzen und beeinflusst damit mutmaßlich die Wandfilmbildung. Hohe Dosierfrequenzen können die Wandtemperatur mindern und damit die Verdampfungs- und Zersetzungsrates des Wandfilms herabsetzen, was zu einer verstärkten Ablagerungsbildung führen kann.

Neben der Dosierfrequenz wird auch der Einspritzdruck hinsichtlich der Ablagerungsbildung experimentell untersucht. Der Einspritzdruck beeinflusst die Tropfenaustrittsgeschwindigkeit und damit die kinetische Energie des Tropfens, was zu einer verringerten Wandfilmbildung führen kann. Dazu beeinflusst der Einspritzdruck die Tropfengröße und führt bei höherem Einspritzdruck zu kleineren Tropfen. Die kleineren Tropfen können schneller verdampft werden, so dass der Wandkontakt wahrscheinlich vermindert werden kann. Insgesamt wird aus der Erhöhung des Einspritzdrucks eine verminderte Ablagerungsbildung erwartet.

Die Tropfengröße wird durch den Sauterdurchmesser (SMD) beschrieben, welcher der Durchmesser eines repräsentativen Tropfens ist, dessen Verhältnis von Volumen zu Oberfläche gleich dem Verhältnis von Gesamtvolumen zu Gesamtoberfläche aller Tropfen ist [Merker et al. 2006]. Die Tropfengröße lässt sich geometrisch durch die Ausgestaltung der Spritzlochscheibe (SLS) bestimmen. Größere Tropfen erhöhen nach Gleichung 5.36 und 5.37 die Trägheitskräfte und können zu einer größeren Eindringtiefe verbunden mit schlechterem Verdampfungsverhalten führen. Dieses kann je nach Impuls mit einem geringeren Wandeintrag verbunden sein. Kleine Tropfen verfügen hingegen über bessere Verdampfungseigenschaften, können aber auch aufgrund geringerer Trägheit durch Strömungseinflüsse leichter abgelenkt werden. Die experimentellen Untersuchungen sollen zur Klärung beitragen, welcher Effekt in diesem System dominiert.

Der Dosierwinkel hat einen wesentlichen Einfluss auf die Wandfilmbildung, da in Abhängigkeit der geometrischen Gestaltung des Dosierkegels die Anzahl direkter Treffer variieren kann. Größere Dosierkegel führen vermutlich zu stärkerer Ablagerungsbildung.

Die Reduktionsmitteleigenschaften werden zunächst auf den Wandfilm übertragen, unterliegen allerdings bedingt durch Eintrags- und Verdampfungsvorgänge des Wandfilms einer kontinuierlichen Veränderung. Die Oberflächenspannung des Reduktionsmittels wirkt den Trägheitskräften des Tropfens nach Gleichung 5.37 entgegen und kann damit die Tropfenstabilität beeinflussen. Eine verringerte Oberflächenspannung führt zu kleineren Tropfen, die bedingt durch bessere Verdampfung vermutlich den Wandeintrag herabsetzen. Gleichzeitig wird das Fließverhalten von Wandfilmen neben der Viskosität von der Oberflächenspannung bestimmt. Die Einflussnahme der Oberflächenspannung wird ebenfalls experimentell untersucht. Die veränderten Stoffeigenschaften infolge Reduktionsmittelalterung nach Kapitel 5.3 werden im Kapitel 5.5.6 näher untersucht.

5.5.5.1 Einfluss der Wandtemperatur

Die Wandtemperatur gehört bei der Bildung von Wandfilmen zu den wesentlichen Einflussgrößen und wird in dieser Untersuchungsreihe mittels Variation der Lüfterstellung eingestellt. Der thermische Untersuchungsbereich erstreckt sich von etwa 50 °C bis 100 °C, da Temperaturen größer 100 °C aufgrund des Zeitraffereffekts zu sehr geringer Ablagerungsbildung führen und Temperaturen kleiner 50 °C aufgrund der niedrigen Verdampfungsrates geringe Kristallisationsvorgänge bewirken. In der folgenden Abbildung 5.57 werden die Untersuchungsergebnisse der optischen Bewertung und die Ablagerungszahl in Abhängigkeit der Wandtemperatur nahe der Eindosierstelle dargestellt, die als mittlerer Wert aus einem Basiszyklus nach Kapitel 5.5.3 gebildet wird. Die Messungen werden dreifach durchgeführt. Die optischen Bewertungszahlen der Einzelmessung werden ebenso gemittelt wie die Ablagerungszahl, die mit einfacher Standardabweichung als Fehler angegeben wird.

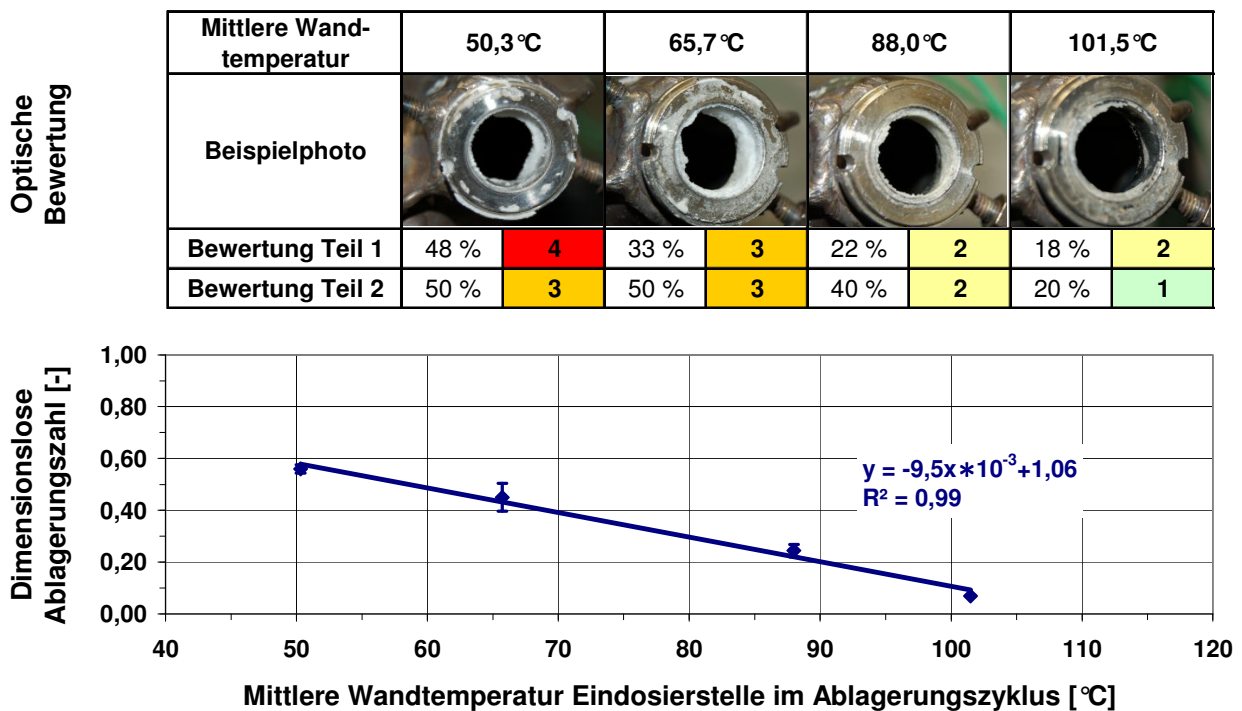


Abbildung 5.57: Einfluss der Wandtemperatur auf die Ablagerungsbildung in der Eindosierstelle – Darstellung der optischen Bewertung und Abhängigkeit der Ablagerungszahl von der mittleren Wandtemperatur für einen Bereich von 50–100 °C im Ablagerungszyklus

Die optische Bewertung nach Abbildung 5.57 zeigt die Minderung der Ablagerungsbildung bei zunehmender Wandtemperatur deutlich auf, was durch die lineare Abnahme der Ablagerungszahl im Untersuchungsbereich von etwa 50 °C bis 100 °C bestätigt wird. Auffällig ist in der Bewertung Teil 2 nach Abbildung 5.57 die unregelmäßige Bedeckung der Mantelinnenfläche bei 50 °C. Die Ablagerungen befinden sich hauptsächlich im unteren Teil des Hohlzylinders der Abgasanlage. Dieses wird bei der optischen Bewertung nicht berücksichtigt, ergibt allerdings eine Zunahme der Ablagerungsmasse im Ver-

gleich zur Wandtemperatur von $65,7^{\circ}\text{C}$, was durch die höhere Ablagerungszahl deutlich wird. Die Ursache dieses Phänomens liegt vermutlich in der Verdampfungs- und Zersetzungsrate des Wandfilms, die mit abnehmender Wandtemperatur so gering wird, dass Harnstoff nur geringfügig auskristallisiert. Dadurch können Spül- sowie Lösungseffekte auftreten, die zu einer Verschiebung der Ablagerungsbildung im unteren Bereich des Hohlzylinders führen können. Die weitere Absenkung der Wandtemperatur bewirkt vermutlich eine geringere Ablagerungsmasse im Bereich der Eindosierstelle, da die flüssige Phase des Reduktionsmittels zu einer Verteilung der Ablagerungen in der gesamten Abgasanlage führt. Die optische Bewertung Teil 2 nach Abbildung 5.57 zeigt bei höheren Temperaturen einen deutlichen Rückgang der bedeckten Mantelfläche. Dagegen ändert sich die Radiusverringerng zwischen den Temperaturen von 88°C bis $101,5^{\circ}\text{C}$ nur geringfügig. Dieses bestätigt die Entstehungshypothesen I und II nach Abbildung 5.49, bei denen von einer Fluidansammlung in Störstellen und anschließender Ablagerungsbildung ausgegangen wird. Die Ablagerungsbildung scheint in diesem Zeitrafferversuch bei hohen Temperaturen linear gegen Null zu verlaufen. Unter realen Bedingungen ohne Zeitraffereffekt wird ein eher asymptotisches Verhalten vermutet.

Auf Basis dieser Untersuchung kann deutlich gezeigt werden, dass die Erhöhung der Wandtemperatur eine verminderte Ablagerungsbildung zur Folge hat, was bereits als These in Kapitel 5.5.5 formuliert wurde. Die Ursache liegt vermutlich in einer höheren Verdampfungs- und Zersetzungsrate des Wandfilms. Die Möglichkeit des Rebounds beim Wandkontakt wird für dieses vorliegende System weiterhin ausgeschlossen, da der thermische Bereich des Leidenfrostphänomens in dieser Untersuchungsreihe nicht erreicht wird. Bei höheren Temperaturen ist das Einsetzen des Phänomens Break-up beim Wandkontakt des Tropfens möglich. Dazu sei erwähnt, dass die direkte Temperatur an der Wandoberfläche höher ist als die angegebene Wandtemperatur, die über Thermolemente aus dem Wandinneren ermittelt wird. Der thermische Zerfall der Tropfen beim Break-up führt zu einem besseren Verdampfungsverhalten, was den Wandeintrag mindern kann. Dieses Regime kann damit einen Beitrag zur Ablagerungsminderung leisten.

Die These zur möglichen Umwandlung des Harnstoffs in Folgeprodukte als Nebeneffekt bei der thermischen Ablagerungsminderung, kann innerhalb dieser Untersuchungsreihe nicht bestätigt werden. Allerdings liegen die möglichen Temperaturen aufgrund des Zeitraffereffekts vermutlich zu niedrig, so dass hier keine Umwandlungsprozesse abgebildet werden. Zur Bestätigung der These wird auf die Laboruntersuchungen zur thermischen Alterung des Harnstoffs in Kapitel 5.5.2 verwiesen.

5.5.5.2 Einfluss der Einspritzfrequenz

Die Einspritzfrequenz des Dosierventils ist gleichzusetzen mit der Auftrefffrequenz der Tropfen beim Wandkontakt. Bei Erreichen einer Dosiermindestmenge wird die Frequenz abgesenkt. Die Einspritzfrequenz gehört zu den Variationsmöglichkeiten der Reduktionsmitteldosierung und wird im weiteren Verlauf auf Einflussnahme bei Ablagerungsbildung untersucht. In dieser Versuchsreihe wird ein Frequenzbereich von 2 Hz bis 8 Hz mit jeweils dreifacher Messung untersucht. Die optische Bewertung der beiden Einzelteile wird als gerundeter Mittelwert aus den drei Einzelbewertungen der Messungen gebildet. Die Ablagerungszahl gemäß Gleichung 5.35 wird ebenfalls als Mittelwert der Messungen einschließlich einfacher Standardabweichung in Abbildung 5.58 dargestellt.

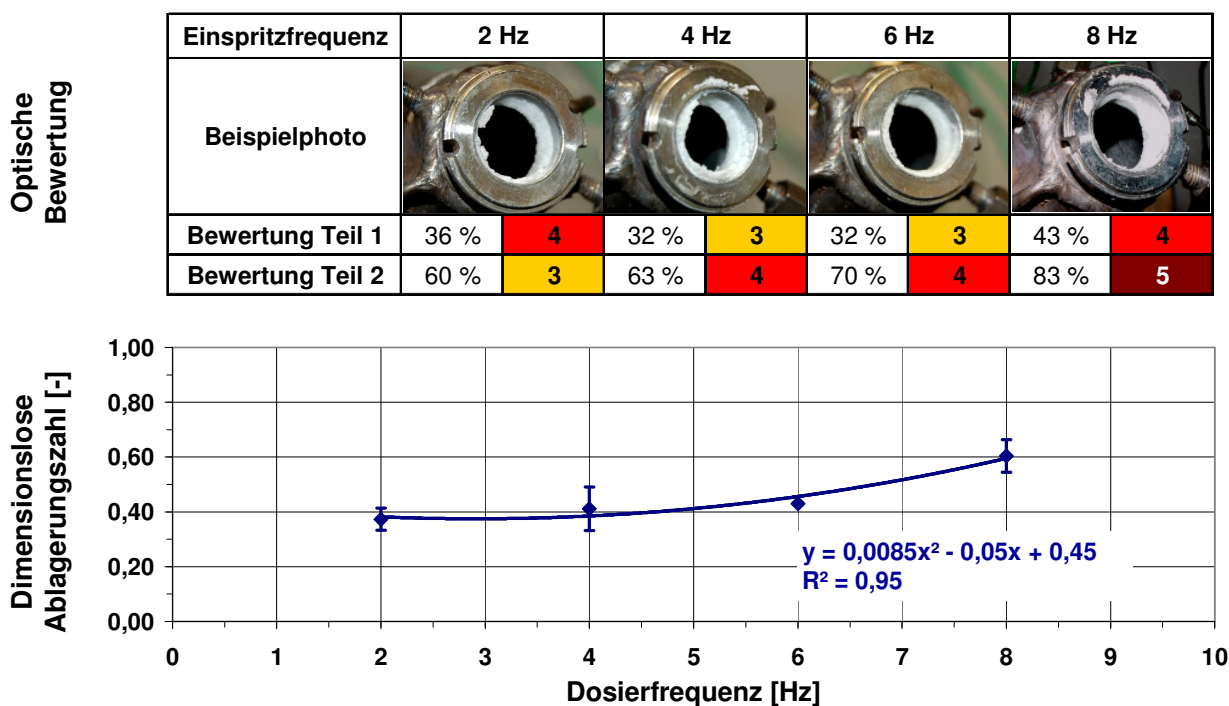


Abbildung 5.58: Einfluss der Einspritzfrequenz auf die Ablagerungsbildung in der Eindosierstelle – Darstellung der optischen Bewertung und Abhängigkeit der Ablagerungszahl von der Einspritzfrequenz für einen Untersuchungsbereich von 2–8 Hz im Ablagerungszyklus

Die optischen Bewertungen und die ermittelten Ablagerungszahlen zeigen für den untersuchten Bereich von 2 Hz bis 6 Hz keine signifikanten Änderungen auf. Eine deutliche Erhöhung der Ablagerungsbildung wird erst bei einer Frequenz von 8 Hz bemerkbar. Aus dem Verhalten der Ablagerungszahl wird in Abbildung 5.58 eine Trendlinie angegeben, die den Zusammenhang im Untersuchungsbereich näherungsweise bestimmt. Das Ablagerungsverhalten wird vermutlich jenseits der Untersuchungsgrenzen nicht über den ermittelten Zusammenhang beschreibbar sein, wie nachfolgend dargestellt wird. Grundsätzlich wird die formulierte These nach Kapitel 5.5.5 aber durch diese experimentellen Ergebnisse bestätigt.

Die erhöhte Ablagerungsbildung bei steigender Frequenz kann durch zwei unterschiedliche Effekte verursacht werden. Zum einen wird bei jeder Dosierung zu Beginn eine geringe Anzahl an Tropfen mit einem Impuls außerhalb des Dosierkegels versehen, so dass diese nach dem Wandkontakt einen Film ausbilden können. Bei höheren Frequenzen steigt demzufolge ebenfalls die gesamte Fehlmenge an, was zu einer Stärkung des Wandfilms führt. Zum anderen kann die Ursache in der gestiegenen Auftrefffrequenz der Tropfen auf der Wand begründet sein. Bei konstantem Reduktionsmittelmassenstrom verringert sich bei erhöhter Frequenz die Dauer der Dosierperiode. Die Frequenzerhöhung von 2 Hz auf 8 Hz ergibt beispielsweise eine Verkürzung der Periodendauer von 0,5 Sekunden auf 0,125 Sekunden. Diese Periode unterteilt sich wiederum in Abhängigkeit vom Verhältnis der Dosierventilansteuerung, auch Tastverhältnis genannt, in einen Zeitraum mit offenem und geschlossenem Dosierventil. Der Zeitraum mit geschlossenem Dosierventil kann als Verdampfungs- und Zersetzungszeitraum des Wandfilms verstanden werden, da nur in dieser Zeit keine erneute Benetzung erfolgt. Folglich verkürzt sich bei steigender Frequenz auch der Verdampfungszeitraum. Die Verdampfung und Zersetzung des Wandfilms erfolgt nicht linear in Abhängigkeit der Filmdicke, sondern steigt bei dünner werdenden Wandfilmen stärker an. Bei einer Verkürzung des möglichen Verdampfungs- und Zersetzungszeitraums wird der Wandfilm somit dauerhaft in geringerem Ausmaß abgebaut. Die Verdampfungs- und Zersetzungsrate des Wandfilms ist damit gesunken, was zu einem Anstieg der Ablagerungen führt. Gleichzeitig werden durch eine erhöhte Auftrefffrequenz die Temperaturen der Wand und des Wandfilms infolge erhöhter Kühlung herabgesetzt, was ebenfalls mit einer Minderung der Verdampfungs- und Zersetzungsrate verbunden ist.

Bei weiterer Erhöhung der Frequenz wird ein Anstieg der Ablagerungsbildung vermutet bis eine mechanische Grenze hinsichtlich der Öffnungs- und Schließzeiten der Ventilschleppnadel erreicht wird.

Bei Frequenzen kleiner 2 Hz wird die Periodendauer samt Zeitraum der Ventilöffnung größer. Der Wandfilm kann bedingt durch den langen Zeitraum des Reduktionsmitteleintrags beginnen zu fließen und verlagert sich demzufolge in andere Bereiche der Abgasanlage. Aufgrund des schlechteren Verdampfungsverhaltens in der Gasphase werden Frequenzen unter 1,5 Hz im Allgemeinen bei dieser Anwendung nicht verwendet.

