

Aufbereitung von Harnstoff-Wasser-Lösung zur Emissionskontrolle von Stickoxiden: homogene Gasphasenreaktionen und Partikelbildung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

M. Sc. Anna Bertótiné Abai

aus Pécs (Ungarn)

1. Referent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

2. Referent: Prof. Dr. Matthias Olzmann

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2022

Kurzfassung

Der Stickstoffoxidgehalt des Abgases von Dieselfahrzeugen wird heute größtenteils mithilfe von Ammoniak in selektiver katalytischer Reduktion (SCR) reduziert. In mobilen Anwendungen wird ein Vorläufer des Reduktionsmittels in Form von Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL) als feines Spray vor dem SCR-Katalysator getaktet eingespritzt.

Homogene chemische Prozesse, die zwischen der HWL-Dosierstelle und dem Eingang des Katalysators ablaufen, werden in der aktuellen Arbeit untersucht. Der Fokus liegt hauptsächlich auf Gasphasenreaktionen, die nach der thermischen Zersetzung von Harnstoff vor dem Katalysator ablaufen. Es wird gezeigt, wie das für die schnellen SCR-Reaktionen im Oxidationskatalysator oxidiertes Stickstoffdioxid einen Reaktionsweg von Ammoniak zu Stickstoffmonoxid ermöglicht und dadurch die Reduktion in der Gasphase kontraproduktiv macht. Auch der fördernde Effekt und der Wirkungsmechanismus von erhöhtem Druck sowie Temperatur wurden erforscht, die bei „pre-turbine“ und „closed-coupled“ Anordnungen die Zusammensetzung der Gasmischung beeinflussen können. Neben Ammoniak wird auch Isocyanäure in der Harnstoffzersetzung freigesetzt. Für Reaktionen von Isocyanäure mit Stickstoffoxiden und mit Ammoniak unter abgasrelevanten Bedingungen wurde ein Mechanismus als Teil der Arbeit entwickelt und für Simulationen verwendet.

Neben Gasphasenreaktionen wurde die Verdampfung und die thermo-chemische Zersetzung von Einzeltröpfchen des HWL-Sprays simuliert, um eine mögliche Partikelbildung vorherzusagen. Zudem wurden Möglichkeiten und Grenzen zur Eliminierung dieser Partikel mit Temperaturerhöhung geschildert.

Die durch diese Arbeit entstandenen neuen Kenntnisse ermöglichen es, Harnstoff-SCR Systeme noch realitätsnäher zu betrachten, diese genauer zu modellieren und dadurch eine sicherere und effizientere Stickstoffoxidreduktion zu realisieren.

Abstract

The nitrogen oxide (NO_x) content of diesel vehicles' exhaust gas is nowadays mainly removed using ammonia in selective catalytic reduction (SCR). In mobile applications, a precursor of the reducing agent is time-controlled injected in the form of a urea-water solution as a fine spray upstream of the SCR catalyst.

The subject of the present thesis is the modeling of the physical and chemical processes happening between the UWS injection point and the inlet of the catalyst. The focus primarily lays on gas-phase reactions that occur after the thermal decomposition of urea upstream of the catalyst. It is shown how nitrogen dioxide, oxidized for the fast SCR reactions in the diesel oxidation catalyst, enables a reaction path from ammonia to nitrogen monoxide, thereby counteracting NO_x reduction in the gas phase. The promoting effect and the detailed mechanism of action of elevated pressure and higher temperature have also been studied, which can influence the composition of the gas mixture in "pre-turbine" and "closed-coupled" arrangements.

Besides ammonia, isocyanic acid is also the result of the urea decomposition. This thesis presents a novel mechanism modelling the reactions of isocyanic acid with nitrogen oxides and ammonia in exhaust gas relevant conditions. This mechanism suits for more accurate simulations.

Furthermore, the evaporation and the thermo-chemical decomposition of a single droplet of the HWL spray are simulated to predict possible particle formation. Finally, the possibilities and limitations of eliminating these particles at increased temperature are described.

The novel findings of this thesis enable more realistic characterizations and modeling of urea-SCR systems, leading to a safer and more efficient nitrogen oxide reduction.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract.....	iii
Inhaltsverzeichnis.....	v
Abkürzungsverzeichnis	vii
1 Einführung	9
1.1 In Verbrennungsprozessen entstehende Schadstoffe	10
1.1.1 Quellen unterschiedlicher Schadstoffe	10
1.1.2 Evolution von Grenzwerten	13
1.2 Abgasnachbehandlung	17
1.2.1 Abgasnachbehandlungssysteme	17
1.2.2 Technologien für die NO _x -Minderung	20
1.2.3 Technische Herausforderungen der NO _x -Reduktion	27
2 Modellierung chemische Reaktionen	31
2.1 Theoretische Grundlagen der Modellierung	31
2.2 SNCR-Mechanismen aus der Literatur	35
2.3 Mechanismusentwicklung – HNCO-Reaktionen	38
2.4 Thermo-chemische Zersetzung des Harnstoffs	50
3 Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)	55
3.1 SNCR-Experimente.....	55
3.1.1 Anlagenaufbau des Gegenstromreaktors.....	55
3.1.2 Messbedingungen im Gegenstromreaktor.....	57
3.2 Modellierung des Gegenstromreaktors.....	59
3.2.1 Physikalisches Modell.....	59
3.2.2 Verweilzeit im Gegenstromreaktor	62
3.2.3 Temperaturprofil im Gegenstromreaktor	68
3.3 Messungen und Simulation	71
3.3.1 Reaktionen vor der Reaktorzone.....	71

3.3.2	Oxidation des Stickstoffmonoxids	74
3.3.3	Oxidation des Ammoniaks.....	76
3.3.4	Effekt von Stickstoffdioxid in SNCR Reaktionen	78
4	Reaktionen der Isocyansäure.....	101
5	Simulation von HWL-Tröpfchen im heißen Gasstrom	109
5.1	Vorarbeiten aus der Literatur	110
5.2	Numerisches Modell	111
5.3	Zusammenhang zwischen Massenverlust und Gastemperatur	112
5.4	Zusammensetzung der HWL-Partikel	116
5.5	Regeneration	120
6	Ausblick	125
6.1	Physikalische Phänomene bei der HWL-Dosierung	125
6.2	Ablagerungsbildung durch thermo-chemische Zersetzung von HWL	126
6.3	Perspektive für zukünftige Antriebstechnologien	127
7	Zusammenfassung.....	131
	Danksagung	135
	Anhang	138
	Literaturverzeichnis	141
	Lebenslauf	155
	Publikationsliste	158

Abkürzungsverzeichnis

BPR	Druckregler (engl.: back pressure regulator)
CEM	Verdampfer (engl.: controlled evaporation and mixing)
DOC	Dieseloxidationskatalysator (engl.: diesel oxidation catalyst)
DPF	Dieselpartikelfilter (engl.: diesel particulate filter,)
cDPF	katalytisch beschichteter Dieselpartikelfilter (engl.: coated DPF)
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GM	Gasmischung
HWL	Harnstoff-Wasser-Lösung
MFC	Massendurchflussreglern (engl.: mass flow controller)
MPTR	Mehrphasentankreaktor
NSC	NO _x -Speicherkatalysator (engl.: NO _x storage-reduction catalyst)
PM	Feinstaub (engl.: particulate matter)
SCR	selektive katalytische Reduktion (engl.: selective catalytic reduction)
SNCR	selektive nichtkatalytische Reduktion (engl.: selective non-catalytic reduction)
TG	Thermogravimetrie
UWS	Harnstoff-Wasser-Lösung (engl.: urea-water-solution)



1 Einführung

Nachdem sich das EU-Parlament Anfang Juni 2022 für die Revision der Richtlinie 2019/631/EU durch das Fit-for-55 Klimapaket entschieden hat [1], wurde es durch die breiten Medien so interpretiert als würden die Verbrennungsmotoren zeitnah und ausnahmslos abgeschafft werden. Abgesehen davon, dass auch in der EU die Nutzung eines Personalkraftwagens oder leichten Nutzfahrzeuges bis zu 20 Jahren dauern kann, bleiben Verbrennungsmotoren in anderen Kontinenten sowie in schweren Nutzfahrzeugen oder Schiffen weiterhin im Einsatz – und auch in Produktion [2, 3]. Deswegen bleibt die Entwicklung des Harnstoff-SCR Systems (engl.: *selective catalytic reduction*), das in Dieselabgasnachbehandlung für die Reduktion von Stickstoffoxiden sorgt, weiterhin relevant. Die SCR-Technologie wird auch in Kraftwerken für die Minderung der Emission von Stickstoffoxiden verwendet und damit könnten die in der aktuellen Arbeit gezeigten neuen Erkenntnisse ein weiteres Einsatzfeld finden.