5.5.5.3 Einfluss des Einspritzdrucks

Der Einspritzdruck gehört zu den möglichen Variationsgrößen bei Dosierung wässriger Harnstofflösung und wird nachfolgend hinsichtlich der Einflussnahme auf die Ablagerungsbildung untersucht. Die verwendete Förderpumpe kann Einspritzdrücke bis etwa 7500 mbar erzeugen. Zur Sicherstellung eines gleich bleibenden Druckniveaus wird das Leitungssystem nach jeweils drei Basiszyklen entleert und befüllt, was ein Aufschwingen des Fluidsystems verhindert. Die Versuche werden für den jeweiligen Einspritzdruck in einem Druckbereich von 3000 mbar bis 7000 mbar dreifach durchgeführt. Die optische Bewertung der beiden Einzelteile wird als gerundeter Mittelwert aus den drei Einzelbewertungen der Messungen gebildet. Die Ablagerungszahl, die sich aus der Ablagerungsmasse im Verhältnis zu eingebrachter Harnstoffmasse ergibt, wird ebenfalls als Mittelwert der Einzelmessungen dargestellt. Der angegebene Fehler entspricht der einfachen Standardabweichung.

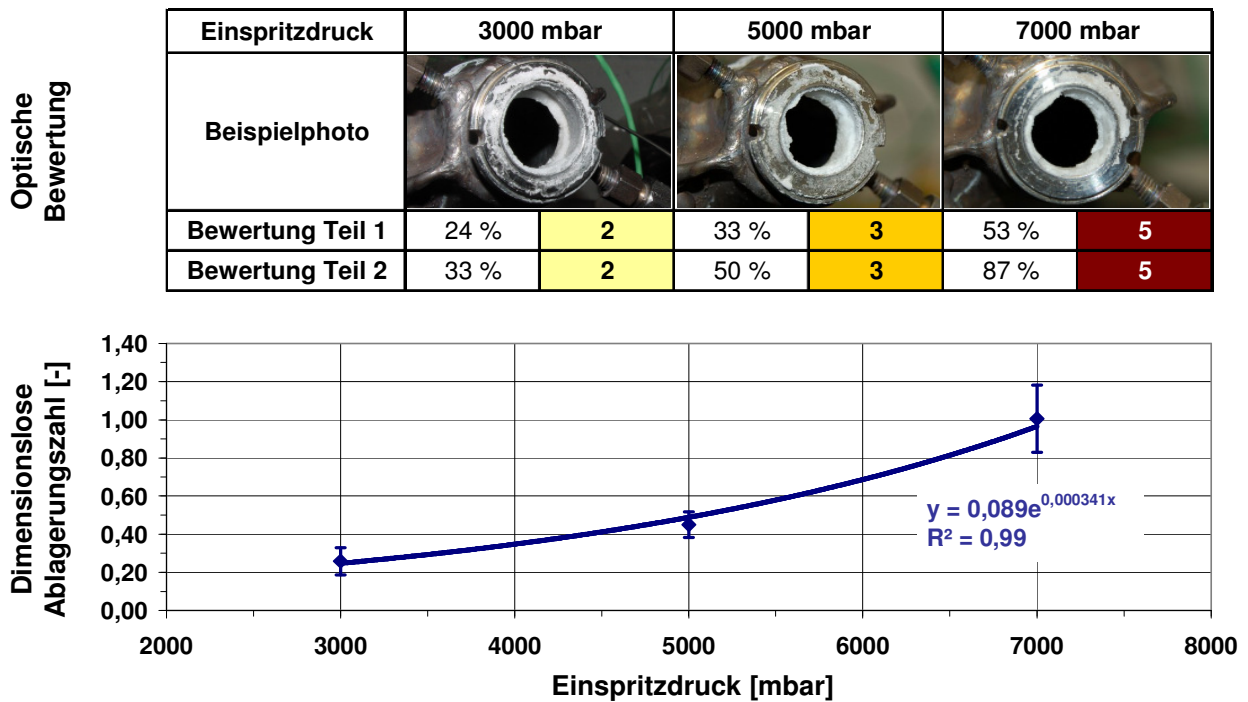


Abbildung 5.59: Einfluss des Einspritzdrucks auf die Ablagerungsbildung in der Eindosierstelle – Darstellung der optischen Bewertung und Abhängigkeit der Ablagerungszahl vom Einspritzdruck für einen Untersuchungsbereich von 3000–7000 mbar im Ablagerungszyklus

Die optische Bewertung zeigt entgegen der These nach Kapitel 5.5.5 eine erhöhte Ablagerungsbildung bei steigendem Einspritzdruck für den untersuchten Druckbereich von 3000 mbar bis 7000 mbar auf. Besonders auffällig verhält sich der Ablagerungszuwachs bei einem Einspritzdruck von 7000 mbar, was zur Annahme eines exponentiellen Verhaltens im untersuchten Bereich führt. Die Radiusverringerung nimmt insbesondere im oberen Bereich des Rohrquerschnitts im Vergleich zu den Ergebnissen bei geringerem Einspritzdruck stark zu, während die Mantelinnenfläche beinahe vollständig bedeckt ist.

Der dargestellte Verlauf der Ablagerungszahl bestätigt ein exponentielles Verhalten für den Untersuchungsbereich von 3000-7000 mbar.

Die These nach Kapitel 5.5.5, dass eine erhöhte kinetische Energie des Tropfens zu einer geringeren Wandbenetzung mit verminderter Ablagerungsbildung führt, kann an dem vorliegenden System nicht bestätigt werden. Ebenso führt das verbesserte Verdampfungsverhalten kleiner Tropfen bei hohem Einspritzdruck nachweislich nicht zu dem erwarteten Effekt. Daraus ergeht die Vermutung, dass kleinere Tropfen nicht unmittelbar durch schnelle Verdampfung zu einer geringen Wandbenetzung führen, sondern auch einen gegenteiligen Effekt hervorrufen können. Kleinere Tropfen sind mit einer Massenabnahme verbunden, was zu einer verringerten Trägheit führen kann. Der Effekt der Bildung von Kleinst- und Satellitentropfen scheint besonders bei erhöhtem Einspritzdruck mit entsprechend großer Tropfengeschwindigkeit bedeutsamer zu werden. Dieser Zusammenhang von höheren Weberzahlen mit größeren Geschwindigkeiten und dem Tropfenzerfall durch aerodynamische Wirkmechanismen wird beispielsweise von Krome (2004) bei der Betrachtung von direkter Dieselmotoreinspritzung anschaulich beschrieben. Die größere Anzahl kleiner Tropfen versehen mit höheren Geschwindigkeiten bei steigendem Einspritzdruck führt vermutlich zu einer größeren Wandbenetzung, was letztlich die Bildung von Harnstoffablagerungen in diesem Untersuchungsbe- reich verstärkt. Die gesteigerte Wandfilmbildung kann sowohl auf die Ablenkung von Tropfen mit geringerer Masse als auch auf die verminderte Eindringtiefe der Tropfen mit geringerer Trägheit zurückgeführt werden.

Bei weiterer Steigerung des Einspritzdrucks wird solange eine Fortführung des expo- nentiellen Verhaltens der Ablagerungszahl erwartet, bis sich die Kristallisationsrate auf- grund von Lösungseffekten durch starke Wandfilmbildung vermindert. Dieses kann die Ablagerungsbildung durch Fließen der Ablagerungsmasse auf weitere Bauteile der Ab- gasanlage jenseits der Eindosierstelle verlagern und entspricht damit nicht dem nach Kapitel 5.51 bekannten realen Ablagerungsverhalten.

Die Absenkung des Einspritzdrucks über den Untersuchungsbereich hinaus führt ver- mutlich nicht dauerhaft zu einem asymptotischen Verhalten der Ablagerungszahl. Bei niedrigen Einspritzdrücken mit kleinen Tropfengeschwindigkeiten und großen Tropfen- durchmessern steigt der Schwerkrafteinfluss, so dass der Wandfilm sich im unteren Be- reich der Eindosierstelle vergrößert und Harnstoffablagerungen aufgebaut werden kön- nen.

Die Vermutung einer stärkeren Ablagerungsbildung durch kleinere Tropfen kann in die- ser Untersuchungsreihe nicht vollständig geklärt werden, wird allerdings in dem nach- folgenden Kapitel näher untersucht.

5.5.5.4 Einfluss des Einspritzwinkels und der Tropfengröße

Der Einspritzwinkel und die Tropfengröße gehören zu den elementaren Kenngrößen einer Einspritzcharakteristik. Beide Größen werden primär konstruktiv über die Beschaffenheit der Spritzlöcher ausgelegt. Die Güte der Einspritzcharakteristik ist für den Übergang des Einzeltropfens in die Gasphase bedeutsam und kann daher ebenfalls auf die Ablagerungsbildung Einfluss nehmen. In dieser Untersuchungsreihe wird der Einfluss der Einspritzwinkel 10° und 16° bei näherungsweise gleicher Tropfengröße untersucht. Ebenso wird die Einflussnahme der Tropfengröße bei einem Einspritzwinkel von 10° über einen Bereich von 114 µm bis 192 µm experimentell ermittelt. Die Messungen werden jeweils dreifach durchgeführt und bei der optischen Bewertung als gerundete Mittelwerte aus den einzelnen Bewertungen dargestellt. Die Ablagerungszahl ergibt sich ebenfalls aus dem Mittelwert der Messungen mit angegebener einfacher Standardabweichung.

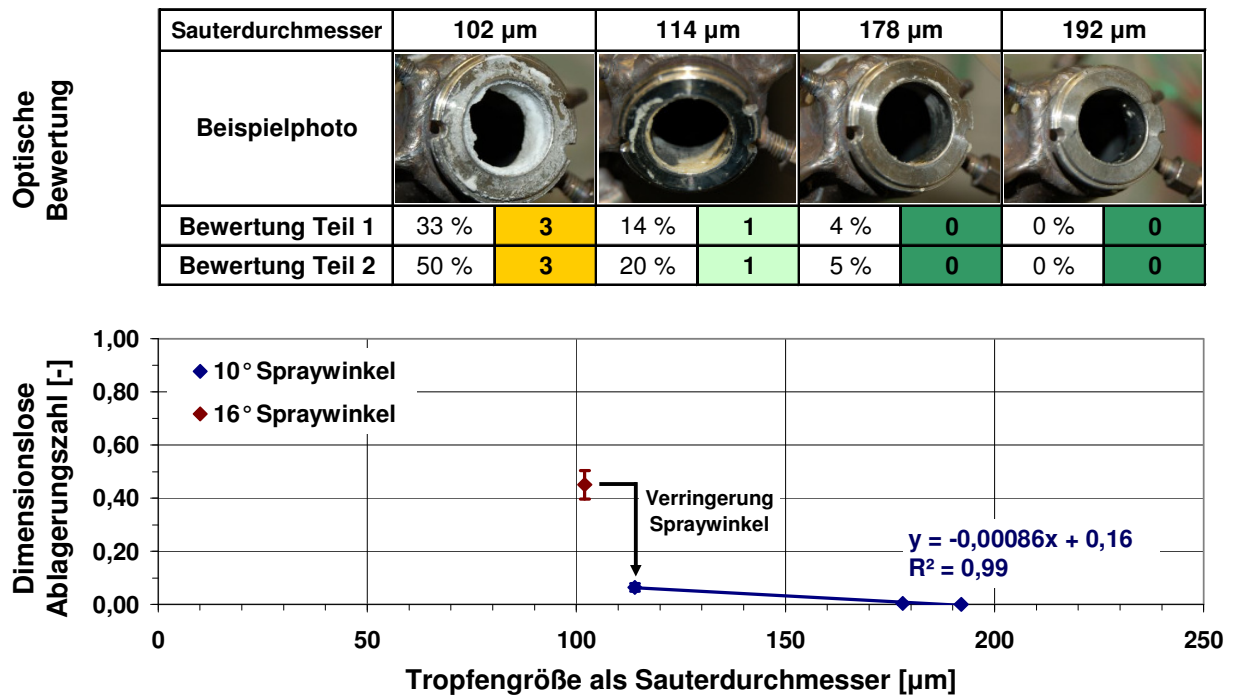


Abbildung 5.60: Einfluss des Einspritzwinkels und der Tropfengröße auf die Ablagerungsbildung in der Eindsierstelle – Darstellung der optischen Bewertung und Abhängigkeit der Ablagerungszahl von 10° und 16° Einspritzwinkeln sowie Tropfengrößen in einem Größenbereich von 114–192 µm im Ablagerungszyklus

Die Verringerung des Einspritzwinkels von 16° auf 10° zeigt sowohl bei der optischen Bewertung als auch beim Verhalten der Ablagerungszahl eine deutliche Minderung der Ablagerungsbildung auf. Aus der Abnahme des Spraykegeldurchmessers ergibt sich eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Wand und Spraykegel. Daher tritt die Wandbenetzung durch Sekundärtropfen jenseits des Spraykegels und durch fehlgeleitete Tropfen in einem geringeren Ausmaß auf, was zur Ablagerungsminderung führt. Die-

se experimentellen Ergebnisse bestätigen damit die These aus Kapitel 5.5.5. An dieser Stelle soll nicht unerwähnt bleiben, dass die Einschnürung des Dosierkegels bei kürzeren Strecken zum Katalysator durch die gestiegene Tropfendichte zu einer schlechteren Überführung des Reduktionsmittels in die Gasphase führen kann. In Abhängigkeit der geometrischen Verhältnisse kann eine Verlagerung der Ablagerungsbildung stattfinden. Im Rahmen dieser Untersuchung konnte eine Ablagerungsbildung an anderen Stellen nicht beobachtet werden.

Die Einflussnahme der Tropfengröße, beschrieben als Sauterdurchmesser, wird aus Kapazitätsgründen mit 10°-Dosierventilen durchgeführt. Trotz der geringen Ablagerungsbildung werden insbesondere bei Betrachtung der Flanschverbindung, die durch Fluidsammlung ein Ausgangspunkt der Ablagerungsbildung ist, die Unterschiede nach Abbildung 5.60 deutlich. Demnach vermindern sich die Ablagerungen bei Vergrößerung des Sauterdurchmessers. Die Ergebnisse der Ablagerungszahl konnten trotz der geringen Masse wiederholbar erzeugt werden. In der theoretischen Betrachtung in Kapitel 5.5.5 sind hinsichtlich Ablagerungsminderung sowohl Thesen über die Möglichkeit des besseren Verdampfungsverhaltens kleiner Tropfen als auch über die höhere Eindringtiefe größerer Tropfen formuliert worden. Bei der Untersuchung zum Einfluss des Einspritzdrucks in Kapitel 5.5.5.3 ist vermutet worden, dass die Verringerung der Tropfengröße einen gegenläufigen Effekt besitzt. Die Vermutung kann durch diese experimentellen Ergebnisse bestätigt werden. Der Vorteil eines besseren Verdampfungsverhaltens kleiner Tropfen kann in diesem untersuchten System nicht genutzt werden. Vielmehr ist die Massenträgheit entgegen der Annahme von höherer Bedeutung, da Tropfen mit größeren Sauterdurchmessern eine Ablagerungsminderung bewirken. Tropfen mit größeren Durchmessern steigern nach Gleichung 5.36 und 5.37 die Trägheitskräfte. Daher werden Tropfen mit größerer Trägheit in geringem Maße abgelenkt oder jenseits des Dosierkegels geleitet, was zu einer verminderten Wandbenetzung aber zu schlechteren Verdampfungseigenschaften führt. Die größeren Tropfen können in Abhängigkeit der geometrischen Anordnung der fortlaufenden Abgasanlage an einer anderen Stelle Ablagerungen verursachen. Innerhalb dieser Untersuchungsreihe konnten allerdings keine weiteren Ablagerungsstellen festgestellt werden.

Nachfolgend wird der Einfluss der Oberflächenspannung des Reduktionsmittels auf die Ablagerungsbildung untersucht. Auf Basis dieser Erkenntnisse ist bei verringerter Oberflächenspannung entgegen der Vermutung in Kapitel 5.5.5 eine erhöhte Ablagerungsbildung zu erwarten, da die Tropfengröße bei sinkender Oberflächenspannung reduziert wird.

5.5.5.5 Einfluss der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung ist sowohl bei der Tropfenbildung der Dosierung als auch bei einer Filmbildung auf der Wand eine relevante Größe und wird nachfolgend hinsichtlich des Einflusses auf Ablagerungsbildung untersucht. Die wässrige Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffanteil verfügt im Mittel über eine Oberflächenspannung von etwa 72 mN/m. Für diese Untersuchung wird die Oberflächenspannung durch Zugabe eines Tensids auf 41,2 mN/m und 32,6 mN/m herabgesetzt. Die Viskositäten werden mit einer Abweichung von maximal 2 % als gleich ermittelt. Die Messungen werden jeweils dreifach am Motorenprüfstand durchgeführt. Die Daten der optischen Bewertung werden als gerundete Mittelwerte aus den einzelnen Bewertungen gebildet. Die Ablagerungszahl ergibt sich ebenfalls aus dem Mittelwert der Messungen mit angegebener einfacher Standardabweichung.

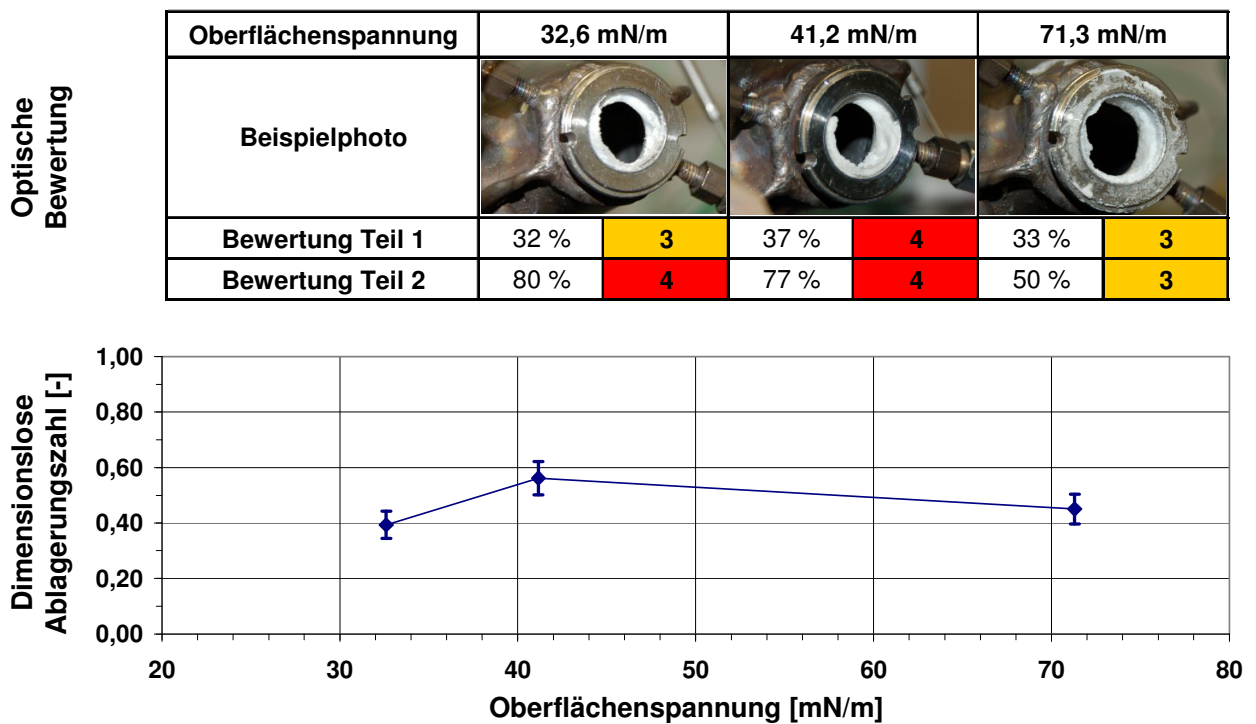


Abbildung 5.61: Einfluss der Oberflächenspannung auf die Ablagerungsbildung in der Eindosierstelle – Darstellung der optischen Bewertung und der Abhängigkeit der Ablagerungszahl von der Oberflächenspannung für einen Bereich von 32,6–71,3 mN/m im Ablagerungszyklus

Die Untersuchung mit verringerter Oberflächenspannung zeigt unerwartet keine eindeutige Tendenz hinsichtlich des Ablagerungsverhaltens auf. Nach der Theorie aus Kapitel 5.5.5 führt die Absenkung der Oberflächenspannung zur Bildung kleinerer Tropfen mit besserem Verdampfungsverhalten, so dass weniger Tropfen auf die Wand gelangen und Ablagerungen vermindert werden. Die Absenkung zeigt zunächst ein leicht größeres Ablagerungsverhalten bei Betrachtung der Ablagerungszahl auf, was sich mit den Erkenntnissen aus Kapitel 5.5.5.4 decken würde, fällt dann aber bei einer verringerten

Oberflächenspannung größer 50 % wieder auf das Ausgangsniveau mit einer Oberflächenspannung von etwa 72 mN/m zurück. Damit können die Ergebnisse weder die Theorie der kleinen Tropfen mit verbessertem Verdampfungsverhalten und geringerer Wandbenetzung noch die Resultate aus dem vorherigen Kapitel 5.5.5.4 an diesem vorliegenden System eindeutig bestätigen. Unberücksichtigt bleibt bisher der direkte Einfluss der Oberflächenspannung auf den Wandfilm, welcher zu einer Überlagerung von Effekten führen könnte. Elsässer (1998) untersucht den Einfluss der Oberflächenspannung auf die Transportmechanismen des Wandfilms bei der Kraftstoffaufbereitung. Dabei wird von einer charakteristisch dünneren Grundfilmdicke bei abgesenkter Oberflächenspannung berichtet, so dass die Wellentäler beim Fließvorgang näher an die Wand reichen. Die Wellenstruktur bei geringer Oberflächenspannung wird nach Elsässer (1998) von spitzeren Wellen und höherer Anzahl kleiner Nebenwellen bestimmt. Weiterhin wird von höheren Geschwindigkeitsfluktuationen während des Transportvorgangs berichtet. Dieses veränderte Verhalten des Wandfilms könnte bedingt durch den dünneren Grundwandfilm lokal zu einer erhöhten Verdampfungs- und Zersetzungsrate führen. Dazu könnten die höheren Fließgeschwindigkeiten zu einer weiteren Ausbreitung des Wandfilms und anschließender Ablagerungsbildung führen.