In der vorliegenden Studie wurden mehrere Prozesse untersucht, die innerhalb des SCR-Systems im strömenden Abgas ablaufen. Erstens steht der Einfluss von Stickstoffdioxid und von Betriebsparametern wie Druck und Temperatur auf Gasphasenreaktionen von Stickstoffoxiden mit Ammoniak im Fokus. Zweitens wurde ein Gasphasenmechanismus von Isocyan säurereaktionen entwickelt und für die Modellierung von homogenen Reaktionen in unterschiedlichen abgasrelevanten Gasmischungen angewendet. Drittens wurde die Bildung fester Partikel im Verdampfungsprozess von einzelnen Harnstoff-Wasser-Lösungströpfchen simuliert.

1.1 In Verbrennungsprozessen entstehende Schadstoffe

Die anthropogene Luftverschmutzung ist nahezu gleichaltrig mit der Menschheit. Die durch Verbrennungsprozesse entstehenden Schadstoffe wurden in immer zunehmenden Mengen von Menschen in die Luft emittiert, angefangen mit dem Rauch des Lagerfeuers des Urmenschen über die dicken schwarzen Rauchwolken von hohen Schornsteinen in der Zeit der Industrialisierung bis zum Abgas der rasenden Fahrzeuge heute. Die Abdeckung des Energiebedarfs erfolgte bis heute Großteils durch Verbrennung von fossilen Energieträgern und damit betragen die Verbrennungsprozesse einen erheblichen Anteil der Luftschadstoffemission. Abhängig vom verbrannten Energieträger und von der verwendeten Technologie variiert die Menge und die Zusammensetzung der emittierten Schadstoffe. Der Begriff *Luftschadstoff* umfasst alle in die Atmosphäre ausgestoßenen Stoffe, die lebende Organismen oder Material schädigen können. Die in größten Mengen vorkommenden Luftschadstoffe sind Feinstaub (PM), Kohlenwasserstoffe (CH_x), Kohlenmonoxid (CO), Schwefeldioxid (SO_2), Stickstoffoxide (NO_x) und Ammoniak (NH_3). Obwohl es primär nicht umwelt- oder gesundheitsschädlich ist, ist die Emission von Kohlendioxid (CO_2) wegen seiner Klimawirksamkeit gesetzlich gesteuert. [4, 5]

1.1.1 Quellen unterschiedlicher Schadstoffe

In einem Verbrennungsprozess wird die chemisch gebundene Energie des Energieträgers zu direkt verwendbaren Energieformen freigesetzt. Dies sind in dem Falle eines Heizwerkes thermische Energie (Wärme) und bei Verbrennungsmotoren kinetische und thermische Energie (Bewegung und Wärme). Während dieser Umwandlung bilden sich Schadstoffe, die das Resultat der unvollständigen Verbrennung oder Produkte von chemischen Nebenreaktionen sind. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Merkmale, wie Entstehungs- und Schadensmechanismus von Stickstoffoxiden und Feinstaub vorgestellt, da sich die vorliegende Arbeit dem möglichen Weg der Entstehung

beziehungsweise Reduktion dieser Schadstoffe widmet. Die Kenntnis des Entstehungsmechanismus der Schadstoffe trägt zugleich erheblich zur Entwicklung effizienter emissionsmindernder Technologien bei.

Stickstoffoxide (NO_x)

Der Sammelbegriff Stickstoffoxide (NO_x) fasst zahlreiche gasförmige Oxide mit unterschiedlichen Oxidationsstufen von Stickstoff zusammen. In den Verbrennungsprozessen bildet sich in den größten Mengen Stickstoffmonoxid (NO), aber auch Stickstoffdioxid (NO₂) und Distickstoffoxid, bekannt als Lachgas (N₂O), sind auffindbar. Bei der Verbrennung kann sich Stickstoffmonoxid auf vier unterschiedlichen Wegen bilden. Unter *thermischen NO* wird Stickstoffmonoxid bezeichnet, das durch die direkte Reaktion von Stickstoff und Sauerstoff aus der Luft entsteht. Der Bildung von thermischen NO ist im Zel-dovich-Mechanismus beschrieben. Das *prompte NO* bildet sich dahingegen in der Flammenfront, in Anwesenheit von CH-Radikalen, dessen Reaktionspfad im Fenimore-Mechanismus erfasst wurde. Das *über den N₂O-Mechanismus erzeugte NO* ist nur bei mageren Bedingungen bei niedriger Temperatur von Bedeutung. Enthält der Brennstoff gebundenen Stickstoff, bilden sich Stickstoffoxide auch im Verbrennungsprozess. *Brennstoff-Stickstoffoxid* spielt bei der motorischen Verbrennung keine Rolle, bei Kohlenverbrennung ist es aber nicht vernachlässigbar. [6]

Stickstoffoxide haben eine negative Wirkung auf Mensch und Umwelt. Stickstoffdioxid, zu dem Stickstoffmonoxid bei atmosphärischen Bedingungen fast vollständig oxidiert, ist ein sehr giftiges Gas. Beim Einatmen von NO₂ wird der Atemtrakt gereizt und Kopf- sowie Brustschmerzen können auftreten. Ein Lungenödem kann sogar nach mehr als 24 Stunden Latenzzeit nach dem Einatmen entstehen [7]. Stickstoffdioxid reagiert unter UV-Strahlung mit Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid und Ozon (O₃). Dadurch erhöht sich die bodennahe Ozonkonzentration im Sommer in Großstädten, die wegen der Fahrzeugemissionen mit hoher NO₂-Konzentration belastet sind. Dieses Phänomen wird als Photo-smog oder Sommersmog bezeichnet. Auch für die Entstehung von Sauerregen ist Stickstoffdioxid neben Schwefeldioxid verantwortlich, da sich

durch die Reaktion von Stickstoffdioxid mit Wasser Salpetersäure bildet. Gelangt diese in den Niederschlag, mindert sich der pH-Wert des Regens. Nicht nur Stickstoffdioxid, sondern auch Distickstoffoxid (Lachgas) hat eine eindeutige negative Wirkung auf die Umwelt. Lachgas ist ein starkes Treibhausgas mit einem Treibhauspotential von 265. Zusätzlich trägt Lachgas in der Stratosphäre erheblich zum Abbau der Ozonschicht bei. [8]

Ruß, Feinstaub (PM)

Feste Partikel, die durch ihre kleinere Größe nicht sofort zum Boden sinken, sondern eine Weile in der Luft verweilen, bezeichnet man als Schwebstaub, auf Englisch *particulate matter*, woher die Abkürzung PM stammt. Je nach Korngröße werden drei Fraktionen von Feinstaub unterschieden. In die PM₁₀-Fraktion gehören Teilchen, deren aerodynamischer Durchmesser kleiner als 10 µm ist. Partikel mit weniger als 2.5 µm aerodynamischem Durchmesser gehören in die PM_{2.5} Fraktion. Der Grenzwert von 2.5 µm aerodynamischer Durchmesser unterscheidet die Fein- und Grobfraktion des Feinstaubes. Unter Ultrafeinstaub versteht man Partikel mit weniger als 0.1 µm aerodynamischem Durchmesser.