Auffällig zeigt sich bei dieser Untersuchung die veränderte Konsistenz der Ablagerungen, die mit geringerer Haftung in großen Teilstücken aus dem Bereich der Dosierstelle entnommen werden konnten. Die Ablagerungen erweisen sich trotz fester Konsistenz vergleichsweise spröde. Zusätzlich zeigt sich die optische Bewertung im Gegensatz zu den anderen Untersuchungen auffallend. Während die Radiusverringering in guter Übereinstimmung zur Ablagerungszahl liegt, ist die Bedeckung der Mantelfläche bei Verringerung der Oberflächenspannung stark ausgeprägt. Dieses Phänomen bestätigt die Vermutung, dass verringerte Oberflächenspannungen bei Wandfilmen zu einer größeren Ausbreitung führen.

Insgesamt zeigt sich an diesem untersuchten System ein relativ neutrales Verhalten bei Veränderung der Oberflächenspannung auf. Trotz einer Minderung größer 50 % wird kein signifikant besseres Ablagerungsverhalten bei kleinerer Tropfengröße festgestellt. Die auf Basis der Ergebnisse aus Kapitel 5.5.5.4 erwarteten Nachteile der kleinen Tropfen mit verringerter Trägheit werden hier vermutlich durch die Vorteile des Wandfilms hinsichtlich Verdampfungsverhalten kompensiert. Die tendenzielle Ablagerungszunahme bei einer Oberflächenspannung von 41,2 mN/m setzt sich bei weiterer Verringerung nicht fort, was die These zur Überlagerung der Effekte bekräftigt. Es stellt sich bei einer Verringerung der Oberflächenspannung auf 32,6 mN/m eine leichte Ablagerungsminde- rung ein.

5.5.6 Verhalten der Ablagerungsbildung bei Reduktionsmittelalterung

Die wässrige Harnstofflösung kann unter bestimmten Bedingungen einer Alterung unterliegen, die nach Kapitel 5.3 zu einer Veränderung der chemisch-physikalischen Eigenschaften führt. Nachfolgend wird auf Basis der Erkenntnisse aus Kapitel 5.5.5 das Ablagerungsverhalten bei gealtertem Reduktionsmittel theoretisch beschrieben und anschließend experimentell ermittelt. Die Veränderungen der Zusammensetzung und der Fluideigenschaften Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung infolge Reduktionsmittelalterung sind bei der Ablagerungsbildung von besonderem Interesse.

Die erhöhten Harnstoff- und Biuretkonzentrationen des Reduktionsmittels vergrößern bei einer Wandfilmbildung das Ablagerungspotential und können demzufolge zu einer verstärkten Ablagerungsbildung führen.

Aus der gestiegenen Harnstoffkonzentration resultiert eine Erhöhung der Dichte und der Viskosität. Ein Anstieg der Dichte ist nach Gleichung 5.37 mit einer Vergrößerung der Weberzahl verbunden. Allerdings verringert sich bei größerer Dichte ebenfalls die Tropfengeschwindigkeit, die nach Gleichung 5.37 quadratisch in die Berechnung der Weberzahl eingeht, was zu kleineren Weberzahlen führt. Damit sinkt die Wahrscheinlichkeit der Tropfenteilung und größere Tropfen entstehen. Die Vergrößerung der viskosen Kräfte nach Gleichung 5.36 wirkt der Tropfenausbreitung ebenfalls entgegen, da die Tropfen mit erhöhter Zähigkeit stabiler werden. Aus diesem gebremsten Tropfenzerfall resultieren wiederum größere Sauterdurchmesser der Tropfen. Nach Kapitel 5.5.5.4 verfügen größere Tropfen über eine höhere Eindringtiefe, was an diesem vorliegenden System eine verminderte Ablagerungsbildung ergeben sollte. Die Viskosität ist bei dem Fließverhalten von Wandfilmen neben der Oberflächenspannung von Bedeutung. Nach Elsäßer (1998) verändert sich mit zunehmender Zähigkeit die Wellenform des fließenden Wandfilms und die Transportgeschwindigkeit sinkt, woraus sich breitere Grundfilmdicken ergeben. Breitere Wandfilme sind mit einer verringerten Verdampfungs- und Zersetzungsrates verbunden und erhöhter Ablagerungsbildung verbunden. Aufgrund dieser gegenläufigen Mechanismen kann die Wirkung der Viskositätsänderung infolge Reduktionsmittelalterung nicht eindeutig formuliert werden. Die Wechselwirkungen zur Oberflächenspannung sind hierbei nicht erfasst.

Die Reduktionsmittelalterung ist nach Kapitel 5.3.4 mit der Senkung der Oberflächenspannung verbunden, deren Einfluss auf die Ablagerungsbildung in Kapitel 5.5.5.5 ausführlich untersucht worden ist. Allerdings konnte kein eindeutiger Effekt identifiziert werden, da sich die verringerte Oberflächenspannung in diesem System hinsichtlich der Ablagerungsbildung nachteilig bei der Dosierung und vorteilhaft beim Wandfilm verhält.

Das Ablagerungsverhalten bei Reduktionsmittelalterung ist aufgrund dieser gegenläufigen Effekte und Wechselwirkungen in der Theorie nicht beschreibbar und wird daher nachfolgend mit dem nach Kapitel 5.5.3 entwickelten Verfahren experimentell unter-

sucht. Die Untersuchungen werden mit einer nicht gealterten Reduktionsmittelqualität 1 als Referenzlösung und einer stark gealterten Reduktionsmittelqualität 4 durchgeführt, deren Zusammensetzung und Eigenschaften in Kapitel 5.3 beschrieben werden. Die Messungen werden je Reduktionsmittelqualität fünffach durchgeführt. Die Daten der optischen Bewertung werden als gerundete Mittelwerte aus den einzelnen Bewertungen gebildet. Aufgrund der Änderung verschiedener Eigenschaften des Reduktionsmittels infolge Alterung wird zur Ergebnisdiskussion die Ohnesorge-Zahl nach Gleichung 5.38 verwendet. Die Kennwerte der beiden Reduktionsmittelqualitäten, aus denen die Ohnesorge-Zahlen gebildet werden, werden ebenfalls in Abbildung 5.62 dargestellt. Die Ablagerungszahl nach Gleichung 5.35 wird aus dem Mittelwert der Messungen mit angegebener einfacher Standardabweichung gebildet.

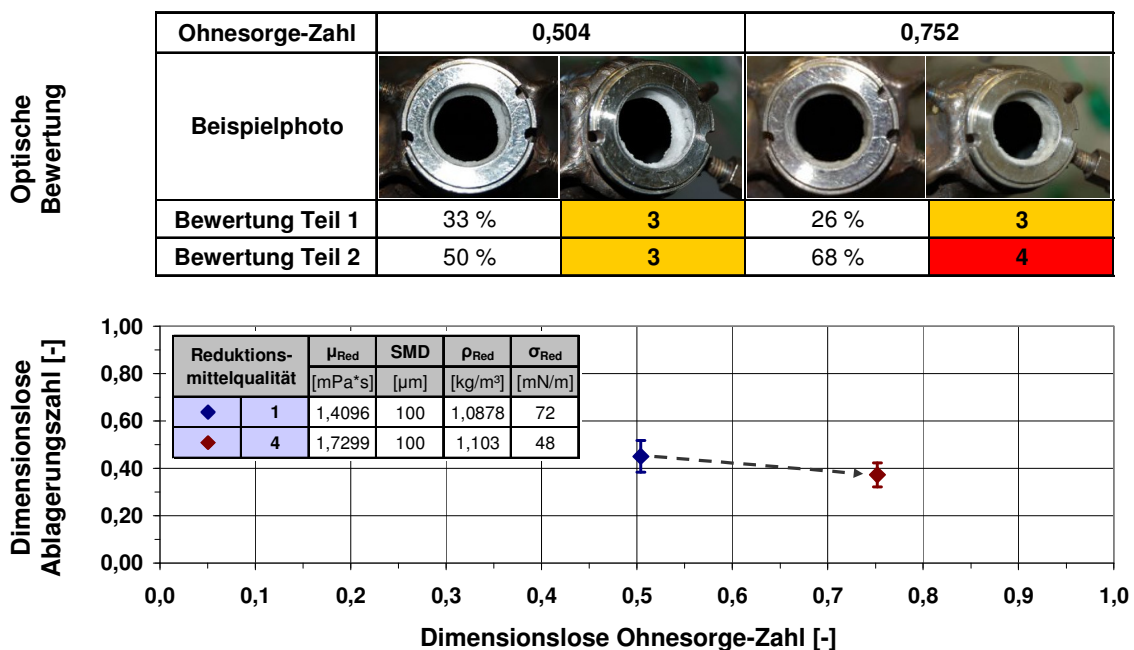


Abbildung 5.62: Einfluss der Reduktionsmittelalterung auf die Ablagerungsbildung in der Eindosierstelle – Darstellung der optischen Bewertung und der Abhängigkeit der Ablagerungszahl von der Ohnesorge-Zahl als Indikator der Reduktionsmittelalterung im Ablagerungszyklus

Das Ablagerungsverhalten unter Verwendung eines stark gealterten Reduktionsmittels zeigt, beschrieben durch die Ablagerungszahl, eine leichte Verbesserung auf. Diese minimale Reduzierung der Ablagerungsmasse offenbart sich bei der optischen Bewertung Teil 1 in Form einer mäßigen Radiusverringering, die allerdings einer größer bedeckten Mantelfläche gegenüber steht. Der Effekt der größeren Mantelflächenbedeckung könnte aus der verringerten Oberflächenspannung resultieren und ist bereits in den Untersuchungen der Oberflächenspannung nach Kapitel 5.5.5.5 aufgetreten. Die angestiegene Harnstoffkonzentration sowie die geringen Anteile des Harnstofffolgeprodukts Biuret nehmen demzufolge keinen signifikanten Einfluss auf die Ablagerungsbildung. Insgesamt ergeben sich aufgrund der gegenläufigen Effekte der veränderten Reduktionsmitteleigenschaften keine deutlichen Veränderungen im Ablagerungsverhalten.

5.5.7 Möglichkeiten zur Ablagerungsminderung

In diesem Kapitel werden auf Basis der Erkenntnisse aus der phänomenologischen Beschreibung des Ablagerungsverhaltens, der Charakterisierung der Zusammensetzung und der experimentell untersuchten Einflüsse Möglichkeiten zur Ablagerungsminderung allgemein entwickelt und vorgestellt. Auf Basis dieser Arbeit sind eine Vielzahl von Maßnahmen an diesem vorgestellten System erprobt und entwickelt worden, die allerdings in detaillierter Form innerhalb dieser Arbeit nicht behandelt werden. Vielmehr werden hier grundlegende Zusammenhänge und Mechanismen dargestellt, die auf andere Systeme übertragen werden können, sich allerdings in Abhängigkeit der Systembeschaffenheit unterschiedlich auswirken können. Die möglichen Ablagerungsminderungen werden nachfolgend in fünf Bereiche unterteilt:

- Geometrische Gestaltung der Dosierstelle
- Minderung des Tropfen/Wand-Kontakts
- Erhöhung der Verdampfungs- und Zersetzungsrate des Wandfilms
- Reduktionsmitteleigenschaften
- Strömungseigenschaften

Die Anordnung der Dosiereinrichtung und die Ausgestaltung der Dosierstelle sind für eine Vermeidung von Harnstoffablagerungen von entscheidender Bedeutung. Eine Positionierung in thermisch ungünstigen Bereichen führt aufgrund unvollständiger Gemischaufbereitung zur Ablagerungsbildung. Bei der Ausgestaltung der Dosierstelle sind Störstellen zu vermeiden, die in dieser Arbeit als Ausgangspunkt der Ablagerungsbildung identifiziert werden konnten. Die Oberflächenbeschaffenheit sollte über eine geringe Rauigkeit verfügen, so dass ein Fließen der Wandfilme ermöglicht und die Haftung verringert wird. Eine weitere Möglichkeit liegt in beschichteten Oberflächen, die nicht haftend oder katalytisch wirken können. Bei minimaler Haftung können sich Ablagerungen durch Strömungseffekte wieder ablösen. Eine katalytische Beschichtung kann durch Hydrolyse der Isocyan säure einer Polymerisation der Harnstoffablagerung entgegen wirken, da diese an vielen Reaktionen zur Bildung von Harnstofffolgeprodukten beteiligt ist.

Die Reduzierung der Tropfenanzahl, die mit einer Oberfläche in Kontakt treten und einen Fluidfilm ausbilden können, trägt erheblich zur Ablagerungsminderung bei. Dazu werden im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeiten der vergrößerten Eindringtiefe von Tropfen und der erweiterte Abstand zwischen Einspritzkegel und Wand aufgezeigt. Tropfen mit großer Eindringtiefe sind gekennzeichnet durch eine hohe Massenträgheit, so dass einerseits der Impuls beibehalten wird und andererseits der Zeitraum zur Verdampfung verlängert wird. Die konstruktive Auslegung der Spritzlochscheibe des Dosierventils erlaubt eine bedarfsgerechte Tropfengröße, die an die geometrischen Verhältnisse angepasst ist. Der Abstand zwischen Einspritzkegel und Wand lässt sich e-

benfalls konstruktiv über die Spritzlochscheibe einstellen, so dass Kleinst- und Satellitentropfen in geringerem Ausmaß an die Wand gelangen. Die Aufweitung der Dosierstelle ergibt diesen Effekt gleichermaßen und kann konstruktiv umgesetzt werden.

Die Bildung von Wandfilmen ist ein Vorläuferprozess der Ablagerungsbildung. Die Minderung der Filmdicke oder die Vermeidung von Wandfilmen verringert die Bildung von Ablagerungen. Neben einem reduzierten Wandeintrag gehört die Erhöhung der Verdampfungs- und Zersetzungsrate zu den Möglichkeiten der Wandfilmreduzierung. Die Verdampfung und Zersetzung stehen in Abhängigkeit zur Wand- und Gastemperatur. Die Nutzung der vorliegenden Abgasenergie zur Erhöhung der Wandtemperatur gehört zu den einfachen Maßnahmen. Dazu können die entsprechenden Bereiche zur Reduzierung von Wärmeverlusten isoliert werden. Zu den bekannten Maßnahmen im Abgasanlagenbereich zählen Isolierungen durch Luftspalt, Keramik und Dämmmatten. Weiterhin ist eine gezielte Umleitung von Abgas eine Möglichkeit zur lokalen Temperaturerhöhung. Solche Maßnahmen können konstruktiv über Elemente zur Abgasumleitung oder über gesonderte Abgasführungen umgesetzt werden. Ein erhöhter Wärmetransport zur Temperaturerhöhung über den lokalen Einsatz von Materialien mit guter Wärmeleitfähigkeit kann ebenfalls zur Erhöhung der Verdampfungs- und Zersetzungsrate führen. Die Verwendung anderer Energiequellen wie elektrische oder chemische Energie können über externe Verfahren ebenfalls Wandtemperaturen gezielt erhöhen. Dabei wäre ebenfalls eine Nutzung dieser Energieträger zur Regenerationsfunktion bestehender Ablagerungen denkbar.

Im Bereich der Reduktionsmitteleigenschaften ist innerhalb dieser Arbeit die Oberflächenspannung mittels Tensiden abgesenkt worden. An diesem vorliegenden System konnte keine signifikante Verbesserung des Ablagerungsverhaltens erreicht werden. Der Effekt von kleinen Tropfen mit verbessertem Verdampfungsverhalten kann bei Systemen mit weitläufiger Geometrie vorteilhaft wirken, da die kleinen Tropfen nicht unmittelbar mit der Wand in Kontakt treten.

Bei hoher Gasgeschwindigkeit oberhalb des Wandfilms bilden sich auf der Filmoberfläche Wellen aus, aus denen sich Tropfen lösen können und damit die Filmdicke mindern. Ein Abreißen oder Lösen bestehender Ablagerungen kann bei entsprechend hoher Strömungsgeschwindigkeit ebenfalls möglich sein. Ein Anstieg der Gasgeschwindigkeit kann über eine Gasumleitung erfolgen oder eine Ausgestaltung der Abgasanlage nach dem Venturi-Prinzip, bei welchem eine Querschnittsverengung einen Unterdruck mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten erzeugt.

Die vorgestellten Maßnahmen verfügen über eine Vielzahl von möglichen Nachteilen und Wechselwirkungen, die in Abhängigkeit der Systemrandbedingungen betrachtet und bewertet werden müssen, was nicht Inhalt dieser Arbeit sein soll.

5.5.8 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel ist das Ablagerungsverhalten bei Dosierung wässriger Harnstofflösung in der Abgasanlage untersucht worden. Die Bildung von Wandfilmen ist dazu als Vorläuferprozess angenommen worden und die relevanten Phänomene bei Wandkontakt von Tropfen sind beschrieben worden. Auf Basis dieser theoretischen Zusammenhänge sind Hypothesen zur Bildung von Ablagerungen im Bereich der Eindosierstelle entwickelt worden.

In einer phänomenologischen Beschreibung sind fünf verschiedene Ablagerungsschwerpunkte in der Abgasanlage identifiziert worden. Ablagerungen am Katalysator konnten nur bei überstöchiometrischer Dosierung festgestellt werden, während Verblockungen nicht aufgetreten sind. Dong et al. (2008) berichtet hingegen von Ablagerungen, die die Poren des Katalysators verstopfen und die Aktivität herabsetzen, was insbesondere bei einer schlechten Sprayaufbereitung aufgetreten ist. Dies bestätigt, dass Ablagerungen am Katalysator mit lokal erhöhten Reduktionsmittelmassen in Verbindung stehen, was mittels Einsatz von Mischerelementen zur Sprayhomogenisierung kompensiert werden kann. Ablagerungen auf dem Mischerelement, die auch von Xu et al. (2007) beschrieben werden, können durch eine optimale Gestaltung der Dosierstrecke sowie geeignete Prall- oder Mischflächen vermieden werden. Die Bildung von Ablagerungen an den Innenwänden der Abgasanlage wird in der Literatur von Xu et al. (2007), Way et al. (2009) und Strots (2009) beschrieben und konnte innerhalb dieser Arbeit ebenfalls festgestellt werden. Dabei zeigte sich, dass diese insbesondere an Senken und Falzen aufgetreten sind, was in guter Übereinstimmung mit den aufgestellten Hypothesen zur Ablagerungsbildung liegt. Der Hauptschwerpunkt der Ablagerungsbildung an diesem vorgestellten System befindet sich im Bereich der Eindosierstelle. Mittels endoskopischer Untersuchungen an realen Dauerlauffahrzeugen mit Entwicklungsstand konnte gezeigt werden, dass die Ablagerungen sich ausgehend von der Flanschverbindung zwischen Dosierventil und Abgasanlage ausbilden. Diese Beobachtungen stimmen mit der aufgestellten Hypothese zur Ablagerungsbildung überein. In dieser werden Sekundär- und Satellitentropfen, die durch Spraycharakteristik oder Strömungseffekte hervorgerufen werden, als Verursacher der Wandfilmbildung angenommen. Die anschließende Ansammlung des Fluids in Störstellen oder besonders kalten Bereichen wird als Ausgangsbasis der Ablagerungsbildung angenommen und kann bestätigt werden. Ablagerungen im direkten Bereich der Dosierstelle werden auch von Way et al. (2009) und Strots et al. (2009) gefunden. Aus der Betrachtung der Dauerlauffahrzeuge konnte bereits die thermische Abhängigkeit abgeleitet werden, da die Ablagerungsbildung vorwiegend bei Entwicklungsfahrzeugen mit niedrigem Lastprofil aufgetreten ist. Ebenso konnten Unterschiede in der Beschaffenheit, Konsistenz und Farbgebung festgestellt werden, was zur notwendigen Charakterisierung der verschiedenen Ablagerungen geführt hat.

Die realen Ablagerungsproben sind über die Verfahren der Flüssigkeitschromatographie und thermogravimetrischer Analyse bestimmt worden. Die Ablagerungen bestehen zu großen Anteilen aus Harnstoff und Cyanursäure und können weiterhin kleinere Stoffanteile an Biuret, Ammelid und Ammelin enthalten. Die Zersetzung von Ablagerungen kann in drei thermische Bereiche unterteilt werden. In dem ersten Temperaturbereich von 140–270 °C werden etwa 30 % einer typischen Ablagerung zersetzt, was nahezu den vorhandenen Harnstoff- und Biuretanteilen entspricht. Die Cyanursäure mit einem Anteil von annähernd 60 % zersetzt sich erst in einem Temperaturbereich von 270–420 °C. Der nachfolgende dritte thermische Bereich größer 420 °C besteht vor allem aus der Zersetzung von Ammelid und Ammelin. Mittels einer Messreihe zur Bestimmung von Wandtemperaturen nahe der Eindosierstelle wird aufgezeigt, dass Wandtemperaturen größer 260 °C nicht erreicht werden. An dieser Stelle sei noch auf die wesentlich höher liegenden Gastemperaturen verwiesen. Die thermische Wirkung auf die Ablagerungen entspricht demnach mindestens der Wandtemperatur, wird aber durch die Gastemperatur noch erhöht. Trotzdem wird der dritte thermische Bereich nicht erreicht und der zweite Bereich nur unzureichend, so dass die Ablagerungsbestandteile Cyanursäure, Ammelid und Ammelin nicht vollständig zersetzt werden können. Daher sind in diesem Kapitel grundlegende Untersuchungen durchgeführt worden, um einen Beitrag zur Aufklärung des Ablagerungsverhaltens zu leisten.

Die Untersuchungen sind an einem Motorenprüfstand durchgeführt worden. Dazu ist ein Ablagerungszyklus auf Basis realer Daten ermittelt worden, der mittels lokaler Kühlung des Eindosierbereichs als Zeitrafferversuch ausgelegt ist. Die Ablagerungen entsprechen hinsichtlich des Vorkommens und der Beschaffenheit den realen Ablagerungen aus den Dauerlaufversuchen. Lediglich die Zusammensetzung stimmt aufgrund des Zeitraffereffekts nicht überein, was allerdings zur Untersuchung von Wandfilmbildung mit anschließender Ablagerungsbildung nicht zwingend notwendig ist. Zur Bewertung der Untersuchungsergebnisse ist ein Verfahren entwickelt worden, welches aus einer Messung der Radiusverringering, einer Bewertung der bedeckten Mantelfläche, der Ablagerungsmasse als dimensionslose Ablagerungszahl und der Zusammensetzung besteht. Mit dieser Bewertungsmatrix sind ausgewählte chemisch-physikalische Einflussparameter zur Ablagerungsbildung im Ablagerungszyklus experimentell untersucht worden.

Die Wandtemperatur gehört erwartungsgemäß zu den elementaren Einflussgrößen einer Ablagerungsbildung. Für einen Untersuchungsbereich von etwa 50 °C bis 100 °C konnte eine lineare Abnahme der Ablagerungsbildung bei Temperaturerhöhung festgestellt werden. Strots et al. (2009) untersuchen ebenfalls den thermischen Einfluss auf die Ablagerungsbildung und variieren die Abgastemperatur und die Umgebungstemperatur. Die Ablagerungsmasse verringert sich bei höheren Abgas- und Umgebungstemperaturen. Die Messungen von Strots et al. (2009) werden allerdings ausschließlich in

einem stationären Betriebspunkt durchgeführt, was nur schwer auf die Realität zu übertragen ist, aber den grundsätzlichen thermischen Einfluss aufzeigt. Die Wandtemperaturen nahe der Eindosierstelle erreichen an diesem vorgestellten System nicht den Bereich der Leidenfrosttemperatur von etwa 314°C , so dass ablagerungsmindernde Wandphänomene wie Rebound ausgeschlossen werden.

Die Variation der Einspritzfrequenz in einem Untersuchungsbereich von 2 Hz bis 8 Hz zeigt bei hoher Frequenz von 8 Hz eine deutliche Zunahme der Ablagerungsbildung auf. Dieses Phänomen liegt vermutlich verbunden mit der erhöhten Auftrefffrequenz der Tropfen auf der Wand in einem verkürzten Verdampfungs- und Zersetzungszeitraum und einer erhöhten Wandkühlung begründet.

Die Verringerung des Spraykegelwinkels führt an diesem vorliegenden System zu einer deutlichen Abnahme der Ablagerungsbildung, da sich der Abstand zwischen Wand und Spraykegel vergrößert. Bei geringeren Spraykegeln erhöht sich die Tropfendichte und folglich verschlechtert sich das Verdampfungsverhalten. Die Veränderung von Spraywinkeln kann durch die schlechtere Tropfenverdampfung die Ablagerungsbildung lokal verschieben und beispielsweise am Mischerelement zur Ausbildung von Ablagerungen führen. In diesen Untersuchungen konnte keine weitere Ablagerungsbildung festgestellt werden.

Die Einflussnahme des Einspritzdrucks wird in einem Bereich von 3000 mbar bis 7000 mbar hinsichtlich Ablagerungsbildung untersucht. Für diesen Untersuchungsbereich konnte ein exponentielles Verhalten mit Anstieg der Ablagerungsbildung bei höherem Druck bestimmt werden. Die erhöhte kinetische Energie des Tropfens resultierend aus der gestiegenen Tropfengeschwindigkeit bei Druckbeaufschlagung vermindert die Ablagerungsbildung nicht. Vielmehr wird dieser Effekt durch die Abnahme der Tropfengröße, was bei Einspritzdruckerhöhung erwartungsgemäß eintritt, an diesem vorliegenden System so stark beeinflusst, dass aus den kleineren Tropfen versehen mit hoher Geschwindigkeit eine Steigerung der Wandbenetzung resultiert. Bereits aus dieser Untersuchungsreihe ergeht die Vermutung, dass kleine Tropfen entgegen den Erwartungen die Ablagerungsbildung nicht unmittelbar vermindern.

Der direkte Einfluss der Tropfengröße wird bei gleich bleibendem Einspritzwinkel in einem Sauterdurchmesserbereich von $102\ \mu\text{m}$ bis $192\ \mu\text{m}$ untersucht. Hierbei bestätigt sich, dass kleinere Tropfendurchmesser zur Erhöhung der Ablagerungsbildung neigen. Die Theorie der verringerten Wandbenetzung aufgrund des verbesserten Verdampfungsverhaltens kleiner Tropfen wird an diesem vorliegenden System nicht bestätigt. Die Massenträgheiten der größeren Tropfen sind aufgrund der kleinen Abstände zu den Wänden von höherer Bedeutung und ermöglichen eine größere Eindringtiefe, so dass die Wandbenetzung deutlich verringert wird. In Nishioka et al. (2006) wird allerdings der gegenteilige Effekt beschrieben, welcher mit der ursprünglichen These übereinstimmt.

Hier wird von großen Tropfen mit einem Sauterdurchmesser größer 100 μm berichtet, die aufgrund der geringen Verdampfungsrate kleiner 10 % sich direkt auf der Wand niederschlagen und Ablagerungen ausbilden. Hingegen führen nach Nishioka et al. (2006) kleine Tropfen mit einem Durchmesser von etwa 60 μm zu verringerter Ablagerungsbildung. Allerdings unterscheiden sich hierbei die geometrischen Anordnungen der Eindsierstellen voneinander. Daraus ergibt sich die Vermutung, dass der Einfluss der Tropfengröße von der geometrischen Gestaltung stark abhängig ist. Bei größerem Raumangebot können die Vorteile des guten Verdampfungsverhaltens kleiner Tropfen besser ausgenutzt werden, während große Tropfen bei starker räumlicher Begrenzung den gezielten Einsatz einer tieferen Eindringung vorteilhaft ausnutzen können.

Aus den Untersuchungen wird deutlich, dass positive Effekte zur Ablagerungsminde- rung wie Dosierkegelverringern und Tropfenvergrößerung an diesem vorliegenden System mit einem schlechteren Verdampfungsverhalten verbunden sind. Daher soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass Untersuchungen hinsichtlich der Gleichverteilung, des Emissionsverhaltens und des Systemwirkungsgrades zur Prüfung der Wechselwirkungen durchgeführt werden müssen. An diesem vorgestellten System zeigten diese Untersuchungen die Notwendigkeit leichter Systemanpassungen auf, was im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht mehr behandelt wird.

Bemerkenswert zeigt sich das Ablagerungsverhalten bei Veränderung der Reduktions- mitteigenschaften. Die gezielte Herabsetzung der Oberflächenspannung durch Tensi- de bewirkt eine Absenkung der Tropfendurchmesser, was nach den vorherigen Er- kenntnissen zu einem Anstieg der Ablagerungen führen sollte. Die Untersuchungen zei- gen aber ein relativ neutrales Verhalten mit leichter Tendenz zu geringerer Ablage- rungsbildung bei abgesenkter Oberflächenspannung auf. Bei der Betrachtung von Re- duktionsmitteleigenschaften muss beachtet werden, dass diese sich neben der Dosierung ebenfalls auf das Wandfilmverhalten auswirken, so dass gewünschte Effekte durch andere kompensiert werden können. Dieses wird ebenfalls bei den Untersuchen- gen mit stark gealterter Reduktionsmittellösung deutlich, deren veränderte Eigenschaf- ten in Kapitel 5.3 beschrieben werden. Ein signifikanter Einfluss auf das Ablagerungs- verhalten bei Verwendung gealterter Reduktionsmittellösung konnte nicht festgestellt werden, was vermutlich in gegenläufigen Effekten begründet liegt. Bei beiden Versuchs- reihen zeigt sich eine größere Bedeckung der Ablagerungen in der Abgasanlage in Ab- hängigkeit der geringeren Oberflächenspannung auf.

6 Ergebnisse und Zusammenfassung

Der Verbrennungsmotor wird in den nächsten zwei bis drei Jahrzehnten weiterhin unter den möglichen Antriebssystemen dominierend sein, so dass Möglichkeiten geschaffen werden müssen, die einen gleichzeitigen Schutz von Gesundheit und Umwelt erlauben. Der Einsatz von externen Abgasnachbehandlungsmaßnahmen führt zur Senkung des Schadstoffausstoßes und bietet Potentiale zur Verbrauchsreduzierung. Im Bereich der Stickoxidsenkung findet die selektive katalytische Reduktion (SCR) von Stickoxidemissionen mit wässriger Harnstofflösung als Reduktionsmittelträger eine weite Verbreitung. Die für diese Arbeit notwendigen Grundlagen zur Umweltschädigung durch Abgaskomponenten, zur Stickoxidreduzierung und zu Reduktionsmittelträgern sowie der Zersetzung wässriger Harnstofflösung sind im Stand des Wissens vermittelt worden.

Die Verwendung von wässriger Harnstofflösung als Reduktionsmittelträger bei selektiver katalytischer Reduktion ist mit den bekannten Nachteilen der Kältestabilität durch einen Gefrierpunkt von etwa -11 °C , der begrenzten Haltbarkeit und der Neigung zur Ablagerungsbildung verbunden. In dieser Arbeit wird das Alterungs- und Ablagerungsverhalten der wässrigen Harnstofflösung unter möglichst realen Bedingungen exemplarisch an einem System untersucht.

Das Alterungsverhalten ist zunächst theoretisch hinsichtlich möglicher Einflussgrößen während des Fahrzeugbetriebes betrachtet worden. Neben der thermischen Alterung und der Langzeithydrolyse konnten ebenso Einflüsse während des Fahrbetriebs durch Fahrdynamik, Druckveränderungen und Behälterentgasung vorbehaltlich identifiziert werden. Zur Vereinfachung und Beschleunigung der Untersuchungsumfänge wird das reale System im Labormaßstab mit näherungsweise gleicher Behälterentgasung abgebildet. Die thermische Alterung erhält insgesamt eine hohe Bedeutung. Zur Ermittlung von thermischen Systemgrenzen werden mittels realer Versuche im Heißland maximale Temperaturkollektive ermittelt:

- Die Reduktionsmitteltemperatur wird durch die Umgebungstemperatur des Tanks bestimmt, die mindestens der Fahrzeugumgebungstemperatur entspricht.
- Wärmequellen des Fahrzeugs erhöhen die Umgebungstemperatur des Tanks und maximale Reduktionsmitteltemperaturen von 45 °C werden erreicht.
- Zusätzliche Wärmeenergie bei Regeneration des Dieselpartikelfilters kann infolge Wärmestaus zur Erhöhung der Reduktionsmitteltemperatur auf etwa 60 °C führen.

Auf Basis dieser Daten werden die Untersuchungen mit statischer Temperaturbelastung in einem Bereich von $40\text{--}70\text{ °C}$ im Intervall von 10 °C durchgeführt. Die Untersuchungen werden sowohl im Labormaßstab als auch mit realen Tankbehältern durchgeführt. Das Verhalten einer wässrigen Harnstofflösung in einem geschlossenen System ist aus der

Literatur hinreichend bekannt. Bei diesem vorliegenden Untersuchungssystem handelt es sich dagegen um ein eingeschränkt offenes System, was bedingt durch Stofftransportvorgänge zu einem anderen Verhalten führt.

- Die Harnstoffkonzentration erhöht sich näherungsweise linear in Abhängigkeit der Zeit im untersuchten thermischen Bereich von 40–70°C. Die Verdampfungsrates des Wasseranteils dominiert in diesem System vor der Zersetzungsrates des Harnstoffanteils, so dass Wasser über die eingeschränkt offene Systemgrenze transportiert wird und demzufolge die Harnstoffkonzentration ansteigt.
- Die Konzentrationen der Harnstoffzersetzungserzeugnisse Ammoniak und Biuret steigen linear in Abhängigkeit der thermischen Belastungsdauer an. Insbesondere Ammoniak neigt in Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts zum gasförmigen Austrag aus der Lösung und kann bei diesem vorliegenden System im Gegensatz zum verschlossenen System über die Systemgrenze gelangen. Kohlendioxid liegt als Zersetzungserzeugnis ebenfalls in gelöster Form vor.
- Die Reaktionsgeschwindigkeiten zur Bildung des Harnstoffzersetzungserzeugnisses Ammoniak zeigen ein exponentielles Verhalten in Abhängigkeit der Temperatur auf. Die Auftragung der Arrhenius-Beziehung bestätigt dieses und ergibt eine Gerade, aus welcher eine Aktivierungsenergie der Harnstoffzersetzung in Ammoniak von 134,5 kJ/mol für dieses vorliegende wässrige System berechnet wird.

Aus der thermischen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird für einen Temperaturbereich von 40–70°C ein einfaches Modell nach Gleichung 5.16 mit λ_L als Laboralterungsindex zur Beschreibung des thermischen Alterungsverhaltens entwickelt. Der Ammoniakgehalt wird als Indikator der Reduktionsmittelalterung definiert. Das Alterungsmodell wird unter Berücksichtigung folgender Einflussparameter erweitert.

- Die thermische Alterung am realen Tanksystem bestätigt grundsätzlich das im Labormaßstab ermittelte Alterungsverhalten. Im Vergleich zum Laborsystem wird allerdings deutlich, dass das Entgasungsverhalten leicht voneinander abweicht, da das gelöste Ammoniak in höherer Konzentration vorliegt. Die Abweichung verhält sich über die Temperaturbereiche linear, so dass ein Ausgleichsfaktor b_{Real} ermittelt werden konnte.
- Tiefe Temperaturen und Kristallisationsvorgänge bei Phasenwechseln zeigen keine signifikante Einflussnahme auf die Reduktionsmittelalterung auf.
- Die Desorption des gelösten Ammoniaks, welches bei der Reduktionsmittelalterung entstanden ist, steht in linearer Abhängigkeit zum Entgasungsvolumenstrom des Reduktionsmittelbehälters. Zur Modellentwicklung wird ein konstanter Entgasungsvolumenstrom angenommen, so dass dieser Effekt im mathematischen Modell nicht berücksichtigt wird.

- Das fahrdynamische Verhalten wird über den Behälter auf das Reduktionsmittel übertragen. Eine Alterung aufgrund dynamischer Belastung konnte nicht festgestellt werden. Hingegen zeigte sich, dass infolge Alterung gelöster Ammoniak unter dynamischer Beanspruchung desorbiert und über die Systemgrenze transportiert wird. Für die Einflussnahme der Dynamik wird ein Alterungsfaktor $b_{\text{dyn_Alterung}}$ und ein Faktor für den Ammoniakaustrag $b_{\text{dyn_Austrag}}$ definiert.
- Der Einfluss des Luftdrucks auf die Reduktionsmittelalterung, welcher sowohl auf das Verdampfungsverhalten als auch auf das chemische Gleichgewicht über den Gasaustausch wirken kann, wird als nicht signifikant ermittelt.
- Eine Harnstoffspaltung durch basisch katalysierte Hydrolyse sowie eine bedeutende Harnstoffhydrolyse über Langzeit konnte weder im statischen noch im dynamischen Zustand festgestellt werden. Eine signifikante Reduktionsmittelalterung bei Temperaturen kleiner 40°C konnte nicht beobachtet werden.

Auf Basis dieser Untersuchungsergebnisse konnte für das untersuchte System ein Alterungsmodell mit Ammoniak als Indikator nach Gleichung 5.22 entwickelt werden.

$$C_{\text{NH}_3} = C_{\text{NH}_3,0} + \int_0^t 2,121 * 10^{-25} \frac{\%}{\text{h}} * e^{0,151\text{K}^{-1} * T_{\text{Red}}} dt \quad [\%] \quad \text{Gleichung 5.22}$$

Die maximale Reduktionsmittelalterung unter realen Bedingungen wird über das Modell für einen Zeitraum von zwei Jahren mit einem Ammoniakgehalt von 3,75 % berechnet. Die maximale thermische Belastung wird realitätsnah abgeschätzt.