Die wichtigsten menschlichen Feinstaubquellen sind Kraftfahrzeuge, Kraft- und Fernheizwerke, Abfallverbrennungsanlagen, Schüttgutumschlag, Landwirtschaft sowie Öfen und Heizungen in Wohnhäusern. Der Verkehrssektor beteiligt sich an der Feinstaubemission nicht nur durch den Partikelaustritt aus dem Auspuff der Motoren, sondern auch mit Bremsen-, Reifen- und Fahrbahnabrieb sowie durch die Aufwirbelung des Staubes auf der Straßenoberfläche. Feinstaub kann sich zusätzlich aus Vorläufergasen, wie zum Beispiel Schwefeldioxid (SO₂), Stickstoffoxide (NO_x) und Ammoniak (NH₃) durch chemische Reaktionen bilden. [5, 9]

Nach dem Einatmen gelangt Feinstaub in die Lunge, von der die kleinsten Partikel auch weiter in den Blutkreislauf aufgenommen werden. Atemwegserkrankungen, Herz-Kreislauf-Erkrankungen und Lungenkrebs sind die gesundheitlichen Folgen der Feinstaubbelastung, die nach der Statistik von

Hüttemann [10] die durchschnittliche Lebenserwartung der Menschen in der Europäischen Union um 8,6 Monate, in Deutschland um 10,2 Monate reduzieren soll.

1.1.2 Evolution von Grenzwerten

Verbrennungsanlagen können in zwei große Gruppen, in stationäre und mobile Anlagen unterteilt werden. Stationäre Anlagen wie Heizkraftwerke werden in der Regel kontinuierlich betrieben, emittieren dafür aber deutlich größere Mengen an Abgas. Fahrzeuge als mobile Emissionsquelle werden dahingegen mitunter mehrmals am Tag hochgefahren und dem Verkehr angepasst dynamisch betrieben. Der Ort der Emission ist ebenso verschieden: von den Schornsteinen der Kraftwerke treten die Schadstoffe weit entfernt von Wohngebieten und an viel höherer Stelle in die Atmosphäre ein, im Vergleich mit dem Abgasrohr eines PKWs, welches sich unmittelbar neben dem Fußgänger befindet. Für die verschiedenen Typen von Anlagen wurden daher unterschiedliche gesetzliche Emissionsgrenzwerte festgelegt.

Grenzwerte für „die Emission gasförmiger Schadstoffe und luftverunreinigender Partikel aus Selbstzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen“ wurden in der EU zum ersten Mal im Jahr 1992 in der Richtlinie 91/441/EWG bestimmt. Diese ist als EURO 1 Norm bekannt. Im Gegensatz zur Regelung für LKWs und Busse wurde für leichte Nutzfahrzeuge und PKWs erst nur die Gesamtemission von HC und NO_x bestimmt. Die unverbrannten Kohlenwasserstoffe und Stickstoffoxide wurden erst in der EURO 3 Norm auch bei diesen Fahrzeugen getrennt behandelt. Die Verschärfung der Grenzwerte ist durch den Zuwachs der Anzahl von Fahrzeugen notwendig und durch die Entwicklung der Technologie möglich geworden. Die aktuell gültige Abgasnorm ist in der Europäischen Union die EURO 6d-ISC-FCM Norm für PKWs, die Euro 6d Norm für leichte Nutzfahrzeuge und die EURO 6 Norm für LKWs und Busse. Die Entwicklung der Grenzwerte unterschiedlicher Schadstoffe für LKWs ist auf Abbildung 1.1 dargestellt. Es zeigt sich eindeutig, dass in der letzten Verschärfung von EURO 5 zu EURO 6 die CO- und Feinstaubgrenzwerte kaum

verändert wurden; die erlaubte maximale Emission von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Stickstoffoxiden wurde jedoch drastisch reduziert. In der EURO 6 Norm wurden nicht nur die Grenzwerte verschärft, sondern auch der Testzyklus wurde zu einer realitätsnäheren Messung verändert. Je nach Fahrzeugtyp wird das Abgas-Emissionsverhalten des geprüften Fahrzeugs seit 2011 beziehungsweise seit 2015 im praktischen Fahrbetrieb gemessen. Da die Grenzwerte in den realen Bedingungen schwieriger einzuhalten sind, wurde ein sogenannter Konformitätsfaktor, oder CF-Faktor, bestimmt, um den die NO_x - und Partikel-Emission im praktischen Fahrbetrieb höher sein dürfen. Dieser Wert liegt aktuell bei 1,5, der Grenzwert darf dementsprechend im realen Betrieb um 50% überschritten werden. Da der Konformitätsfaktor in der Gesetzgebung schrittweise bis 1 vermindert wird, ist die Verbesserung der Emissionskontrolle weiterhin notwendig. [11, 12]

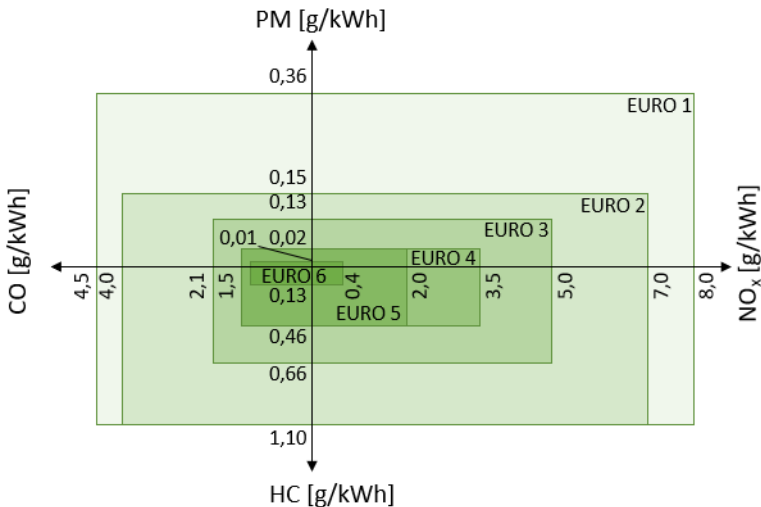


Abbildung 1.1: Evolution von Schadstoff-Emissionsgrenzwerten für schwere Dieselmotoren. Adaptiert von [11].

Die Weltbankgruppe gab im Jahr 1998 ihre Richtlinie *Thermal Power: Guidelines for New Plants* heraus, in denen Verfahren zur Bestimmung von Emissionsgrenzwerten für mit fossilen Brennstoffen betriebene Heizkraftwerke mit einer Kapazität von 50 oder mehr Megawatt elektrischer Leistung festgelegt wurden. Die Leitlinien enthalten Emissionsgrenzwerte für Feinstaub, SO₂ und NO_x für verschiedene Kraftwerkstypen, einschließlich motorbetriebener Kraftwerke. Die Leitlinien wurden entwickelt, um die Weltbank bei Finanzierungsentscheidungen für neue Kraftwerke zu unterstützen. Auf internationaler Ebene werden die Leitlinien der Weltbank jedoch weitgehend als Mindestnorm verwendet, wenn das jeweilige Land über keine eigenen Rechtsvorschriften für motorbetriebene Kraftwerke verfügt. Die meisten Länder haben jedoch eigene Vorschriften für die Emissionsgrenzwerte stationärer Kraftwerke. Die aktuellen Vorschriften in der EU unterscheiden Feuerungsanlagen zwischen 1 und 50 MW (*Medium Combustion Plant Directive* aus dem Jahr 2015) sowie über 50 MW Feuerungswärmeleistung (*Industrial Emissions Directive* aus 2010) und bestimmen die maximal erlaubte Emission von Feinstaub, SO₂ und NO_x. Die Emissionsgrenzwerte für neue und bereits in Betrieb genommene Kraftwerke in China, in der EU, in Indien und in den USA wurden in Tabelle 1.1 im Vergleich mit der Richtlinie der Weltbankgruppe zusammengefasst. [13, 14]

Tabelle 1.1: Emissionsgrenzwerte für bereits bestehende Kraftwerke (Best.) und für neue Kraftwerke (Neu) in ausgewählten Ländern (mg/m³) im Vergleich mit der Richtlinie der Weltbankgruppe (WBG). [13, 15]

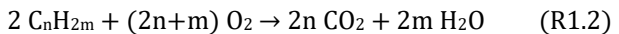
Region	Verordnung	SO _x [mg/Nm ³]		NO _x [mg/Nm ³]		PM [µg/m ³]	
		Best.	Neu	Best.	Neu	Best.	Neu
WBG	Thermal Power: Guidelines for New Plants, 1998		80-150		100-150		50-150
China	GB13223-2011 (Emission standard of air pollutants for thermal power plants)	200-400	100	200	100	30	30
EU	2010/75/EU (Industrial Emissions Directive)	200-400	150-400	200-450	150-400	20-30	10-20
Indien	Environment (Protection) Amendment Rules, 2015	200-600	100	300-600	100	50-100	30
USA	EPA-HQ-OAR-2019-0298 New Source Performance Standards	160-640	160	117-640	117	23	23

1.2 Abgasnachbehandlung

1.2.1 Abgasnachbehandlungssysteme

Dieselfahrzeuge

In den Abgasnachbehandlungssystemen von Dieselfahrzeugen werden Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, Stickstoffoxide und feste Partikel abgetrennt. Dieselfahrzeuge sind in Serie seit der Einführung der EURO 2 Abgasnorm in 1996 mit Dieseloxydationskatalysatoren (DOC, engl.: *diesel oxidation catalyst*) ausgestattet, um Kohlenwasserstoff und Kohlenmonoxid mit Sauerstoff aus dem Abgas zu oxidieren (R1.1 und R1.2).