Im Rahmen dieser Arbeit sind relevante physikalisch-chemische Eigenschaften untersucht worden, die sich bei der Reduktionsmittelalterung verändern. Die Auswirkungen dieser systemrelevanten Eigenschaften hinsichtlich einer Beeinträchtigung von Komponenten und Funktionalitäten sind untersucht worden und werden vorgestellt.

- Die wässrige Harnstofflösung mit einem Harnstoffgehalt von 32,5 % verfügt aufgrund des eutektischen Mischungsverhältnisses über einen minimalen Kristallisationspunkt von $-11,5^\circ\text{C}$. Trotz des Anstiegs der Harnstoffkonzentration erniedrigt sich der Kristallisationspunkt aufgrund des gelösten Ammoniaks. Die Betrachtung des Phasendiagramms der wässrigen Harnstofflösung nach Abbildung 2.7 verliert bei einer Reduktionsmittelalterung die Gültigkeit. Für dieses Mehrstoffgemisch aus den Hauptkomponenten Wasser, Harnstoff, Ammoniak und Kohlendioxid wird im Rahmen dieser Arbeit näherungsweise eine Konstante ermittelt. Der Gefrierpunkt senkt sich dabei um etwa $3,27^\circ\text{C}$ pro Prozent gelösten Ammoniaks ab und erreicht bei maximaler Alterungsstufe etwa -23°C .
- Das gealterte Reduktionsmittel wird aufgrund der Wasserabnahme viskoser. Die dynamische Viskosität bei 40°C steigt dabei um bis zu 23 % an.

- Die elektrische Leitfähigkeit der Reduktionsmittellösung erhöht sich durch die Zunahme des Ionengehalts, was mit der Dissoziation des Ammoniaks zusammenhängt. Aus den Untersuchungen wird eine lineare Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zum Ammoniakgehalt mit einer Erhöhung von etwa 17,3 mS/cm pro Prozent gelösten Ammoniaks ermittelt. Bei maximaler Alterungsstufe wird eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 70 ms/cm erreicht.
- Die Oberflächenspannung wird infolge des Mehrstoffgemisches herabgesetzt und erreicht bei maximaler Alterungsstufe einen Bereich von 45–55 mN/m.
- Bei maximal definierter Reduktionsmittelalterung erhöht sich die gespeicherte Ammoniakmasse pro Liter Reduktionsmittel um 32 %, was in dem Anstieg der Harnstoffkonzentration und des gelösten Ammoniaks und Biurets begründet liegt.

Unter den veränderten Reduktionsmitteleigenschaften wird die Erhöhung der gespeicherten Ammoniakmasse als besonders kritisch betrachtet, da die Dosiermenge auf eine Reduktionsmittellösung mit 32,5 % Harnstoffgehalt mit entsprechender Ammoniakmasse ausgelegt ist und bei veränderter Zusammensetzung nicht angepasst wird. Daraus können sich lokal unter- oder überstöchiometrische Verhältnisse ergeben, was zu einem veränderten Emissionsverhalten führt. Dieses ist unter Verwendung eines Reduktionsmittels mit maximaler Alterungsstufe an einem Katalysatorsystem mit Basisauslegung und einem modifizierten System untersucht worden.

- Ein Einfluss auf die Partikelemissionen sowie Kohlenmonoxid- und Kohlenwasseremissionen konnte in beiden Systemen nicht festgestellt werden.
- Die Stickoxidemissionen vermindern sich, da die Konvertierungsrate infolge erhöhter Ammoniakmasse ansteigt. Diese Vorteile werden besonders in der Beladungsphase des Katalysators und durch Kompensation von temporären Stickoxidmaxima in Beschleunigungsphasen generiert. In der Beladungsphase des Katalysators mit Ammoniak wird mehr Reduktionsmittel in kürzerer Zeit zur Verfügung gestellt als mit der Referenzlösung, was zu einem höheren Konvertierungsgrad führt. Dieses Ergebnis wird durch Untersuchungen mit definiert beladenem Katalysator bestätigt, da sich der positive Einfluss der Reduktionsmittelalterung aufgrund der Vorbeladung vermindert. Die erhöhte Ammoniakmasse bei Reduktionsmittelalterung führt zu einem höheren und homogeneren Adsorptionsgrad des Katalysators, so dass temporäre Stickoxidmaxima zu größeren Anteilen reduziert werden. Die Anhebung des dynamischen Anteils in einem anderen Zyklus bestätigt die Ergebnisse.
- Die Distickstoffmonoxidemissionen entstehen in sehr geringem Ausmaß, zeigen aber aufgrund der katalysatorspezifischen Selektivität im Temperaturbereich von 150–200 °C eine leichte Erhöhung auf.

- Die Ammoniakemissionen steigen aufgrund des lokal überstöchiometrischen Dosierverhältnisses an. Die nicht optimale Gleichverteilung des Reduktionsmittels vor dem SCR-Katalysator beim System mit Basisauslegung führt zu lokalen Ammoniakemissionen nach dem SCR-Katalysator, die durch gealtertes Reduktionsmittel weiter erhöht werden.

Zur Vermeidung der kritischen Ammoniakemissionen bei Reduktionsmittelalterung wird ein modifiziertes Katalysatorsystem mit vergrößerter Ammoniakspeicherfähigkeit als Pufferfunktion und eine Dosierstrategieanpassung untersucht.

- Die Ammoniakemissionen sind an diesem modifizierten System mit erhöhter Speicherfähigkeit und verbesserter Gleichverteilung nicht mehr festgestellt worden. Ebenso werden bei erhöhten dynamischen Lastanteilen und beladenem Katalysator keine Ammoniakemissionen nach Katalysator festgestellt. Die Erhöhung der Speicherfähigkeit als Pufferfunktion eignet sich damit generell als passive Maßnahme zur Kompensation einer Reduktionsmittelalterung.
- Untersuchungen in stationärer Betriebsweise konnten eine Verschiebung des Dosierverhältnisses bei gealtertem Reduktionsmittel aufzeigen. Dieses äußert sich bei stetiger Anhebung der Dosierung in einer höheren Stickoxidkonvertierung und vorzeitigem Durchbruch von Ammoniak nach dem Katalysator. Die Abweichung konnte für den Untersuchungsbereich exemplarisch in linearer Näherung erfasst werden, so dass eine Anpassung des Dosierverhältnisses bei Reduktionsmittelalterung berechnet werden kann. Damit konnte eine Möglichkeit zur aktiven Anpassung der Dosierstrategie gezeigt werden.

Das Ablagerungsverhalten der wässrigen Harnstofflösung in der Abgasanlage bildet einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit. Im Rahmen der Ablagerungsuntersuchungen sind Thesen zur Wandfilmbildung als Ausgangspunkt der Ablagerungsbildung erstellt worden. Weiterhin sind das Vorkommen und die Zusammensetzung realer Ablagerungen charakterisiert worden. Zur Untersuchung von Einflussgrößen auf die Ablagerungsbildung konnte ein geeignetes Verfahren entwickelt werden, was das reale Ablagerungsverhalten hinsichtlich des Auftretens im Zeitraffer abbilden kann. Zur Bewertung der Einflussparameter konnte eine allgemeine Bewertungsmethode entwickelt werden. Relevante chemisch-physikalische Parameter sind hinsichtlich der Einflussnahme auf die Ablagerungsbildung untersucht worden. Ebenso ist der Einfluss der veränderten Eigenschaften des Reduktionsmittels infolge Alterung experimentell ermittelt worden. Ferner sind allgemeine Möglichkeiten zur Ablagerungsverminderung dargestellt und diskutiert worden. Die grundlegenden Erkenntnisse an dem exemplarisch untersuchten System werden nachfolgend dargestellt.

- Die Thesen zur Wandfilmbildung mit Störstellen als Ausgangspunkt der Ablagerungen können bestätigt werden. Die Ablagerungsbildung beginnt in diesem un-

tersuchten System in der Senke, die sich aus der Dichtung zwischen Dosierventil und Abgasanlage ergibt. Die Ablagerungen breiten sich beidseitig aus, zeigen aber in Richtung Abgasanlage ein stärkeres Wachstum auf.

- Typische Ablagerungen bestehen infolge von Zersetzungs- und Polymerisationsvorgängen nur zu etwa 30 % aus Harnstoff. Die Harnstofffolgeprodukte bestehen mit einem Anteil von etwa 50 % überwiegend aus Cyanursäure. Der verbleibende Anteil besteht aus Biuret, Ammelid und einem unlöslichen Rest.
- Der thermische Einfluss gehört zu den bedeutsamen Einflussgrößen bei der Ablagerungsbildung. In den Untersuchungen konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der Temperaturerhöhung der Wand und der Ablagerungsminderung ermittelt werden. Die Wandtemperaturen nahe der Eindosierstelle erreichen den Bereich der Leidenfrosttemperatur nicht, so dass die Anwendung des Regimes Rebound zur Ablagerungsminderung ausgeschlossen ist.
- Die Anhebung der Dosierfrequenz ist mit einer Zunahme der Ablagerungsbildung verbunden, da sich die Auftrefffrequenz der Tropfen auf der Wand bei gleichzeitig verkürztem Verdampfungszeitraum erhöht.
- Die Vergrößerung des Abstands zwischen Wand und Spraykegel, was mittels Verringerung des Spraykegels realisiert wurde, führt zu geringeren Wandeinträgen und ermöglicht damit eine deutliche Minderung der Ablagerungen.
- Die Erhöhung der kinetischen Energie des Tropfens durch Einspritzdruckerhöhung zeigt keine positive Wirkung auf die Ablagerungsminderung. Vielmehr wirken sich kleinere Tropfen, die aus der Druckerhöhung entstehen, nachteilig aus.
- Kleinere Tropfen verfügen über ein besseres Verdampfungsverhalten und eine geringe Trägheit. In diesem Untersuchungssystem kann aufgrund der engen geometrischen Verhältnisse das vorteilhafte Verdampfungsverhalten nicht ausgenutzt werden. Die geringe Trägheit führt infolge von Tropfenablenkung zu erhöhten Wandeinträgen und Ablagerungen bilden sich verstärkt aus.
- Größere Tropfen erreichen in diesem Untersuchungssystem eine größere Eindringtiefe in den Raum, so dass weniger Tropfen im temperaturkritischen Bereich der Eindosierstelle auf die Wand gelangen und Ablagerungen ausbilden.
- Die Absenkung der Oberflächenspannung des Reduktionsmittels ist mit einer Verringerung der Tropfengröße verbunden und erhöht den Abtransport des Wandfilms. Trotz Halbierung der Oberflächenspannung konnte keine signifikante Wirkung auf die Ablagerungsbildung festgestellt werden, da sich die Effekte vermutlich gegenläufig verhalten.

- Die Ablagerungsbildung bei Verwendung eines Reduktionsmittels mit maximal definierter Alterungsstufe zeigt eine leichte Minderung auf. Die erhöhte Harnstoffkonzentration, das gelöste Biuret und die abgesenkte Oberflächenspannung führen zu keinem Anstieg der Ablagerungen. Die Veränderungen des Reduktionsmittels infolge Alterung heben sich vermutlich weitgehend auf, so dass ein annähernd neutrales Verhalten vorliegt.

Aus diesen Erkenntnissen werden grundlegende Möglichkeiten zur Ablagerungsminde- rung abgeleitet und nachfolgend allgemein dargestellt. Die Mechanismen können in Ab- hängigkeit der geometrischen Auslegung des Dosierbereichs unterschiedlich wirken.

- Bei der Gestaltung sind thermisch ungünstige Bereiche sowie Rauigkeiten und Störstellen an Oberflächen zu vermeiden. Oberflächen können sowohl minimal haftend als auch katalytisch beschichtet werden.
- Die Minderung des Wandkontakts von Tropfen kann über eine Abstandvergröße- rung zwischen Dosierkegel und Wand und über eine vergrößerte Eindringtiefe von Tropfen erreicht werden. Die Abstandsvergrößerung lässt sich konstruktiv durch Verringerung des Dosierkegels oder Aufweitung der Dosierstelle umsetz- en. Die Eindringtiefe von Tropfen erhöht sich in Abhängigkeit der Tropfengröße.
- Die Verdampfungs- und Zersetzungsrate von Wandfilmen steigt bei höheren Wand- und Gastemperaturen an. Dieses kann über die Nutzung von Abgasenergie, den Einsatz von Isolierungen und Materialien mit guter Wärmeleitfähigkeit sowie über externe Energieeinbringung realisiert werden.
- Der Einsatz von Tensiden bewirkt eine Absenkung der Oberflächenspannung des Reduktionsmittels, was zu kleinen Tropfen mit besserem Verdampfungsverhalten führt und je nach geometrischer Gestaltung nutzbar wird.

In dieser Arbeit konnten grundlegende Zusammenhänge zu den Mechanismen der Re- duktionsmittelalterung und Ablagerungsbildung aufgezeigt werden, deren Allgemeingül- tigkeit eingeschränkt ist, wie in folgendem Kapitel aufgezeigt wird.

7 Ausblick

Das entwickelte Alterungsmodell ist auf Basis eines eingeschränkt offenen Tanksystems ermittelt worden. Während Tanksysteme mit erhöhter Entgasung aufgrund des hohen Stoffaustrags keine Anwendung finden, sind Überdrucktanksysteme bereits verbreitet. Bei diesem System muss in Abhängigkeit des möglichen Überdrucks überprüft werden, inwiefern der Wasseraustrag noch vor der Harnstoffversetzung dominiert und das entwickelte Alterungsmodell anwendbar bleibt. Bei Systemen mit hoher Druckschwelle ist eine abweichende Zusammensetzung des gealterten Mediums denkbar, was zu anderen Eigenschaften führen kann.

Das Verhalten der Emissionen ist generell katalysatorspezifisch. Daher sollte speziell das Verhalten der Ammoniak- und der Distickstoffmonoxidemissionen bei Reduktionsmittelalterung stets überprüft werden. Insbesondere eine Kombination von gerade ausreichender Gleichverteilung und SCR-Katalysatoren mit einem Brick kann leicht zu Ammoniakemissionen führen. Der Einsatz von Eisen-Zeolithen kann die Bildung von Distickstoffmonoxidemissionen noch weiter herabsetzen.

Potentiale liegen in einer Adaption der Reduktionsmittelalterung. Auf Basis der elektrischen Leitfähigkeit als Alterungsindikator kann die Dosierung bei veränderter Reduktionsmittelalterung korrigiert werden. In dieser Arbeit konnten lediglich grundlegende Zusammenhänge ermittelt werden, so dass weitere Untersuchungen notwendig sind.

Das Ablagerungsverhalten ist an diesem System grundlegend untersucht worden und konnte einen Beitrag zum besseren Verständnis leisten. Im Untersuchungsverlauf zeigte sich allerdings, dass nicht alle Mechanismen allgemeingültig sind, so dass weitere Untersuchungen an geometrisch veränderten Dosierstellen notwendig sind. Ebenso wird ein abweichendes Ablagerungsverhalten erwartet, wenn die thermischen Randbedingungen im Vergleich zu diesem System stark abweichen. Bei einer motornahen Dosierung mit hohen Umgebungstemperaturen erfolgen andere Phänomene beim Tropfen-aufprall auf der Wand. Die Nutzung des Leidenfrostphänomens kann bei der Gestaltung von Dosierstellen und Prallflächen eine große Bedeutung zur Vermeidung von Ablagerungen erringen. Gleichzeitig sind bei hohen thermischen Randbedingungen Polymerisationen bei der Harnstoffzersetzung denkbar, die bei dieser Anwendung unzureichend bekannt sind und ein irreversibles Verhalten aufweisen.

Die Dosierung wässriger Harnstofflösung in den Abgasstrang befindet im Vergleich zu den Möglichkeiten einer Kraftstoffdosierung noch in einem Zustand mit großem Optimierungspotential, so dass ausreichend Untersuchungsbedarf vorliegt.

Literaturverzeichnis

- ADA (2009): Gemeinschaftsprojekt 00944 unterstützt von F. Striebel, H.J. Brüne, R. van Doorn, B. Keppeler, M. Gottschling, T. Schütte: *Grundlagenuntersuchungen zu Ablagerungen*, Zwischenbericht, Abgaszentrum der Automobilindustrie, Weissach.
- Amell A. R., Houle C. G., Cilley W. A. (1959): *The Exchange of C^{14} between Urea and Cyanate and between Cyanate and Carbonate*, Journal of the American Chemical Society 81, Nr. 17, S. 4504–4506.
- Atkins P. W. (2001): *Physikalische Chemie*, WILEY-VCH-Verlag, 3. Auflage, Weinheim.
- Bai C., Gosman A. D. (1995): *Development of Methodology for Spray Impingement Simulation*, Society of Automototive Engineers, Nr. 950283, S. 69–87.
- Baronick J., Heller B., Lach G., Luf H. (1998): *Modal Measurement of Raw Exhaust Volume and Mass Emissions by SESAM*, Society of Automototive Engineers, Nr. 980047, S. 1–12.
- BASF (2006a): *Sicherheitsdatenblatt AdBlue*, Version 3.0, Stand 07/2006.
- BASF (2006b): *Technisches Merkblatt M 6221d AdBlue*, Stand 11/2006.
- Bechmann O., Carli S., Engeler W., Garbe T., Lach G., Ryan L., Schindler K.-P. (2002): *Partikelemissionen und -messung aus Sicht des Anwenders: heute und morgen*, 23. Internationales Wiener Motorensymposium, Tagungsband 2, S. 257–288.
- Bielaczyc P., Szczotka A. (2007): *Analysis of Uncertainty of the Emission Measurement of Gaseous Pollutants on Chassis Dynamometer*, Society of Automototive Engineers, Nr. 2007-01-1324, S. 395–413.
- Blume R. (2004): Prof. Blumes Tipp des Monats: *Die Urease für Experten*. Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie, letzte Überarbeitung 08.04.2004, Dagmar Wiechoczek, <http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/urease.htm>.
- Bosch (2003): *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*, Vieweg-Verlag, 25. Auflage, Wiesbaden.
- Bosch (2004): *Dieselmotor-Management – Systeme und Komponenten*, Vieweg-Verlag, 4. Auflage, Wiesbaden.

- Brauer H. (1996): *Handbuch der Umweltschutztechnik und des Umweltschutzes Band 3, Additiver Umweltschutz: Behandlung von Abluft und Abgasen*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Breitbach H., Schommers J., Binz R., Lindemann B., Lingens A., Reichel S. (2007): *Brennverfahren und Abgasnachbehandlung im Mercedes-Benz-Bluetec-Konzept*, Motorentechnische Zeitschrift 06/2007, S. 432–441.
- Brockhaus (2006): *Brockhaus Enzyklopädie in 30 Bänden; Band 1 A - ANAT*, Bibliographisches Institut und F.A. Brockhaus AG, 21. Auflage, Leipzig Mannheim.
- Brogan M. S., Will N. S., Twigg, M. V., Wilkins A. J. J., Jordan K., Brisley R. J. (1997): *Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der DeNOx-Katalyse Technologie für Diesel- und Magermotoren*; 6. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, S. 711–741.
- Brüne H.-J., Honeder J., Raschl P., Schinnerl M., Tangemann R. (2009): *Diesel-Emissionstechniken von BMW für zukünftige weltweite Abgasnormen*, Motorentechnische Zeitschrift 03/2009, S. 210–216.
- BUA (1991): Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (Hrsg.), *BUA-Stoffbericht 76: Harnstoff*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Stand 10/1991.
- BUA (1992): Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (Hrsg.), *BUA-Stoffbericht 105: Melamin*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft S. Hirzel-Verlag, Stuttgart, Stand 06/1992.
- Bützer, P. (2007): *Urease – Das Enzym*, Internetveröffentlichung am 20.06.2007 unter http://www.buetzer.info/fileadmin/pb/pdf-Dateien/Urease_Leitfähigkeit.pdf.
- Cammenga H.K., Hemminger W.F. (1989): *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Heidelberg.
- Chen J., Buzanowski M., Yang R. T., Chichanowicz J. (1990): *Deactivation of the Vanadia Catalyst in the Selective Catalytic Reduction Process*, Journal of the Air & Waste Management Association 40, Nr. 10, S. 1403–1409.
- Das-Gupta J. (1933): *Studies on the decomposition and reactions of urea, Part IV: On the mechanism of the formation of ammeline, etc*, Journal of the Indian Chemical Society, Nr. 10, S. 111–117.
- Devadas M. (2006): *Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitrogen Oxides with Ammonia over Fe-ZSM5*, Dissertation, ETH Zürich.