Moderne DOCs übernehmen auch andere Funktionen, die für die weiteren Komponenten der Abgasnachbehandlungssysteme wichtig sind. Dazu gehört unter anderem die Oxidation der flüchtigen Bestandteile von Partikeln, durch die die Partikelabgabe bis zu 30% gesenkt werden kann. Um die schnelle selektive katalytische Reduktion im SCR-Katalysator zu ermöglichen, wird im DOC auch ein Teil des Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid oxidiert. Durch die Oxidation von im DOC bewusst zugeführtem Kohlenmonoxid sowie unverbrannten Kohlenwasserstoffen kann die Temperatur im Abgasnachbehandlungselement nach dem DOC erhöht werden. Die Oxidationswärme unterstützt die Regeneration des Dieselpartikelfilters und der SCR-Katalysator kann nach dem Kaltstart schneller auf Betriebstemperatur aufgeheizt werden. [16]

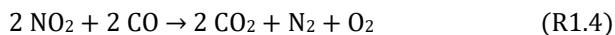
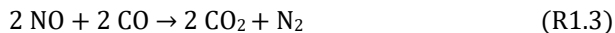
Da mit den innenmotorischen Maßnahmen zur Minderung der Partikelemission die Grenzwerte nicht mehr eingehalten werden konnten, werden in Abgasnachbehandlungssystemen von Dieselfahrzeugen auch diskontinuierlich arbeitende Dieselpartikelfilter (DPF, engl.: *diesel particulate filter*) eingesetzt. Der Filter besteht aus einem Keramikwabenkörper, in dem die benachbarten

Kanäle wechselseitig verschlossen sind, so dass das Abgas durch die 300-400 µm dicke poröse Wand durchdiffundieren kann. Feste Partikel mit einem Durchmesser über der Porengröße verbleiben im Filter. Da der Gegen- druck durch die abgeschiedenen Partikel sich ständig erhöht, ist die Regene- ration mithilfe einer Temperaturerhöhung in regelmäßigen Abständen erfor- derlich. Eine katalytische Beschichtung des Filters (cDPF, engl.: *coated DPF*) kann die Regenerationstemperatur senken, die gleichzeitig die CH-, CO- und NO-Oxidation direkt im Filter ermöglicht, wodurch kein Wärmeverlust wegen des räumlichen Abstands auftritt. [6, 16-18]

Für die NO_x-Minderung werden zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt: die kontinuierlich arbeitende Technologie der selektiven katalytischen Reduk- tion (SCR, engl.: *selective catalytic reduction*) und der periodisch arbeitende NO_x-Speicherkatalysator. Diese werden im Unterkapitel 1.2.2 vorgestellt.

Ottomotoren

Für die Abgasnachbehandlung von Ottomotoren werden am häufigsten Drei- wegekatalysatoren (TWC, engl.: *three way catalytic converter*) eingesetzt. Im kontinuierlich arbeitenden Dreiwegekatalysator werden mehr als 98% der Kohlenwasserstoffe (HC) und Kohlenmonoxid (CO) oxidiert und Stickstoff- oxide (NO_x) reduziert. Der Katalysator besteht aus einem Keramik-Wabenkör- per auf dem der Metalloxid-Washcoat und die katalytisch aktiven Edelmetalle aufgetragen werden. Eine weitere Schicht aus Ceroxiden sorgt für die Spei- cherung und Freisetzung von Sauerstoff, mit denen die Sauerstoffschwankun- gen ausgeglichen werden können. Die wichtigsten ablaufenden Reaktionen sind neben R1.1 und R1.2 die Reaktionen R1.3-R1.5.



Der Dreiwegekatalysator funktioniert in einem engen Fenster um ein Verbrennungsluftverhältnis (λ) von eins. Bei magerem Betrieb ($\lambda > 1$) werden Stickstoffoxide nicht umgesetzt, weil Kohlenmonoxid mit dem Sauerstoff vom Abgas vollständig oxidiert. Dahingegen werden bei kleinerem Verbrennungsluftverhältnis als stöchiometrisch ($\lambda < 1$) Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid wegen des Sauerstoffmangels schwach umgesetzt. Zur Abscheidung der gebildeten Festpartikel werden neuerdings auch hinter den Ottomotoren mit Direkteinspritzung Partikelfilter eingebaut. [6, 16-18]

Kraftwerke

In Kraftwerken mit fossilen Energiequellen werden Entstaubung, Entschwefelung und Stickstoffoxidreduktion nach der Feuerung durchgeführt bevor das Rauchgas den Schornstein verlässt. Die Entstaubung kann in einem Zyklonabscheider, Gewebefilter oder Elektrofilter erfolgen. Für die Entschwefelung wird am häufigsten das Kalkwaschverfahren eingesetzt, in dem die Entschwefelung durch Sprühabsorption mit wässriger Calciumhydroxid-Lösung (Kalkwasser) abläuft. In der Absorption entsteht Calciumsulfat (Gips), das am Ende des Verfahrens vom Wasser abgeschieden und deponiert wird. Für die Stickstoffminderung wird am häufigsten das SCR-Verfahren mit Ammoniak als Reduktionsmittel verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Technologie und weitere gängige Methoden der NO_x -Minderung in Kraftwerken werden im nächsten Kapitel vorgestellt. Die bevorzugte Anordnung der Rauchgasreinigung ist zunächst die SCR-Anlage, gefolgt von der Entstaubungsanlage und am Ende die Entschwefelungsanlage. [19]

Für die Stromerzeugung werden neben Kraftwerken mit fossilen Energiequellen immer mehr Gasturbinen- und Verbrennungsmotorenanlagen eingesetzt, dessen flexibler Betrieb besser zu dem schwankenden Bedarf an Strom passt, der auf den kontinuierlich zunehmenden Anteil von erneuerbaren Energiequellen zurückzuführen ist. Diese Anlagen sind ähnlich wie bei mobilen Anwendungen je nach Brennstoff mit einer Kombination aus Oxidationskatalysator, Partikelfilter und SCR-Anlagen ausgestattet. [19]

1.2.2 Technologien für die NO_x-Minderung

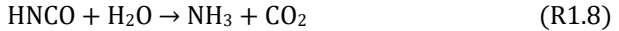
Da Stickstoffoxide von allen Anlagen emittiert werden, in denen Verbrennungen bei hohen Temperaturen ablaufen, ist eine Großzahl an NO_x-Minderungstechnologien auffindbar. Zunächst können diese Methoden unter Berücksichtigung der unterschiedlichen NO_x-Emissionsquellen in drei Gruppen eingeteilt werden; diese sind die Technologien in Fahrzeugen, in Kraftwerken und in der chemischen Industrie. Über die bevorzugten NO_x-Minderungsmethoden dieser Gruppen wird im aktuellen Unterkapitel ein Überblick gegeben. [4]