- DGMK (2003): Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e. V., DGMK-Forschungsbericht 616-1, *AdBlue als Reduktionsmittel für die Absenkung der NO_x-Emissionen aus Nutzfahrzeugen mit Dieselmotor*, Hamburg.
- Dirnhuber P., Schütz F. (1948): *The Isomeric Transformation of Urea into Ammonium Cyanate in Aqueous Solutions*, *Biochemical Journal* 42, S. 628–632.
- DIN (2005a): Deutsches Institut für Normung e. V., *Dieselmotoren – NO_x-Reduktionsmittel AUS 32 – Prüfverfahren, DIN V 70071 (Vornorm)*, Berlin, Stand 06/2005.
- DIN (2005b): Deutsches Institut für Normung e. V., *Dieselmotoren – NO_x-Reduktionsmittel AUS 32 – Qualitätsanforderungen, DIN 70070*, Berlin, Stand 08/2005.
- Dong H., Shuai S., Wang J. (2008): *Effect of Urea Thermal Decomposition on Diesel NO_x-SCR Aftertreatment Systems*, *Society of Automotive Engineers*, Nr. 2008-01-1544, S. 1–6.
- Dorenkamp R., Hadler J., Rudolph F., Bühren F., Düsterdiek T., Gehrke V., Kösters M., Kuiken S., Schütte T. (2008): *Der neue 2,0l TDI-Motor von VOLKSWAGEN zur Erfüllung niedrigster Abgasgrenzwerte in Europa*, 17. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Tagungsband, S. 1197–1226.
- Dörksen H., Weißgerber A., Simon C. (2007): *Vorgelagerte Kraftstoffmenge bei geschichteter Diesel-Wasser-Einspritzung*, *Motorentechnische Zeitschrift* 01/2007, S. 58–64.
- Elmøe T. D., Sørensen R. Z., Quaade U., Christensen C. H., Nørskov J. K., Johannesen T. (2006): *A high-density ammonia storage/delivery system based on Mg(NH₃)₆CL₂ for SCR-DeNO_x in vehicles*, *Chemical Engineering Science* 61, S. 2618–2625.
- Elsässer A. (1998): *Kraftstoffaufbereitung in Verbrennungsmaschinen: Grundlagen der Strömung schubspannungsgetriebener Wandfilme*, Dissertation, Universität Karlsruhe, Cuvillier Verlag, Göttingen.
- Fang H.L., DaCosta H.F.M., (2003): *Urea thermolysis and NO_x reduction with and without SCR catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental* 46, S. 17–34.

- Figer G., Pirker G., Wimmer A., Jauk T., Eichlseder H., Fuchs C., Schutting E. (2003): *Analyse von HCCI-Brennverfahren beim direkteinspritzenden Dieselmotor*, 9. Tagung „Der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors“, Tagungsband, S. 275–290.
- Frank W., Hühwohl G., Maurer B. (2004): *SCR-Technologie für Nutzfahrzeuge*, Motor-technische Zeitschrift 09/2004, S. 632–639.
- Frischmuth M. (2002): *Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung (CI-MS) zur dynamischen Erfassung limitierter und nicht-limitierter Komponenten im Automobilabgas*, Dissertation, Universität Lüneburg.
- Frisse H.-P., Lengenfelder T. (2008): *Die Denoxtronic® für PKW von Bosch*, 17. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentchnik, Tagungsband, S. 1227–1243.
- Frohn E. (1992): *Entgasungsventil eines Behälters für den Transport gefährlicher Flüssigkeiten*, Patentschrift EP 0519168B1, Anmeldetag 30.03.1992.
- GBML (1990): *Gemeinsames Ministerialblatt*, Anhang 8, S. 113–128.
- GefStoffV (1990): *Gefahrstoffverordnung*, Anhang VI, 26.8.1986 in der Fassung der 2. Änderungsverordnung am 23.04.1990.
- GESTIS (2009): *GESTIS-Stoffdatenbank*, Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, www.dguv.de/bgia/stoffdatenbank, Stand 12.10.2009.
- Girard J., Cavataio G, Lambert C. (2007a): *The Influence of Ammonia Slip Catalysts on Ammonia, N₂O and NO_x Emissions for Diesel Engines*, Society of Automotive Engineers, Nr. 2007-01-1572, S. 427-431.
- Girard J., Snow R., Cavataio G, Lambert C. (2007b): *The Influence of Ammonia to NO_x Ratio on SCR Performance*, Society of Automotive Engineers, Nr. 2007-01-1581, S. 517–523.
- Grassian V. H. (2005): *Environmental catalysis*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Gruber M., Hatz W., Bauder R., Pamio Z.-G., Reuss T., Lörch H., Burkardt A. (2008): *Der neue Audi 3,0l V6-TDI mit Ultra Low Emission System*, 17. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentchnik, Tagungsband, S. 1–22.
- Gruden, D. (2008): *Umweltschutz in der Automobilindustrie*, 1. Auflage, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden.

- Hackstein K., Holzmann H. (1963): *Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus stickstoffhaltigen Abgasen*, Deutsches Patentamt 1253685, 22.01.1963.
- Hantzsch A. (1905): *Über das Cyamelid*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Nr. 38, S. 1013–1021.
- Hays J. T., Hewson W. B. (1973): *Controlled Release Fertilizers by Chemical Modification of Urea: Triuret*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Nr. 21, S. 498–499.
- Heller B., Klingenberg H., Lach G., Winckler J. (1990): *Performance of a New System for Emission Sampling and Measurement (SESAM)*, Society of Automotive Engineers, Nr. 900275, S. 1–11.
- Heller B. (2009): *Kalibrierte Bereiche der SESAM-Abgasmessanlage*, Interne Angaben Volkswagen AG, Email vom 30.07.2009.
- Herr A. (2004): *Thermische Zersetzung von Festharnstoff für mobile SCR-Katalysatoranwendungen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- Herrmann H.-O., Hernier M. M., Scholz V. (2002): *Ein Feststoff SCR-System für Diesel Pkw's und leichte Nutzfahrzeuge*, 23. Internationales Wiener Motorensymposium, Tagungsband 2, S. 217–233.
- HJS (1997): *Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden an einem SCR-Katalysator sowie Vorrichtung zum Zuführen von Ammoniak in den Abgasstrom eines Verbrennungsmotors*; HJS Fahrzeugtechnik GmbH & Co (Patentinhaber), Patentschrift DE 19720209C1.
- Holleman A. F., Wiberg E. (2007): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin.
- Horn A. (2007): *Aktive plasmachemische NO₂-Erzeugung zur Verbesserung der Tieftemperaturaktivität eines Harnstoff-SCR-Systems*, Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Horsch W., Wolf B. (1985): *Harnstoff – Eine Übersicht unter besonderer Berücksichtigung seiner pharmazeutischen Verwendung und Analytik*, *Die Pharmazie* 40, Nr. 10, S. 665–676.
- Hupfeld B. (2001): *Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung eines Reduktionsmittels in einem Katalysatorsystem*, Weltorganisation für geistiges Eigentum WO01/14045A1, 01.03.2001.

- ISO (2006a): *International Standard ISO 22241-1 Diesel engines – NO_x reduction agent AUS 32 – Quality requirements (Part 1)*; Stand 15.10.2006.
- ISO (2006b): *International Standard ISO 22241-2 Diesel engines – NO_x reduction agent AUS 32 – Test methods (Part 2)*; Stand 15.10.2006.
- Jacob E., Emmerling G., Döring A., Graf U., Harris M., van den Tillaart J., Hupfeld B. (1998): *NO_x-Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystemen (Gesteuerter Diesel-Katalysator)*, 19. Internationales Wiener Motorensymposium, Tagungsband 1, S. 366–386.
- Jacob E., Döring A. (2000): *GD-KAT: Abgasnachbehandlungssystem zur simultanen Kohlenstoffpartikel-Oxidation und NO_x-Reduktion für Euro 4/5-Nfz-Dieselmotoren*, 21. Internationales Wiener Motorensymposium, Tagungsband 2, S. 311-329.
- Joos F. (2006): *Technische Verbrennung – Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Jorgensen W. L., Alexandrova A. N. (2007): *Why Urea Eliminates Rather than Hydrolyzes in Aqueous Solution*, Journal of Physical Chemistry B, Nr. 111, S. 720-730.
- Jakubke H.-D. (Hrsg.), Jeschkeit H. (Hrsg.) (1987): *Fachlexikon ABC Chemie*, Verlag Harri Deutsch, 3. Auflage, Frankfurt.
- Käfer K. (2004): *Trockenharnstoff-SCR-System und Betriebsstrategie für Fahrzeuge mit Dieselmotor*, Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- Kaim W., Schwederski B. (2005): *Bioanorganische Chemie: Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, 4. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden.
- Kautex (2006): *SCR-Technik, Besprechungsunterlagen vom 24.11.2006*.
- Kern W., Paul H., Mehren W. (1954), *Über die Polymerisation der Cyansäure und die Struktur des Cyamelids*, Universität Mainz, Bericht, S. 146–155.
- Klimczak M., Kern P., Lucas M., Claus M., Döring A. (2008): *Deaktivierung von Dieselmotorkatalysatoren durch anorganische Gifte*, 17. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentchnik 2008, Tagungsband, S. 459–484.

- Koebel M., Elsener M. (1998): *Oxidation of Diesel-Generated Volatile Organic Compounds in the Selective Catalytic Reduction Process*, Industrial & Engineering Chemical Research, Nr. 37, S. 3864–3868.
- Koebel M., Elsener M., Madia G. (2001): *NO_x-Verminderung in Dieselaabgasen mit Harnstoff-SCR bei tiefen Temperaturen*, Motorentchnische Zeitschrift 2/2001, S. 166–175.
- Koebel M., Strutz E. O. (2003): *Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects*, Industrial & Engineering Chemical Research, Nr. 42, S. 2093–2100.
- Kröcher O., Elsener M. (2006): *Model gas investigations on the impact of ammonia formate on the emissions in urea-SCR*, 7. International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, Brüssel, Tagungsunterlagen P 41.
- Kröcher O., Elsener M., Jacob E. (2008): *Neue Reduktionsmittel für die Low-NO_x-SCR-Technik*, Beitrag, 5. Internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen, Tagungsband, S. 99–119.
- Kröcher O., Elsener M. (2008b): *Chemical deactivation of V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils, and urea solution I. Catalytic studies*, Applied Catalysis B: Environmental, Nr. 75, S. 215–227.
- Krome D. (2004): *Charakterisierung der Tropfenkollektive von Hochdruckeinspritzsystemen für direkteinspritzende Dieselmotoren*, Dissertation, Universität Hannover.
- Kuhnke D. (2004): *Spray/Wall-Interaction Modelling by Dimensionless Data Analysis*, Dissertation, Universität Darmstadt.
- Kunz D. (1996): *Abgasanalytik bei Dieselmotoren mit Anlagen zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickoxiden*, Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- Kurzweil P., Frenzel B., Gebhard F. (2008): *Physik Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, Vieweg-Verlag, 1. Auflage, Wiesbaden.
- Lahti A. (2004): *Freezing and decomposition of Denoxium solutions*, Kemira Oyj – Industrial Chemicals, Technical report, 23.06.2004.

- Liebsch S. (2005): *Katalytische Partikeloxidation in Kontext von Harnstoff-SCR und Partikelkonfektionierung*, Dissertation, Technische Universität Dresden.
- Lienhard E. (1954): *Beitrag zur Kenntnis der thermischen Zersetzung von Harnstoff*, Dissertation, ETH Zürich.
- Lindner H. (2006): *Physik für Ingenieure*, 17. Auflage, Carl Hanser Verlag, Leipzig.
- Lynn K. R. (1965): *Kinetics of Base-Catalyzed Hydrolysis of Urea*, The Journal of Physical Chemistry 69, Nr. 2, S. 687–689.
- Luekert P., Binz R., Moll U., Eckert D., Strotz M., Hagen A. (2009): *V6-Dieselmotor mit BlueTEC*, Motorentechnische Zeitschrift 01/2009, S. 202–206.
- Madia G., Koebel M., Elsener M., Wokaun A. (2002): *Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO with Various NO Fractions*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Nr. 41, S. 4008–4015.
- Marier J. R., Rose D. (1964): *Determination of Cyanate, and a Study of its Accumulation in aqueous Solutions of urea*, Analytical Biochemistry, Nr. 7, S. 304–314.
- Marko A., Wahl T., Alkemade U., Brenner F., Bareis M., Harndorf H. (1997): *Verfahren und Vorrichtung zur selektiven katalytischen NO_x-Reduktion*, DE 19728343 C1, Deutsches Patentamt, 03.07.1997.
- Matsuda S., Kato A., Uno S., Sakuta Y., Nakajima F. (1978): *Verfahren zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus Abgasen*, DE 2832002 B2, Deutsches Patentamt, 20.07.1978.
- Maurer B., Jacob E., Weisweiler W. (1999): *Modellgasuntersuchungen mit NH₃ und Harnstoff als Reduktionsmittel für die katalytische NO_x-Reduktion*, Motorentechnische Zeitschrift 6/1999, S. 398–405.
- Mayer T. (2005): *Feststoff-SCR-System auf Basis von Ammoniumcarbamat*, Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- Merker G. P., Stiesch G. (1999): *Technische Verbrennung – Motorische Verbrennung*, 1. Auflage, Teubner-Verlag, Leipzig Stuttgart.
- Merker G. P., Schwarz C., Stiesch G., Otto F. (2006): *Verbrennungsmotoren, Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung*, 3. Auflage, Teubner-Verlag, Wiesbaden.

- Middelhaue G., Meister A., Halbei J. (2008): *Das Audi Ultra Low Emission system: Anforderungen an Entwicklung und Systemintegration*, 17. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Tagungsband, S. 1639–1662. .
- Mollenhauer K., Tschöke H. (2007): *Handbuch Dieselmotoren*, Springer-Verlag, 3. Auflage, Berlin Heidelberg.
- Moriguchi S., Abe H., Nishida T., Takenaka J., Miyazawa M. (1974): *Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen*, DE 2460681A1, Deutsches Patentamt, 20.12.1974.
- Mühr B. [2008]: <http://www.klimadiagramme.de/Karten/klimakarten.html>, Klimadatenbank, Stand 30.09.2008.
- Müller V., Christmann R., Münz S., Gheorghiu V. (2005): *System Structure and Controller Concept for an Advanced Turbocharger/EGR System for a Turbocharged Passenger Car Diesel Engine*, Society of Automotive Engineers, Nr. 2005-01-3888, S. 1–11.
- Müller W., Herr A., Käfer S., Lacroix A. (2002): *Selektive katalytische NO_x-Reduktion im Dieselmotorenabgas unter Verwendung von trockenem Harnstoff*, 11. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Tagungsband, S. 313–326.
- Müller W., Jacob J. (2006): *Stickoxidreduktion mit der SCR-Technik*, Sonderausgabe „50 Jahre FVV“, Motorentechnische Zeitschrift 10/2006. S. 58–60.
- Münz S., Römuss C., Schmidt P. Brune K.-H., Schiffer H.-P. (2008): *Dieselmotoren mit Niederdruck-Abgasrückführung – Herausforderungen an den Abgasturbolader*, Motorentechnische Zeitschrift 02/2008, S. 124–130.
- Nelson D., Cox M. (2005): *Lehninger Biochemie*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Nishioka A., Sukegawa Y., Katogi K., Mamada H., Kowatari T. (2006): *A Study of a New Aftertreatment System (2): Control of Urea Solution Spray for Urea-SCR*, Society of Automotive Engineers, Nr. 2006-01-0644, S. 241–247.
- Nonnenmacher H., Kartte K. (1966): *Selective removal of oxides of nitrogen from gas mixtures containing oxygen*, United States Patent Office 3279884, 18.10.1966.

- Noschka D. (2006): *Bestimmung stickstoffhaltiger Verbindungen im Abgas von Automobilen*, Diplomarbeit, Hochschule Magdeburg-Stendal.
- Onishi S., Jo S., Shoda K., Kato S. (1979): *Active Thermo-Atmospheric Combustion (ATAC) – A new Combustion Prozess for Internal Combustion Engines*, Society of Automotive Engineers, Nr. 790501.
- Ostrogovich G., Bagaloglu R. (1965): *Die Kinetik der Thermolyse von Harnstoff und der darauf folgenden Umwandlungen*, Teil II, Revue Roumaine de Chimie, Nr. 10, S. 1111–1123.
- Otto, M. (2000): *Analytische Chemie*, Wiley-Verlag, 2. Auflage, Weinheim.
- Pauls R., Simon C. (2004): *Einfluss der geschichteten Wassereinspritzung auf das Abgas- und Verbrauchsverhalten eines Dieselmotors mit Direkteinspritzung*, Motorentechnische Zeitschrift 01/2004, S. 49–55.
- Pischinger S., Schnitzler J., Wiartalla A., Scholz V. (2003): *Untersuchungen zum Einsatz eines NO_x-Speicherkatalysators im Pkw-Dieselmotor*, Motorentechnische Zeitschrift 03/2003, S. 214–221.
- Pischinger S. (2004b): *Verbrennungsmotoren Band II*, Vorlesungsumdruck, 24. Auflage, RWTH Aachen.
- Rauscher M., Rimmels W., Schönfeld D. (1996): *Einfluss der geschichteten Einspritzung auf die Stickoxidemission*, Motorentechnische Zeitschrift 02/1996, S. 124–130.
- Redemann C. E., Riesenfeld F. C., La Viola F. S. (1958): *Formation of Biuret from Urea*, Industrial and Engineering Chemistry 50, Nr. 4, S. 633–636.
- Sarow A. (2007): *Beitrag zur selektiven katalytischen Reduktion hinsichtlich Ammoniakgleichverteilung bei der Reduktionsmitteleinbringung in dieselmotorisches Abgas*, Diplomarbeit, Fachhochschule Braunschweig/Wolfenbüttel.
- Schaber P. M., Colson J., Higgins S., Thielen D., Dietz E., Anspach B., Brauer J. (1999): *Study of the urea thermal decomposition (pyrolysis) reaction and importance to cyanuric acid production*, American Laboratory, Nr. 31, S. 13–21.
- Schaber P. M., Colson J., Higgins S., Thielen D., Anspach B., Brauer J. (2004): *Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel*, Thermochemica acta, Nr. 424, S. 131–142.