NO_x-Minderung in Fahrzeugen

Die am häufigsten verwendete NO_x-Minderungstechnologie in Dieselfahrzeugen ist die *Selektive Katalytische Reduktion* (SCR, engl.: *selective catalytic reduction*). Die SCR-Technologie beruht darauf, dass in den Abgasstrom dosiertes Ammoniak in Anwesenheit von Sauerstoff mit Stickstoffoxiden zu Stickstoff und Wasser reagiert. Weil die Lagerung und der Transport von Ammoniak wegen seinen korrosiven und umweltschädigenden Eigenschaften bedenklich sind, wird Harnstoff als Vorprodukt verwendet. Der Harnstoff wird in Form von Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL, oder UWS, engl.: *urea-water-solution*) in die Fahrzeuge getankt und in den Abgasstrang vor dem SCR-Katalysator dosiert. Die in kommerziellen Namen als AdBlue bekannte Lösung enthält 32,5% (Massenprozent) Harnstoff und wurde in der ISO 22241 Norm standardisiert. Das Dosiersystem der Harnstoff-Wasser-Lösung besteht aus einem Tank, in dem die Lösung aufbewahrt wird, aus einer Pumpe, die das Reduktionsmittel zur Einspritzdüse befördert und gleichzeitig die Flüssigkeit verdichtet. Zum Dosiersystem gehört außerdem das Dosiermodul, in dem die Einspritzdüse das Reduktionsmittel getaktet in den Abgasstrang dosiert, und die Steuerung, die mithilfe von Sensoren das Dosiersystem betreibt. Die Tröpfchen der eingespritzten Lösung verdampfen im heißen Abgas. Bei einer Abgastemperatur über einer Temperatur von 133°C zersetzt sich der Harnstoff zu Ammoniak und Isocyansäure (HNCO).



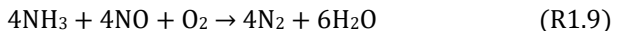
Neben der thermischen Zersetzung des Harnstoffs liefert die Hydrolyse der Isocyan säure weiteren Ammoniak für die Reduktion. Dies geschieht jedoch in erheblichen Mengen erst im Katalysator.



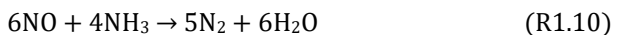
Damit das gasförmige Reduktionsmittel mit dem Abgas möglichst homogen vermischt in den Katalysator eintritt, wird oft nach der Einspritzdüse ein statischer Mischer in das Abgasrohr eingebaut. Der Mischer sorgt für die Vergleichmäßigung der Strömung durch Generierung von Turbulenzen und gleichzeitig unterstützt dies die Verdampfung der AdBlue Tröpfchen, die auf seiner Oberfläche aufprallen. Je nach Einspritzbedingungen, wie Tropfengröße, Abgastemperatur, Strömung und Geometrie, benetzt ein Teil der Lösung auch die Abgasrohrwand und die Mischerelemente. Der Flüssigkeitsfilm verdampft langsamer als die Tröpfchen und begünstigt dadurch die Bildung von chemischen Nebenprodukten, was zur Entstehung fester Ablagerungen führen kann. [20]

Die NO_x -Reduktion findet auf dem SCR-Katalysator statt, welche die Reaktion bei der Betriebstemperatur ermöglicht. Die bevorzugte Katalysatormaterialien sind Vanadium, Wolfram und metalldotierte Zeolithe, wie zum Beispiel das Cu-SSZ-13 Katalysatormaterial [21].

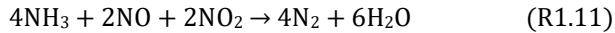
Im Abgas befindet sich überwiegend Stickstoffmonoxid, deswegen die Hauptreaktionspfad der NO Reduktion



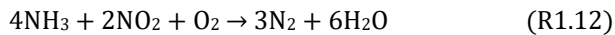
ist. Dies nennt sich „standard“ SCR-Reaktion. Auch ohne Verbrauch von Sauerstoff kann die Reduktion wie in R1.10 beschriebener Weise ablaufen; diese Reaktion ist aber im Vergleich zu R1.9 deutlich langsamer.



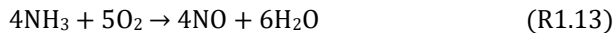
Eine weitbekannte Modifikation der SCR-Methode ist die schnelle selektive katalytische Reduktion (fSNCR, engl.: *fast SCR reaction*), in der die Mischung von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid mit Ammoniak reagiert [22].



Die Reaktion R1.11 läuft zehnfach schneller ab als die standard SCR-Reaktion R1.9. Damit sich genügend Stickstoffdioxid für die schnelle Reduktion im Abgas befindet, wird ein Teil des Stickstoffmonoxids oxidiert. Dies erfolgt im Oxidationskatalysator, welcher auch für die Oxidation von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und von Kohlenmonoxid zuständig ist. Wenn der Anteil an Stickstoffdioxid hoch ist, kann eine direkte Reduktion Stickstoffdioxid durch Ammoniak ebenfalls ablaufen (R1.12).



Reaktion 1.12 ist langsamer als R1.9 und R1.11. Um daher die schnellste Reduktion von Stickstoffoxiden zu erreichen, sollte das NO:NO₂ Konzentrationsverhältnis so nah wie möglich an eins gehalten werden. Bei hoher Temperatur findet bereits die direkte Oxidation von Ammoniak statt (R1.13), die die NO_x-Minderung begrenzt [22].



Um die Emission unter den vorgeschriebenen Grenzwerten halten zu können, ist ein Wirkungsgrad des SCR-Katalysators über 98% notwendig. [23] Dieser hohe Wirkungsgrad erfordert eine sehr präzise Dosierung des Reduktionsmittels. Durch die transienten Bedingungen und die Bildung unerwünschter Nebenprodukte ist die Modellierung der Freisetzung von Ammoniak und dadurch die genaue Dosierung erschwert. Die technischen Herausforderungen des SCR-Systems, wie Flüssigkeitsfilmbildung im Abgaskanal oder die Entstehung fester Nebenprodukte der Harnstoff-Zersetzung, werden in Kapitel 1.2.2 vorgestellt.

Eine gängige Alternative für die NO_x -Minderung in Dieselfahrzeugen ist der NO_x -Speicherkatalysator (NSC-Katalysator, engl.: *NO_x storage-reduction catalyst*), dessen großer Vorteil ist, dass er keinen zusätzlichen Betriebsstoff benötigt. In einem zweistufigen Prozess wird erst NO_x im Magerbetrieb ausgehend von Bariumcarbonat als Bariumnitrat gespeichert. Die Regeneration erfolgt im Fettbetrieb, bei dem Stickstoffmonoxid ausgespeichert und mit Kohlenmonoxid zu Stickstoff reduziert wird. Der Fettbetrieb ist mit einem erhöhten Kraftstoffverbrauch verbunden, der ungefähr 2-4% beträgt. [16]

Bei Ottomotoren erfolgt die NO_x -Minderung im Dreiwegekatalysator. Motoren mit magerer Betriebsart werden zusätzlich mit NSC-Katalysatoren ausgestattet, da der Dreiwegekatalysator im mageren Betrieb die Stickstoffoxide nicht umsetzen kann.

NO_x -Minderung in Kraftwerken

In Kraftwerken gibt es drei unterschiedliche Arten der NO_x -Minderung. Dies sind die Technologien vor und nach der Verbrennung sowie die Verbrennungsmodifikation.

Technologien vor der Verbrennung beinhalten hauptsächlich die Minderung des Stickstoffgehalts im Kraftstoff [24]. Um die Bildung von Stickstoffoxiden zu vermeiden, kann die Luft in der Verbrennungskammer mit purem Sauerstoff ersetzt werden [25]; diese Technologie ist jedoch mit sehr hohen Betriebskosten verbunden.

Die *Verbrennungsmodifikation* kann vereinfacht als Änderung der Betriebsbedingungen beschrieben werden, die für die Verringerung der NO_x -Bildung eingeführt werden. Das Ziel der Verbrennungsmodifikationstechniken besteht darin, stöchiometrische Bedingungen mit Sauerstoffmangel zu schaffen, die Flammentemperatur zu senken oder die Verweilzeit in verschiedenen Teilen der Verbrennungszone zu variieren. Die Effizienz der Verbrennungsmodifikationstechnologien liegt zwischen 30-70%, abhängig von der verwendeten

Technologie und dem Verbrennungssystem. Bei Gasturbinen konnte eine deutlich höhere Effizienz von sogar 70-85% erreicht werden. [4]

Technologien nach der Verbrennung haben die Aufgabe, die bereits entstandenen Stickstoffoxide von den anderen Stoffen im Abgas zu trennen. Physikalische Prozesse wie *Adsorption* oder *Absorption* können NO_x zwar abtrennen, hier werden aber die Schadstoffe nicht neutralisiert, sondern in ein anderes Medium übertragen. Dahingegen werden in chemischen Technologien die Stickstoffoxide in nicht schädliche Reaktionsprodukte umgewandelt. [4] Ebenso können Stickstoffoxide in *Biofiltern* umgesetzt werden. Bei höherer Konzentration von Stickstoffmonoxid ist jedoch eine Kombination von Bioprosessen und chemischer Reduktion effektiver [26].

Für die NO_x -Minderung in Kraftwerken werden heute großteils *SCR-Katalysatoren* eingebaut. Weil die Lagerung im Fall von Kraftwerken in stationären und sicheren Bedingungen erfolgen kann, ist im Gegensatz zu Dieselfahrzeugen eine direkte Dosierung von Ammoniak möglich. Die Reaktionen im Katalysator laufen im Weiteren genauso ab, wie es im vorigen Abschnitt bei NO_x -Minderungstechnologien in Fahrzeugen beschrieben ist. Die meist verwendeten Katalysatoren in Kraftwerken sind Edelmetall-Trägerkatalysatoren wie $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Metalloxidkatalysatoren, und oft welche, die Vanadium enthalten [27]. Die Effizienz der NO_x -Umsetzung liegt in Kraftwerken je nach Betriebstemperatur und Katalysatormaterial zwischen 70% und 90% [27-29]. Die Oxidation des Stickstoffmonoxids für schnelle SCR-Bedingungen erfolgt durch den Oxidationskatalysator oder durch die Zudosierung von Ozon [30]. Um die geforderte Abscheidungsrate zu erhalten, müssen die Betriebsbedingungen des SCR-Systems, wie Verweilzeit und Temperatur, genau eingestellt werden, die aber mit den schwankenden Betriebsparametern des Kraftwerks wie Abgastemperatur und Volumenstrom stark verbunden sind. Eine weitere Herausforderung der Methode ist die Dosierung des Ammoniaks. Wird zu wenig Ammoniak zum Abgas zugemischt, kann die NO_x -Minderung nicht den gewünschten Grad erreichen. Bei zu viel Ammoniakzuführung wird jedoch auch Ammoniak emittiert, beziehungsweise es können sich andere giftige, teil-

weise feste Nebenprodukte wie zum Beispiel Ammoniumsulfat $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ oder Ammoniumhydrogensulfat $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)$ durch Reaktionen mit Ammoniak bilden. Katalysatorgifte im Abgas, wie Schwefeloxide, senken die Lebensdauer eines Katalysators drastisch, was zu erhöhten Betriebskosten führt. [4, 29]

Eine katalysatorfreie Variante der Methode ist die *Selektive Nichtkatalytische Reduktion* (SNCR, engl.: *selective non-catalytic reduction*). In diesen Systemen reagieren Stickstoffoxide mit dem Reduktionsmittel in der Gasphase. Die Anschaffungskosten und Betriebskosten dieser Variante sind deutlich geringer als die mit Katalysator ausgestatteten Systeme. Ein weiterer Vorteil ist, dass das System leicht, sogar nachträglich bei bereits in Betrieb genommenen Kraftwerken, installierbar ist. Ein großer Nachteil der Methode ist dahingegen, dass die Gasphasenreaktionen nur bei hoher Temperatur schnell genug ablaufen. Abhängig von der Sauerstoffkonzentration liegt die Effizienz zwischen 60% und 97% [31]. Wegen des etwas niedrigeren Wirkungsgrads wird die SNCR-Methode meistens mit Verbrennungsmodifikationen oder mit anderen Nachbehandlungsmethoden kombiniert. Solche Gasphasenreaktionen von NO/NH_3 -Gemischen in Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser erregten bereits in den 1990er Jahren Aufmerksamkeit, da selektive nichtkatalytische Reduktionssysteme, auch thermisches DeNO_x -Verfahren genannt, in der Kraftwerkstechnik als Post-Combustion NO_x -Minderungstechnologie verbreitet wurden. Die Umwandlung von Stickstoffmonoxid in der Gasphase mit Ammoniak ist nur in einem engen Temperaturfenster um 1250 K möglich [10]; daher wurden sowohl experimentelle als auch Modellierungsstudien durchgeführt, um dieses System insbesondere bei Temperaturen über 1000 K zu untersuchen. Die umfassende experimentelle Studie von Kasuya et al. [31] zeigt, dass eine Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration das Betriebstemperaturfenster erweitert und zu niedrigeren Temperaturen hin verschiebt, ähnlich wie bei anderen Gaskomponenten, wie CO [12], CO_2 [13], CH_4 [12] und SO_x [14]. Eine Erhöhung des Partialdrucks von NH_3 und NO erweitert das Temperaturfenster der NO -Reduktion, ohne die optimale Reduktionstemperatur zu beeinflussen [32]. Die Auswirkungen des Drucks auf den thermischen DeNO_x -

Prozess wurden erstmals von Kjaergaard et al. [15] untersucht. Erhöhter Druck erhöht die Initiierungstemperatur; dieser Effekt wird jedoch bei Sauerstoff-Überschuss reduziert. Das Reduktionspotenzial steigt mit erhöhtem Druck bei 10% Sauerstoff leicht an und eine Druckänderung von 1 bar auf 10 bar bewirkt eine Erweiterung des Temperaturfensters um mehr als 100 K. Gasförmige Additive wie CO und H₂ sowie OH können das Betriebstemperaturfenster sogar um mehr als 100 K in Richtung niedrigerer Temperaturen verschieben, während Wasser eine leicht hemmende Wirkung auf den Umwandlungsprozess hat [33-35]. Die Auswirkungen verschiedener Abgaskomponenten wie CO [36, 37], CO₂ [38], CH₄ [37, 39, 40], SO_x [38, 41] und anderer gasförmiger Verbindungen (H₂ [37, 39, 40], VOC [37], Alkohole [37]) sowie fester Zusatzstoffe (Natriumnitrat, Eisen(III)chlorid [38], Sand [42]) auf die Betriebstemperatur und die Effizienz der SNCR-Technologie wurden ebenso untersucht.

Bei selektiver nichtkatalytischer Reduktion in Kraftwerken können drei unterschiedliche Reduktionsmittel verwendet werden. Wird direkt Ammoniak zum Abgas dosiert, wird das System *Ammoniak-SNCR* oder *thermisches DeNO_x* genannt. Im *RapReNO_x Prozess* wird Cyanursäure ((HNCO)₃) dosiert; nach dessen thermischer Zersetzung steht Isocyanensäure (HNCO) als Reduktionsmittel zur Verfügung. Im *NO_xOUT Prozess* wird fester Harnstoff dosiert, der sich durch thermische Zersetzung zu den Reduktionsmitteln HNCO und NH₃ umwandelt [43-45]. In seiner Studie über den Vergleich der drei Prozesse zeigt Caton [43], dass sich Ammoniak, Harnstoff beziehungsweise Cyanursäure als NO_x-Reduktionsmittel bei niedrigen, mittleren beziehungsweise hohen Sauerstoffkonzentrationen als am effektivsten erwiesen haben.