- Schiltknecht F.J. (1963): *Über den Reaktionsmechanismus der Pyrolyse von Harnstoff zu Cyanursäure*, Dissertation, ETH Zürich.
- Schleicher J. (2009): *Informationen zur Ammoniakmessung in Wasser*, Technischer Bericht FAS 631, Jumo GmbH & Co. KG, Fulda.
- Schmitzer S. (2001): *Kinetische Untersuchungen an Fe- und Cu-haltigen MCM-48-Zeolithen zur Stickoxidminderung von sauerstoffreichen Abgasen nach dem SCR-Verfahren*, Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Schommers J., Zygan A., Binz R., Eckert D., Paule M., Reichel S., Kempka K.-H. (2008): *Bluetec – Das Konzept für Dieselmotoren mit niedrigsten Emissionen*, Motorentechnische Zeitschrift 05/2008, S. 376–384.
- Schöppe D., Hosp W., Tost R., Zürbig J., Mathes W. (1996): *Ein geregeltes Abgasnachbehandlungssystem zur Erfüllung zukünftiger Emissionsgrenzwerte bei Pkw-Dieselmotoren*, 17. Internationales Wiener Motorensymposium, Tagungsband, S. 332–353.
- Shaw W. H. R., Bordeaux J.J. (1955): *The Decomposition of Urea in Aqueous Media*, Journal of the American Chemical Society, Nr. 77, S. 4729–4733.
- Shen R. C. (1959): *Rate of Biuret from Urea*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, Nr. 7, S. 762–763.
- Shiraishi T., Shimizu S., Shindo T. (1974a): *Verfahren und Katalysator zum selektiven Entfernen von Stickoxiden aus Abgasen*, Deutsches Patentamt DE 2410715 A1, 06.03.1974.
- Shiraishi T., Shimizu S., Shindo T. (1974b): *Verfahren und Katalysator zum selektiven Entfernen von Stickoxiden aus Abgasen*, Deutsches Patentamt DE 2436683 A1, 30.07.1975.
- SKW (2008): Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, *Statistische Auswertung AdBlue[®]-Analysen*, Technischer Bericht als E-Mail vom 10.06.2008.
- Solla A., Westerholm M., Söderström C., Tormonen K., Härmä T., Nissinen T., Kukkonen J. (2005): *Effect of Ammonium Formate and Mixtures of Urea and Ammonium Formate on low Temperature Activity of SCR-Systems*, Society of Automotive Engineers, Nr. 2005-01-1856, S. 355–362.

- Sparfeldt A. K. (2006): *Entwicklung eines Verfahrens zur qualitativen und quantitativen Beschreibung funktionsrelevanter Rückstände des Dieselpartikelfilters*, Diplomarbeit, Universität Lüneburg.
- Stanton D., Rutland C. (1996): *Modeling Fuel Film Formation and Wall Interaction in Diesel Engines*, Society of Automotive Engineers, Nr. 960628, S. 1–17.
- Steinbach S. (2007): *Einfluss der Transportvorgänge auf die Effizienz von Harnstoffkatalysatoren in SCR-Abgasanlagen*, Dissertation, Universität München.
- Stieger D. (2000): *Entwicklung eines Ammoniakgenerators zur Bereitstellung des Reduktionsmittels für die katalysierte NO_x-Verminderung in sauerstoffreichen Kraftfahrzeug-Abgasen*, Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Stradella L., Argentero M. (1993): *A study of the thermal decomposition of urea, of related compounds and thiourea using DSC and TG-EGA*, *Thermochimica acta*, Nr. 219, S. 315–323.
- Strots V. O., Santhanam S., Adelman B., Griffin G. A., Derybowski E. M. (2009): *Deposit Formation in Urea-SCR Systems*, Society of Automotive Engineers, Nr. 2009-01-2780, S. 1–7.
- Takasaki K. (1998): *Verbesserung der Verbrennung im Dieselmotor durch geschichtete Wassereinspritzung*, *Motorentechnische Zeitschrift* 04/1998, S. 276–284.
- Tüber K., Ambros P. (2006): *Thermodynamischer Vergleich zwischen einer Hochdruck und einer Niederdruck-Abgasrückführung*, in: *Wärmemanagement des Kraftfahrzeugs V*, Expert-Verlag, Renningen.
- Uchino T., Sato K., Kijimuta H., Ikemura M. (1974): *Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen*, Deutsches Patentamt DE 2417636 A1, 10.04.1974.
- Ueck H. (2001): *Adsorption und Reaktion an Kfz-Abgaskatalysatoren im sauerstoffreichen Diesel- und Magermixmotorenabgas*, Dissertation, Universität Hamburg.
- Ullmann (1976a): *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Band 7, Brunnmüller F., *Aminoplaste*, Verlag Chemie, 4. Auflage, Weinheim, S. 403–424.
- Ullmann (1976aa): *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Band 7, Sachsze W., *Ameisensäure*, Verlag Chemie, 4. Auflage, Weinheim, S. 362–373.
- Ullmann (1976b): *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Band 9, Düsing G., Kriebitzsch N., Pflieger H., Weigert W., *Cyansäure und Cyanursäure*, Verlag Chemie, 4. Auflage, Weinheim, S. 647–654.

- Ullmann (1976c): Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 12, Lützow D., Reuss G., *Harnstoff*, Verlag Chemie, 4. Auflage, Weinheim, S. 497–514.
- Ullmann (1976d): Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 16, Reitter L., Lihotzky R., *Melamin*, Verlag Chemie, 4. Auflage, Weinheim, S. 503–513.
- Unger K. K., Weber E. (Hrsg.) (1995): *Handbuch der HPLC*, GIT Verlag, Darmstadt.
- Ventix (2006): Produkte der Fa. Ventix GmbH, *Typenbeschreibung, Ent- und Begasungssystem TYP SSD für Kanister und Fässer*, http://www.ventix.de/ventix_d.html, Stand 13.03.2007.
- Vollhardt K.P.C. (1990): *Organische Chemie*, 1. korrigierter Nachdruck der 1. Auflage von 1988, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- Wahl T. (1995): *Katalysierte NO_x-Entfernung mittels organischer Reduktionsmittel*, Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Walz C. (2000): *NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluss des NO₂-Anteils*, Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Way P., Viswanathan K., Preethi P., Gilb A., Zambon N., Blaisdell J. (2009): *SCR Performance Optimization Through Advancements in Aftertreatment Packaging*, Society of Automotive Engineers, Nr. 2009-01-0633, S. 313-321.
- Weisweiler W., Stieger D. (1999): *Verfahrenstechnische Optimierung eines Ammoniak-Generators zur Bereitstellung von NH₃ für die katalysierte Stickoxid-Minderung in Diesel-Motorabgasen*, Forschungsbericht FZKA-BWPLUS, Universität Karlsruhe.
- Weisweiler W. (2000): *Entfernung von Stickoxiden aus Sauerstoff enthaltenden Automobil-Abgasen*, Chemie Ingenieur Technik, Nr. 72, S. 441–449.
- Weisweiler W., Buchholz F., Schmitzer S., Walz C. (2000): *Entwicklung eines GD-Kat-Systems für Pkw mit festem Harnstoff als Reduktionsmittel: Laboruntersuchungen mit Modellgas*, 9. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Tagungsband, S. 981–1006.
- Wetter.com AG (2008): <http://www.wetter.com/reisewetter/klimadatenbank>; *Klimadatenbank*; Stand 30.09.2008.
- Wissler G., Pajonk G., Weigl M., Hofmann L. (2002): *Verfahren und Vorrichtung zur Reduzierung der Stickoxide im Abgas einer Verbrennungsanlage*, Europäisches Patentamt EP1042052B1, 20.03.2002.

- Wolf B., Horsch W. (1986a): Beiträge zur Analytik der Harnstoffzersetzung in wässriger Lösung, 1. Mitteilung: *Grundlegendes; Optimierung der Formol-Titration*, Die Pharmazie 41, Nr. 2, S. 108–111.
- Wolf B., Horsch W., Finke I. (1986b): Beiträge zur Analytik der Harnstoffzersetzung in wässriger Lösung, 2. Mitteilung: *Abwandlung der Formol-Titrations-Methode zur Erfassung von Ammonium- neben Cyanationen*, Die Pharmazie 41, Nr. 5, S. 333–334.
- Wolf B., Horsch W., Finke I. (1986c): Beiträge zur Analytik der Harnstoffzersetzung in wässriger Lösung, 3. Mitteilung: *Spektralfotometrische Bestimmung des Cyanat-Gehalts neben Ammoniumionen und Harnstoff als Kupfer-Pyridin-Cyanat-Komplex*, Die Pharmazie 41, Nr. 9, S. 388–390.
- Wolf B., Horsch W. (1986d): Beiträge zur Analytik der Harnstoffzersetzung in wässriger Lösung, 4. Mitteilung: *Anwendung der Nachweismethoden-Kombination auf teilzersetzte Harnstoff-Lösungen*, Die Pharmazie 41, Nr. 6, S. 398–400.
- Wolf B., Horsch W. (1986e): Beiträge zur Analytik der Harnstoffzersetzung in wässriger Lösung, 5. Mitteilung: *Kinetische Untersuchungen zur Harnstoff-Zersetzung in verschlossenen und offen gelagerten Lösungen*, Die Pharmazie 41, Nr. 7, S. 485–488.
- Wolf B., Horsch W. (1986f): Beiträge zur Analytik der Harnstoffzersetzung in wässriger Lösung, 6. Mitteilung: *Zersetzung und pH-Verlauf in Harnstoff-Lösungen in Gegenwart von Elektrolyten*, Die Pharmazie 41, Nr. 11, S. 767–769.
- Wolf B., Horsch W. (1986g): Beiträge zur Analytik der Harnstoffzersetzung in wässriger Lösung, 7. Mitteilung: *Zur Analytik der Cyanat-Hydrolyse in reinen und Harnstoff enthaltenden Kaliumcyanat-Lösungen in Abhängigkeit von den Lagerbedingungen und der Zeit*, Die Pharmazie 41, Nr. 12, S. 837–839.
- Wolf B., Horsch W. (1987): *Beiträge zur Analytik der Harnstoffzersetzung in wässriger Lösung*, 8. Mitteilung: *Kinetik der Cyanat-Hydrolyse in reinem Kaliumcyanat-Lösungen sowie in Gegenwart von Harnstoff*, Die Pharmazie 41, Nr. 1, S. 15–17.
- Xu L., Watkins W., Snow R., Graham G., McCabe R., Lambert C., Carter III R. O. (2007): *Laboratory and Engine Study of Urea-Related Deposits in Diesel Urea-SCR After-Treatment Systems*, Society of Automotive Engineers, Nr. 2007-01-1582, S. 525–532.

Anlagen

1 Statistische Auswertung AdBlue®-Analysen nach Daten SKW

Die Bestimmungsmethoden entsprechen denen der ISO 22241-2. Werte, die mit „<“ angegeben sind, liegen unterhalb der Nachweisgrenze der Bestimmungsmethode.

Tabelle A.1: Statistische Auswertung der Analysedaten nach SKW (2008) zur Reduktionsmittelqualität im Auslieferungszustand

Prüfmerkmal lt. Produkt-spezifikation	Einheit	Grenzwerte		Mittelwert	Standard-abweichung	Minimalwert	Maximalwert
		Min	Max				
Harnstoffgehalt	% (m/m)	31,8	33,2	32,5	0,1	32,4	32,7
Dichte bei 20 °C	kg/m ³	1087	1093	1,0895	0,00002	1,0888	1,0898
Brechungsindex bei 20 °C		1,3814	1,3843	1,38274	0,00009	1,38243	1,38294
Alkalität als Ammoniak	% (m/m)	0	0,2	0,002	0,001	0,001	0,006
Biuret	% (m/m)	0	0,3	0,02	0,006	0,01	0,04
Aldehyde	mg/kg	0	5	<1	0	<1	<1
Unlösliche Bestandteile	mg/kg	0	20	9,5	4,1	1,0	19,0
Phosphat (PO4)	mg/kg	0	0,5	<0,05	0	<0,05	<0,05
Kupfer	mg/kg	0	0,2	<0,05	0	<0,05	<0,05
Zink	mg/kg	0	0,2	<0,05	0	<0,05	<0,05
Chrom	mg/kg	0	0,2	<0,05	0	<0,05	<0,05
Nickel	mg/kg	0	0,2	<0,05	0	<0,05	<0,05
Calcium	mg/kg	0	0,5	0,06	0,04	<0,05	0,26
Eisen	mg/kg	0	0,5	<0,05	0	<0,05	<0,05
Aluminium	mg/kg	0	0,5	0,05	0,006	<0,05	0,09
Magnesium	mg/kg	0	0,5	<0,05	0	<0,05	<0,05
Natrium	mg/kg	0	0,5	<0,05	0,01	<0,05	0,12
Kalium	mg/kg	0	0,5	<0,05	0,02	<0,05	0,16

2 Maximale Klimadaten weltweit ausgewählter Regionen

Tabelle A.2: Zusammenstellung maximaler Temperaturen weltweit ausgewählter Regionen nach Daten von Wetter.com AG (2008)

Nr.	Kontinent	Land	Region	Jahresmitteltemperatur [°C]	Durchschnittliche Temperaturen / Tag [°C]			Maximaltemperatur [°C]
					Monat	max	min	
1	Nordamerika	USA	Phoenix	22,5	Juli	41,1	27,2	47,8
2			Los Angeles	17,2	Juli	24,1	17,1	36,1
3			New York	12,6	Juli	29,6	20,2	41,1
4		Mexiko	Acapulco	27,4	Juli	32,7	24,4	37,6
5	Südamerika	Brasilien	Rio de Janeiro	24,1	Februar	30,1	23,6	37,8
6		Argentinien	Buenos Aires	17,3	Januar	29,9	19,6	35,6
7	Europa	Deutschland	Berlin	9,0	Juli	23,1	12,9	37,8
8		Frankreich	Marseille	14,8	Juli	29	18,5	39,7
9		Griechenland	Athen	18,2	Juli	32,6	22,5	42,8
10		Italien	Rom	16,2	Juli	31,2	19,9	39,6
11		Spanien	Sevilla	18,8	Juli	36,4	19,6	46,6
12		Türkei	Antalya	18,7	Juli	33,8	22,2	44,7
13	Afrika	Ägypten	Kairo	21,8	Juli	34,4	24,7	46,2
14		Algerien	Algier	17,8	August	31,2	19,1	47,2
15		Südafrika	Upington	20,5	Januar	35,5	19,8	42,3
16	Asien	Indien	Neu Dehli	25,1	Mai	39,2	25,9	47,2
17		China	Hongkong	23,3	Juli	31,5	26,6	35,7
18	Australien	Australien	Port Hedland	26,3	Dezember	36,3	25,6	47,5
19		Australien	Darwin	27,6	November	33,1	25,3	39,6

3 Berechnung der spezifischen Materialkonstanten σ_{spez}

Die Steigung der Volumenstrom-Differenzdruck-Kennlinie nach Ventix (2006) lässt sich nicht eindeutig bestimmen. Druckverlustmessungen mit dieser Ventilationstablette nach Kautex (2006) ergeben eine Steigung von $G_{\text{Etg}}=5,56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/(\text{Pa} \cdot \text{s})$. Aus der umgestellten Gleichung 5.5 ergibt sich mit den folgenden Daten nach Ventix (2006) und Kautex (2006) die Gleichung A.1 zur Berechnung der spezifischen Materialkonstanten.

$$\sigma_{\text{spez}} = G_{\text{Etg}} * \frac{l_{\text{Etg}}}{A_{\text{Etg}}} \quad \text{Gleichung A.1}$$

$$\begin{aligned} d_{\text{Etg}} &= 0,0138 \text{ m} \\ l_{\text{Etg}} &= 0,0062 \text{ m} \\ A_{\text{Etg}} &= 1,496 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \\ G_{\text{Etg}} &= 5,56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/(\text{Pa} \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

$$\sigma_{\text{spez}} = 2,3043 * 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Pa} * \text{s}}$$

4 Mathematischen Ansatzes zur allgemeinen Auslegung

Für den Volumenstrom ergeben sich in diesem Zustand 2 aus der Gasgleichung und der Dichtengleichung folgende Zusammenhänge.

$$\dot{n} = \frac{\dot{p}_2 * V}{R_m * T} \quad \text{Gleichung 5.6}$$

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} = \frac{\dot{n} * M}{\rho} \quad \text{Gleichung 5.7}$$

Aus den Gleichungen 5.6 und 5.7 ergibt sich die Gleichung 5.8.

$$\dot{V} = \frac{\dot{p}_2 * V * M}{\rho * R_m * T} \quad \text{Gleichung 5.8}$$

Die Volumenströme aus den Gleichungen 5.1 und 5.8 werden gleichgesetzt. Der Volumenstrom aus Gleichung 5.1 wird aufgrund des Druckabbaus negativ.

$$\frac{\dot{p}_2 * V * M}{\rho * R_m * T} = -G * (p_2 - p_{atm}) \quad \text{Gleichung 5.9}$$

$$\Rightarrow \frac{\dot{p}_2}{p_2 - p_{atm}} = -\frac{G * \rho * R_m * T}{V * M} \quad \text{Gleichung A.2}$$

$$\Rightarrow \frac{dp_2}{p_2 - p_{atm}} = -\frac{G * \rho * R_m * T}{V * M} dt \quad \text{Gleichung A.3}$$

$$\Rightarrow \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{p_2 - p_{atm}} dp_2 = \int_0^t -\frac{G * \rho * R_m * T}{V * M} dt \quad \text{Gleichung A.4}$$

$$\Rightarrow \ln|p_2 - p_{atm}|_{p_1}^{p_2} = -\frac{G * \rho * R_m * T}{V * M} * t \Big|_0^t \quad \text{Gleichung A.5}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{p_2 - p_{atm}}{p_1 - p_{atm}} = -\frac{G * \rho * R_m * T}{V * M} * t - 0 \quad \text{Gleichung A.6}$$

$$\Rightarrow p_2 - p_{atm} = (p_1 - p_{atm}) * e^{-\frac{G * \rho * R_m * T}{V * M} * t} \quad \text{Gleichung A.7}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n * M}{V} \quad \text{Gleichung A.8}$$

$$n = \frac{p_m * V}{R_m * T} \quad \text{Gleichung A.9}$$

Aus den Gleichung A.7, A.8 und A.9 ergibt sich der allgemeine mathematische Ansatz zur Bestimmung des Druckabbauverhaltens.

$$p_2 - p_{atm} = (p_1 - p_{atm}) * e^{-\frac{G * p_m * t}{V}} \quad \text{Gleichung 5.10}$$

5 Durchflussmessung von Entgasungsquerschnitten

Die Ermittlung der Entgasungsströme in Abhängigkeit des Entgasungsquerschnitts wird an einem stationären Strömungsprüfstand ermittelt. Die Hauptkomponenten bestehen aus einer konditionierfähigen Luftförderanlage, die je nach Anforderung im Saug- oder Druckbetrieb arbeitet, und der Messtrecke mit einem Luftmassenstrommessgerät. Die verschiedenen Entgasungsdeckel werden mit einem Überdruck beaufschlagt und der Druckverlust in Form des Entgasungsmassenstromes wird gemessen. Die ermittelten Volumenströme werden in Abhängigkeit des Differenzdrucks nachfolgend dargestellt.

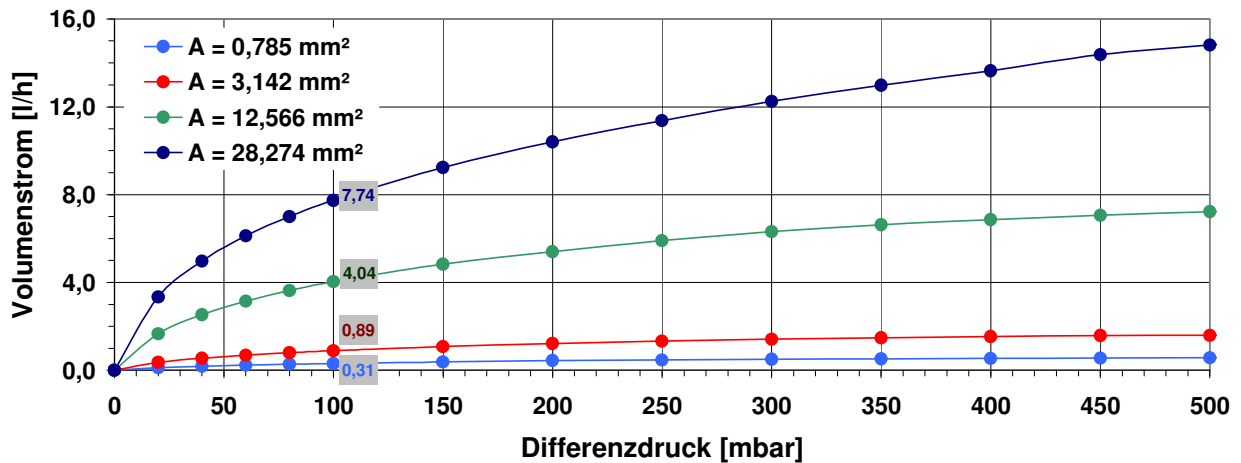


Abbildung A.1: Entgasungsvolumenströme in Abhängigkeit des Differenzdrucks für Entgasungsdeckel mit unterschiedlichen Entlüftungsquerschnitten – Darstellung der Volumenströme für den Differenzdruck von 100 mbar als Auslegungskennwert zum Druckausgleich

Die ermittelten Volumenströme für den Differenzdruck von 100 mbar werden in Kapitel 5.2.2 zur Ermittlung des Ammoniakabsorptionsverhaltens verwendet.