NO_x-Minderung in der chemischen Industrie

Der Beitrag der Industrie zu der anthropogenen NO_x-Emission der Welt beträgt etwa 6%, an denen die chemische Industrie einen erheblichen Anteil hat. Die Abgasnachbehandlung in der chemischen Industrie unterscheidet sich von der Abgasnachbehandlung bei Kraftwerken oder bei Fahrzeugen essentiell, da die Zusammensetzung des zu reinigenden Abgases, die Konzentration

ration der emittierten Schadstoffe sowie die Menge des Abgases bei jedem Werk unterschiedlich ist und zeitlich stark variieren kann. Das NO:NO₂-Verhältnis ist ebenfalls unterschiedlich; meist ist eine höhere Konzentration von Stickstoffdioxid im Abgas anwesend. Am häufigsten werden Stickstoffoxide in der chemischen Industrie durch Absorption in Alkalilösungen oder durch Reduktion mithilfe von Wasserstoff, Methan oder Ammoniak abgeschieden. [4]

1.2.3 Technische Herausforderungen der NO_x-Reduktion

Für einen optimalen Betrieb des SCR-Katalysators in *Diesel-Abgasnachbehandlungsanlagen* ist eine vollständige Verdampfung der zur derzeitigen NO_x-Konzentration entsprechend eindosierten Harnstoff-Wasser-Lösung notwendig, gefolgt von einer Harnstoffzersetzung zu Ammoniak und Isocyanäure ohne Bildung von unerwünschten Nebenprodukten. Strömt das freigesetzte Ammoniak homogen gemischt mit dem Abgas durch den auf Betriebstemperatur aufgeheizten Katalysator durch, kann die erwünschte, nahezu komplette Reduktion von Stickstoffoxiden stattfinden. Das System in sich verbirgt chemisch-physikalische Prozesse, die das Betreiben des Systems erschweren. Von diesen ungünstigen Prozessen sind einige auch zurzeit nur begrenzt modellierbar, was die Optimierung der SCR-Systeme weitere Grenzen setzt.

Die Temperatur des SCR-Systems fängt bei der Umgebungstemperatur des Fahrzeuges am Start an, und geht bei enger Positionierung zum Dieselpartikelfilter bis zur Regenerationstemperatur des Filters. Da die wässrige Harnstoff-Lösung bei -11°C in den festen Aggregatzustand übergeht, soll eine extra Heizung für eine frühzeitige Einspritzung nach dem Start im Winter sorgen. Auch die 8% Volumenerhöhung während dem Einfrieren muss bei der Konstruktion mitberücksichtigt werden, um von Eisdruck verursachte Schäden zu vermeiden. Vor hoher Temperatur soll der Aufbewahrungstank der Harnstoff-Wasser-Lösung ebenso geschont werden, denn im anderen Fall würde das durch die Wärme frühzeitig freigesetzte Ammoniak die Bauteile wegen seinen korrosiven Eigenschaften stark angreifen.

Ein Teil der eingespritzten HWL-Tröpfchen trifft vor ihrer vollständigen Verdampfung die Abgasrohrwand oder den statischen Mischer. Die unterschiedlichen Formen des Tropfenaufpralls je nach Temperatur, kinetische Energie der Tropfen und Oberflächenrauigkeit wurden sowohl experimentell als auch numerisch studiert [46, 47]. Bei niedriger Oberflächentemperatur und kinetischer Energie bleiben die Tropfen an der Oberfläche haften. Auf der benetzten Oberfläche verdampft die Lösung langsamer und es wird die Entstehung fester Nebenprodukte ermöglicht. Diese Nebenprodukte bilden Ablagerungen an der Spritzdüse, am Mischer und am Abgasrohr, die den Druckverlust des Abgastaktes erhöhen, und im Extremfall das Abgassystem verstopfen können. Einige Messungen weisen darauf hin, dass die Nebenreaktionen der Harnstoff-Zersetzung auch in den im Abgasstrom mitfliegenden Tröpfchen ablaufen und kleine feste Partikel bilden. Diese Partikel können durch ihre geringe Masse durch den SCR-Katalysator fliegen und direkt in die Umwelt emittiert werden. Die unerwünschten Nebenreaktionen der thermo-chemischen Zersetzung von Harnstoff werden in Kapitel 2.4 detailliert beschrieben.

Die größte Herausforderung beim Betreiben des SCR-Systems ist die richtige Dosierung des Ammoniaks. Dafür ist ein genaues Modell von physikalischen und chemischen Prozessen nach der Einspritzung notwendig. Schon die Charakterisierung unterschiedlicher Sprays und die Modellierung von deren Verdampfung hat die Entwickler der Harnstoff-SCR-Systeme vor Herausforderungen gestellt. Eine genaue Vorhersage der Tröpfchendurchmesser und -geschwindigkeit bei realen Sprays in heißem Abgas unter transienten Bedingungen fehlt bis heute für ein vollständiges Verdampfungsmodell. [32] Die Bestimmung der Ammoniakmenge, die aus der eingespritzten HWL freigesetzt wird, ist durch die ungenauen Sprayverdampfungsmodelle erschwert und führt zu unpräziser HWL-Dosierung. Zur Weiterentwicklung des Modells der Ablagerungsbildung könnten Messungen erheblich beitragen; diese sind aber durch mangelnde experimentelle Methoden von Konzentration- und Filmdickebestimmung unter realistischen Bedingungen aktuell noch nicht verfügbar.

Bei *Ottomotoren* beträgt die Menge der während des Kaltstarts und in der Nachstartphase emittierten Schadstoffe über 90% der Gesamtemission. Im Katalysator erfolgt unter der Betriebstemperatur keine Schadstoffumwandlung, das Abgas gelangt daher unbehandelt in die Luft. Die Herausforderung ist daher, die Emission am Anfang des Betriebs zu senken. Eine möglichst geringe Rohemission wird durch die Motorentwicklung erzielt. Dafür soll die Luftzahl (λ) bei eins gehalten werden. Weil die für die Detektion des verbliebenen Sauerstoffs die verwendeten Lambdasonden nur bei hoher Temperatur schnell und zuverlässig arbeiten, sollten diese am Anfang nach dem Start zusätzlich beheizt werden. Durch Optimierung der Geometrie kann eine bessere Gemischbildung und infolgedessen eine effektivere Verbrennung erreicht werden. In der Bestimmung des optimalen Zündzeitpunktes liegt auch Verbesserungspotential zur Reduzierung der Rohemission. Ein weiteres Entwicklungsziel ist das möglichst schnelle Anspringen des Katalysators. Dies kann mit verbesserter Washcoat-Technologie und dem Einsatz von Edelmetallen verbessert werden. Es gibt unterschiedliche Maßnahmen, die dafür sorgen, dass der Katalysator in kurzer Zeit seine Betriebstemperatur erreicht. Ist der Katalysator für ein schnelles Aufheizen motornah positioniert, wird er bei hoher Last und hoher Drehzahl einer hohen thermischen Belastung ausgesetzt. Um dies zu vermeiden, wird der Katalysator oft in einem kleineren, motornahen, hochtemperaturstabilen Vorkatalysator und einem größeren Unterflutkatalysator geteilt. Der Katalysator kann daneben auch durch dafür optimierte Strategien, wie zum Beispiel Sekundärlufteinblasung, zu schnellerer Aufheizung gebracht werden. Die NO_x -Emission kann ebenfalls durch Abgasrückführung gesenkt werden. Die Flammentemperatur wird dadurch im Brennraum kleiner, was zu einer geringeren NO_x -Bildung führt. Da die Abgasrückführung die HC-Emission erhöht, muss ein Kompromiss gefunden werden. [16, 48]

2 Modellierung chemische Reaktionen

Im Kapitel Modellierung chemischer Reaktionen werden nach einem kurzen theoretischen Überblick die kinetischen Modelle vorgestellt, die zur Simulation verwendet wurden. Diese Modelle für selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR) werden schon seit den siebziger Jahren entwickelt. Im Unterkapitel 2.2 werden die Herausforderungen der Modellierung und die bedeutendsten SNCR-Modelle gezeigt. Für Gasphasenreaktionen von Isocyansäure mit Ammoniak, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser stand kein Mechanismus zur Verfügung, und wurde deshalb als Teil der vorliegenden Arbeit entwickelt. Unterkapitel 2.3 stellt den Entwicklungsprozess und die Validierung des Modells vor. Zur Simulation der Festpartikelbildung in Harnstoff-Wasser-Lösungströpfchen wird der Tischer-Kuntz Mechanismus verwendet [49], welcher auch im Rahmen des SFB TRR150 Projekts, *Turbulente, chemisch reagierende Mehrphasenströmungen in der Wandnähe* entstanden ist. Dieser wird im Unterkapitel 2.4 präsentiert.