6 Sechs-Achsen-Prüfstand

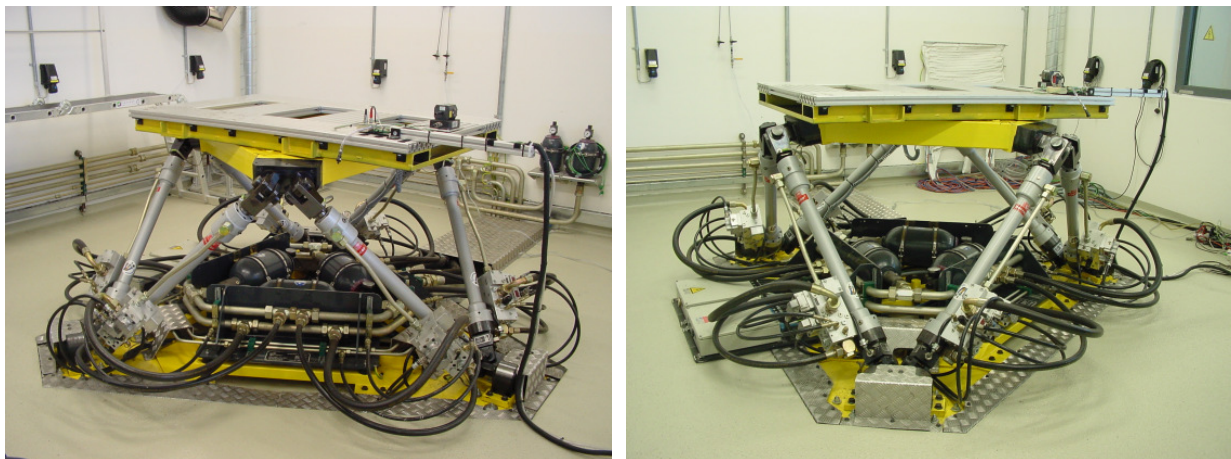


Abbildung A.2: Sechs-Achsen-Prüfstand zur Abbildung fahrdynamischer Zustände

7 Gleichgewichts zwischen Ammoniak und Ammonium und pH-Wert-Abhängigkeit

Das gelöste Ammoniak (NH_3) steht nach Gleichung 5.25 im Gleichgewicht mit den Ammoniumionen ($\text{NH}_4^{(+)}$).



Das Gleichgewicht verändert sich in Abhängigkeit vom pH-Wert und wird in folgender Abbildung A.3 dargestellt.

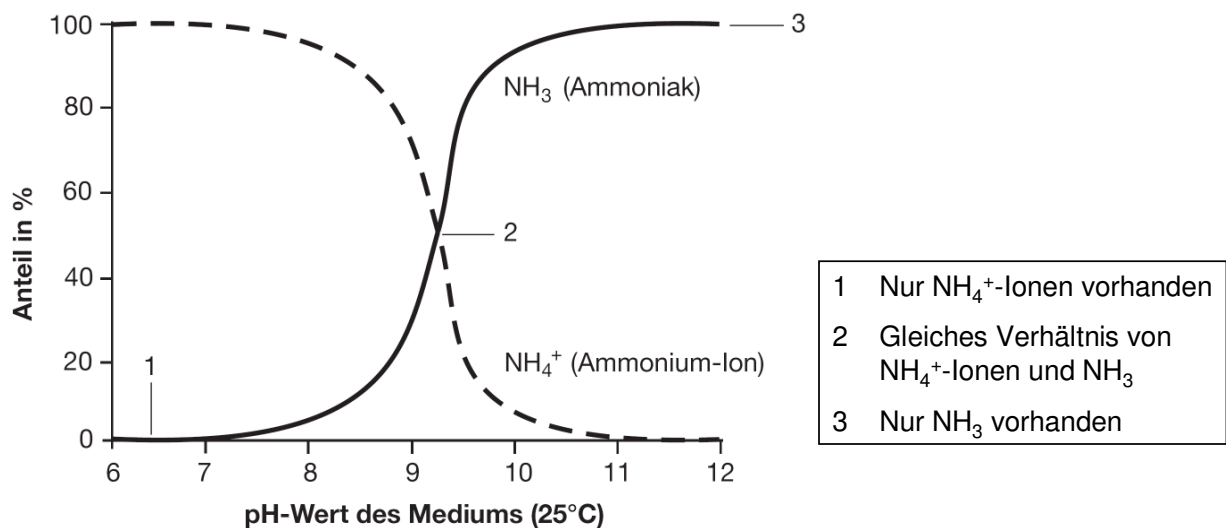


Abbildung A.3: pH-Wert-Abhängigkeit des Gleichgewichts zwischen Ammoniak und Ammoniumionen nach Schleicher (2009)

Der pH-Wert einer wässrigen Harnstofflösung mit 32,5 % Harnstoffgehalt beträgt etwa $\text{pH}=9-9,5$. Die Alterung unter Bildung von Ammoniak führt zur einer Erhöhung des pH-Werts auf ein Niveau von etwa $\text{pH}=10$. Daraus resultiert eine Gleichgewichtsverschiebung, so bei einer gealterten Reduktionsmittellösung 4 ein erhöhter Austrag von Ammoniak als Gas zu erwarten ist.

8 Berechnungen zur maximalen Reduktionsmittelalterung

Die Auslegung erfolgt nach Kapitel 5.2.6 für einen Zeitraum von 2 Jahren. Die Wintermonate nach Tabelle 5.1 werden aufgrund der Temperaturen kleiner 40 °C nicht berücksichtigt. Aus den Sommermonaten ergibt sich nach Tabelle 5.1 eine maximale thermische Belastung von 3276 h bei 40 °C und von 1092 h bei 60 °C pro Jahr.

$$C_{\text{NH}_3, \text{gesamt}} = 2 * (C_{\text{NH}_3, 40^\circ\text{C}} + C_{\text{NH}_3, 60^\circ\text{C}}) \quad \text{Gleichung 5.23}$$

Die Werte werden nachfolgend berechnet und in die Gleichung 5.22 eingesetzt.

$$\begin{aligned} C_{\text{NH}_3, 40^\circ\text{C}} &= C_{\text{NH}_3, 0} + \int_0^{3276 \text{ h}} 2,121 * 10^{-25} \frac{\%}{\text{h}} * e^{0,151\text{K}^{-1} * 313,13\text{K}} dt \\ &= 0,01\% + 2,121 * 10^{-25} \frac{\%}{\text{h}} * e^{47,282} * 3276\text{h} \\ &= \mathbf{0,248\%} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{NH}_3, 60^\circ\text{C}} &= C_{\text{NH}_3, 0} + \int_0^{1092 \text{ h}} 2,121 * 10^{-25} \frac{\%}{\text{h}} * e^{0,151\text{K}^{-1} * 333,13\text{K}} dt \\ &= 0,01\% + 2,121 * 10^{-25} \frac{\%}{\text{h}} * e^{50,301} * 1092\text{h} \\ &= \mathbf{1,625\%} \end{aligned}$$

$$C_{\text{NH}_3, \text{gesamt}} = 2 * (\mathbf{0,248\%} + \mathbf{1,625\%}) = \mathbf{3,746\%}$$

9 Berechnung der Ammoniakmasse des Reduktionsmittels im Ausgangszustand und nach thermischer Alterung

Die Daten nach Abbildung 4.1 werden zur Berechnung des Ausgangszustandes verwendet. Die Reduktionsmittelkonzentrationen bei thermischer Alterung nach 672h bei 70°C nach Abbildung 5.13 und 5.14 dienen als Berechnungsgrundlage der gealterten Lösung.

Tabelle A.3: Darstellung der Berechnungsgrößen zur Ammoniakmasse

Parameter	Einheit	Harnstoff	Ammoniak	Biuret	Wasser
Molare Masse	[g/mol]	60,06	17,03	103,09	18,02
Zusammensetzung Ausgangszustand	[%(m/m)]	32,50	0,01	0,02	67,20
Zusammensetzung Alterungszustand	[%(m/m)]	36,20	3,62	0,41	59,77

Die Berechnung zur Ermittlung der Gesamtammoniakmasse wird für ein Reduktionsmittelvolumen von 1000 ml am Beispiel der gealterten Lösung nachfolgend durchgeführt. Die Berechnungen zur Ammoniakmasse der Ausgangslösung erfolgen analog, werden daher nicht dargestellt.

Ammoniakmasse aus Harnstoffgehalt:

Aus einem Mol Harnstoff ergeben sich nach Gleichung 4.6 zwei Mol Ammoniak.

$$n_{\text{Ammoniak}} = 2 * n_{\text{Harnstoff}} = 2 * \frac{m_{\text{Harnstoff}}}{M_{\text{Harnstoff}}} = 2 * \frac{362 \text{ g}}{60,06 \text{ g/mol}} = 12,05 \text{ mol}$$

$$m_{\text{Ammoniak}} = M_{\text{Ammoniak}} * n_{\text{Ammoniak}} = 17,03 \text{ g/mol} * 12,05 \text{ mol} = 205,3 \text{ g}$$

Ammoniakmasse aus Ammoniakgehalt:

Eine Ammoniakkonzentration von 3,62 Massenprozent ergibt für ein Reduktionsmittelvolumen von 1000 ml eine Ammoniakmasse von 36,2 g.

Ammoniakmasse aus Biuretgehalt:

Aus einem Mol Biuret ergeben sich nach den Gleichungen 2.32, 2.30 und 2.31 insgesamt drei Mol Ammoniak.

$$n_{\text{Ammoniak}} = 3 * n_{\text{Biuret}} = 3 * \frac{m_{\text{Biuret}}}{M_{\text{Biuret}}} = 3 * \frac{4,1 \text{ g}}{103,09 \text{ g/mol}} = 0,12 \text{ mol}$$

$$m_{\text{Ammoniak}} = M_{\text{Ammoniak}} * n_{\text{Ammoniak}} = 17,03 \text{ g/mol} * 0,12 \text{ mol} = 2 \text{ g}$$

10 Berechnungsgrundlagen zur Reduktionsmitteldosierung

Die Reduktionsmitteldosierung erfolgt über die Ansteuerung des Dosierventils mit dem Verhältnis TV_{Red} . Dieses wird nachfolgend über die Dosierventilkennlinie bei festgelegter Dosierfrequenz f in Abhängigkeit der gewünschten Dosiermenge \dot{m}_{Red} ermittelt. Der eindosierte Reduktionsmittelmassenstrom \dot{m}_{Red} wird in Abhängigkeit des vorgegebenen Dosierverhältnisses α_{Red} und des Stickoxidmassenstroms \dot{m}_{NO_x} ermittelt.

Berechnung des Stickoxidmassenstroms:

Der Stickoxidmassenstrom wird mittels der Betriebspunktabhängigen Kenngrößen nach Gleichung A.10 ermittelt.

$$\dot{m}_{\text{NO}_x} = \frac{C_{\text{NO}_x \text{ vor SCR}} * (\dot{m}_{\text{Luft}} + \dot{m}_{\text{Kraftstoff}})}{1000000} \quad \text{Gleichung A.10}$$

mit	\dot{m}_{NO_x}	=	Stickoxidmassenstrom [kg/h]
	$C_{\text{NO}_x \text{ vor SCR}}$	=	Stickoxidkonzentration vor SCR-KAT [ppm]
	\dot{m}_{Luft}	=	Luftmassenstrom [kg/h]
	$\dot{m}_{\text{Kraftstoff}}$	=	Kraftstoffmassenstrom [kg/h]

Festlegung des Dosierverhältnisses:

Das Dosierverhältnis, auch bekannt unter Feedverhältnis, beschreibt über das Verhältnis von eingesetztem Mol Ammoniak zu reduzierendem Mol Stickoxid den theoretischen Wirkungsgrad der Stickoxidreduktion.

$$\alpha = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NO}_x}} \quad \text{Gleichung A.11}$$

mit	α_{Red}	=	Dosierverhältnis Reduktionsmittel [-]
	n_{NO_x}	=	Stickoxid vorhanden [mol]
	n_{NH_3}	=	Ammoniak eingesetzt [mol]

Berechnung des Reduktionsmittelmassenstroms:

Der Reduktionsmittelmassenstrom wird auf Basis einer Harnstoffwasserlösung mit 32,5 % Harnstoffanteil berechnet. Der Konzentrationsfaktor y_{Red} ergibt sich daraus zu $1/0,325$. Bei thermischer Zersetzung von Harnstoff entstehen nach Kapitel 2.5.1 aus einem Mol Harnstoff zwei Mol Ammoniak, was zu einem Molmengenfaktor $x_{\text{Red}}=1/2$ führt. Aus der mittleren Abgasmolmasse von 28,8 g/mol und der Molmasse des Harnstoffs von 62,062 g/mol ergibt sich der Reduktionsmittelmassenstrom nach folgender Gleichung A.13.

$$\dot{m}_{\text{Red}} = x_{\text{Red}} * y_{\text{Red}} * \alpha_{\text{Red}} * \dot{m}_{\text{NO}_x} * \frac{M_{\text{Harnstoff}}}{M_{\text{Abgas}}} \quad \text{Gleichung A.12}$$

$$\dot{m}_{\text{Red}} = \frac{1}{2} * \frac{1}{0,325} * \alpha_{\text{Red}} * \dot{m}_{\text{NO}_x} * \frac{M_{\text{Harnstoff}}}{M_{\text{Abgas}}} \quad \text{Gleichung A.13}$$

- mit
- \dot{m}_{Red} = Reduktionsmittelmassenstrom [kg/h]
 - x_{Red} = Molmengenfaktor aus Harnstoff/Ammoniak-Verhältnis [-]
 - y_{Red} = Konzentrationsfaktor aus Harnstoffanteil [-]
 - α_{Red} = Dosierverhältnis Reduktionsmittel [-]
 - \dot{m}_{NO_x} = Stickoxidmassenstrom [kg/h]
 - $M_{\text{Harnstoff}}$ = Molmasse Harnstoff [g/mol]
 - M_{Abgas} = Molmasse Abgas [g/mol]

Berechnung der Dosierventilansteuerung:

Das Dosierventil wird über das Verhältnis TV_{Red} angesteuert. Die Kennlinie des verwendeten Dosierventils bei vorgegebener Frequenzsteuerung von 4 Hz wird ermittelt und in folgender Abbildung A.4 dargestellt.

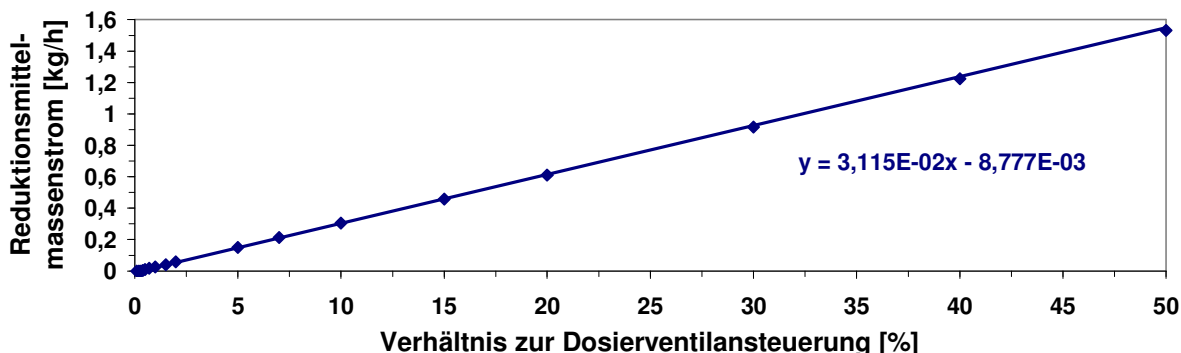


Abbildung A.4: Ermittlung der Kennlinie des verwendeten Dosierventils bei 4 Hz Frequenz

Kurze Ansteuerzeiten mit Verhältnissen kleiner 1,5 % können mit dem Dosierventil aufgrund der Anzugsträgheit nicht realisiert werden. Aus der linearen Abhängigkeit größer 1,5 % nach Abbildung A.4 ergibt sich die Gleichung A.14 zur Ermittlung der Dosierventilansteuerung.

$$TV_{\text{Red}} = \frac{\dot{m}_{\text{Red}} + 0,0087}{0,0311} \quad \text{Gleichung A.14}$$

- mit
- TV_{Red} = Verhältnis zur Dosierventilansteuerung [%]
 - \dot{m}_{Red} = Reduktionsmittelmassenstrom [kg/h]

11 Bewertungsmaßstab der relativen maximalen Radiusverringerng durch Ablagerungsbildung



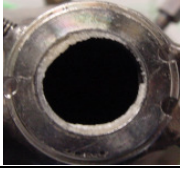



Bewertungs- zahl	Beispiel- photo	Bewertung Ablagerungs- bildung	Relative Radius- verringerng Dosierstelle	Beschreibung und Beeinträchtigung Reduktionsmittel- dosierung
			Ablagerungsbreite / Innenradius * 100 %	
0		nicht vorhanden	$\leq 5 \%$	Beeinträchtigung der Dosierung nicht vorhanden
1		geringfügig	$\leq 15 \%$	Beeinträchtigung der Dosierung nicht vorhanden
2		leicht	$\leq 25 \%$	Beeinträchtigung der Dosierung nicht vorhanden
3		mittel	$\leq 35 \%$	Abschnittsweise Ablenkung der Satellitentropfen außerhalb des Dosierkegels
4		stark	$\leq 50 \%$	Abschnittsweise Ablenkung des Dosierkegels
5		erheblich bis vollständig	$> 50 \%$	Ablenkung des Dosierkegels bis zum vollständigen Verschluss der Dosierstelle

Abbildung A.5: Bewertungsmaßstab der relativen maximalen Radiusverringerng durch Ablagerungsbildung

12 Bewertungsmaßstab der Ablagerungsbildung auf der Innenfläche des Hohlzylinders Dosierstelle




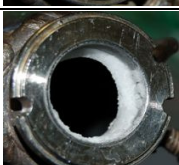
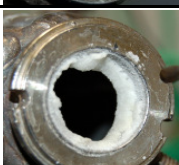

Bewertungs- zahl	Beispiel- photo	Bewertung Ablagerungs- bildung	Ablagerungsbildung auf der Innenfläche Hohlzylinder Dosierstelle	
			Relative Bedeckung als mittlere Zylinderlänge	Bedeckungsgrad
0		nicht vorhanden	$\leq 5 \%$	Keine bis minimale Bedeckung
1		geringfügig	$\leq 20 \%$	Geringe und unregelmäßige Bedeckung
2		leicht	$\leq 40 \%$	Unregelmäßige bis abschnittweise leichte vollständige Bedeckung
3		mittel	$\leq 60 \%$	Unregelmäßige bis abschnittweise vollständige Bedeckung
4		stark	$\leq 80 \%$	Starke bis überwiegend vollständige Bedeckung
5		erheblich bis vollständig	$> 80 \%$	Überwiegend vollständige bis komplette Bedeckung

Abbildung A.6: Bewertungsmaßstab der Ablagerungsbildung auf der Innenfläche des Hohlzylinders Dosierstelle