2.1 Theoretische Grundlagen der Modellierung

Eine Gasmischung befindet sich im chemischen Gleichgewicht, wenn die freie Enthalpie (oder Gibbsche Enthalpie) des Gemisches im Minimum liegt. Um einen Gleichgewichtszustand zu berechnen, wird mit numerischen Methoden gesucht, wo die Änderung der freien Enthalpie G gleich Null ist. Das vollständige Differential der freien Enthalpie von einem Mehrkomponentensystem ist in der Gleichung 2.1 formuliert, in dem S , T , und V , für Entropie, Temperatur, und Volume der Mischung, während p , μ_i und n_i für Druck, chemisches Potential von Spezies i und die Teilchenanzahl von Spezies i stehen.

$$0 = dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.1)$$

Bei gegebener Temperatur und Druck ist das erste und das zweite Glied der Summe gleich Null, und so vereinfacht sich das numerische Problem zu der

Bestimmung der Zusammensetzung von dem Gemisch. Der Abstand vom Gleichgewicht ist die Treibkraft für die Reaktionen, die in der Gasmischung ablaufen. Neben der abnehmenden Treibkraft trägt auch die für die chemische Umsetzung benötigte Zeit dazu bei, dass das Gleichgewicht in realen Mischungen erst nach einer gewissen Zeit erreicht wird. Um die zeitabhängige Zusammensetzung eines Gemisches berechnen zu können, werden die Beiträge der einzelnen Reaktionen zur Konzentrationsänderung der Spezies berechnet.

Eine chemische Reaktion kann im Allgemeinen in Form der Gleichung 2.2 aufgeschrieben werden, in dem A_i das Symbol von Spezies i ist, während ν_i' und ν_i'' die stöchiometrischen Koeffizienten von den Edukten beziehungsweise von den Produkten sind. Die Menge aller Spezies wird mit S bezeichnet.



Die Reaktionsgeschwindigkeit, die Konzentrationsänderung von Spezies i durch Reaktion j lässt sich mit der Formel 2.3 kalkulieren. In der Gleichung wird die Konzentration von Spezies i mit c_i bezeichnet, t steht für die Zeit, ν_i ist die Differenz zwischen den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i' und ν_i'' , k_j ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion j , und $\tilde{\nu}_i'$ ist die Reaktionsordnung von der Spezies i , die in Elementarreaktionen gleich zu ν_i ist.

$$\frac{dc_{ij}}{dt} = \nu_i k_j \prod_{h=1..S} c_h^{\tilde{\nu}_h'} \quad (2.3)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_j ist aus dem Arrhenius-Ansatz (2.4) zu gewinnen. Die Parameter des Arrhenius-Ansatzes, der präexponentielle Faktor A , der Temperaturanpassungsparameter β , und die Aktivierungsenergie E_A sind neben der jeweiligen Reaktion in dem Mechanismus aufgelistet, der als Eingabe für die Simulation dient. Außerdem wird die universelle Gaskonstante R und die Temperatur T zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante benötigt.

$$k = AT^\beta \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten von allen Reaktionen werden summiert um die zeitliche Änderung der Konzentration der Spezies i ($\dot{\omega}_i$) zu berechnen:

$$\dot{\omega}_i = \frac{d c_i}{d t} = \sum_{l=1..R} \nu_{i,l} k_l \prod_{h=1..S} c_h^{\nu_{h,l}}. \quad (2.5)$$

Die Menge aller Reaktionen ist mit R bezeichnet.

Bei Zerfall- und Rekombinationsreaktionen wird ein Stoßpartner (M) benötigt um die Energie- und Impulserhaltungsgleichungen zu erfüllen. Der Stoßpartner ist in der Lindemann-Theorie auch gebraucht, da die Geschwindigkeitskonstante den druckabhängigen Reaktionen als eine Funktion der Konzentration des Stoßpartners formuliert ist. Hier wird vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeitskonstante bei niedrigem Druck direkt proportional mit der Konzentration des Stoßpartners ist und bei hohem Druck eine Sättigung (k_∞) eintritt. Bei Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten in den zwei Grenzfällen $c_M \rightarrow 0$ und $c_M \rightarrow \infty$ lässt sich die Geschwindigkeitskonstante mit Formel (2.6) berechnen, in der p_R der reduzierte Druck ist und α , T^{***} , T^* und T^{**} die im Modell eingegebenen Troe-Faktoren sind.

$$k(c_M) = k_\infty \frac{p_R}{p_R + 1} F(T, \alpha, T^{***}, T^*, T^{**}) \quad (2.6)$$

In Mehrphasensystemen werden homogene und heterogene Reaktionen unterschieden. Bei homogenen Reaktionen befinden sich alle Edukte sowie alle Reaktionsprodukte in der gleichen Phase, während bei heterogenen Reaktionen die in der Reaktion teilnehmende Spezies aus unterschiedlichen Phasen sind. Zu den heterogenen Reaktionen zählen die Oberflächen- und Grenzflächenreaktionen. Mit Oberflächenreaktionen werden katalytische Reaktionen beschrieben, in denen die reagierenden Spezies erst auf der Oberfläche adsorbieren, um dort zu reagieren. Die Grenzflächenreaktionen werden bei der Modellierung der thermo-chemischen Zersetzung von Harnstoff verwendet. Bei Grenzflächenreaktionen gelten die gleichen Ansätze wie für Gasphasenreaktionen, die Reaktionen laufen jedoch an der Grenzfläche zwischen der flüssigen-festen Phase und der Gasphase ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit

wird deswegen nicht volumenbezogen, sondern oberflächenbezogen ausgedrückt.

Bei der Entwicklung eines Reaktionsmechanismus wird angestrebt, alle im System ablaufenden Elementarreaktionen aufzulisten, um das Verhalten des Gemisches möglichst genau nachzubilden. Infolgedessen beinhalten kinetische Modelle oft über 100 Reaktionen. Um von den ablaufenden Prozessen einen Überblick zu bekommen und die wichtigen Reaktionen und Reaktionspfade zu finden, kann eine Sensitivitätsanalyse bzw. eine Reaktionsflussanalyse durchgeführt werden.

In einer *Sensitivitätsanalyse* wird die Sensitivität E der Stoffmenge n von Spezies i , auf die Änderung eines Parameters p , in den verwendeten Fällen auf die Änderung des preexponentiellen Faktors von Reaktion j berechnet. Zum Vergleich unterschiedlicher Reaktionen wurde die relative Sensitivität (siehe Gleichung 2.7) genommen [50].

$$E_{i,j}^{\ln p^j} = \frac{\partial n_i}{\partial \ln p_j} \quad (2.7)$$

Mit einer *Reaktionsflussanalyse* können die wichtigsten Reaktionswege eines Mechanismus bei einer gegebenen Temperatur und einem gegebenen Druck bestimmt werden. Dazu wird $r_{i,j}$, der Beitrag einer Reaktion j zum Verbrauch oder zur Bildung einer Spezies i , berechnet. Bei der Integralanalyse wird die Reaktionsgeschwindigkeit jeder Reaktion über das gegebene Zeitintervall integriert, wie es in Gleichung 2.8 aufgeführt ist [50].

$$r_{i,j} = \int_{t_0}^{t_{end}} \dot{\omega}_{i,j}(t) dt = \int_{t_0}^{t_{end}} \nu_i k_j \prod_{h=1..S} c_h^{\nu_h}(t) dt \quad (2.8)$$

2.2 SNCR-Mechanismen aus der Literatur

Als Teil der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Mechanismen bei Simulation von der selektiven nichtkatalytischen Reduktion (SNCR) im mittleren Temperaturbereich und bei erhöhtem Druck verwendet und verglichen. In diesem Kapitel werden die Entwicklungsschritte den Mechanismen sowie die Herausforderungen der Modellierung vorgestellt.

Seit der ersten Veröffentlichung von Lyon über die $\text{NH}_3\text{-NO-O}_2$ Reaktion [51] wurden zahlreiche weitere Mechanismen publiziert, mit denen SNCR-Systeme berechnet werden können. Das erste umfangreiche Modell der homogenen Gasphasenkinetik für das $\text{NO/NH}_3/\text{O}_2$ -System wurde von Miller und Bowman in ihrem Werk über Stickstoffchemie in der Verbrennung [34] veröffentlicht, das teilweise auf Vorarbeiten von Lyon basiert [33, 51, 52]. Die signifikante Rolle der Reaktionen von NH_2 mit NO (R2.1 und R2.2) wurde schon hier erkannt und die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit detailliert beschrieben.



In der Beschreibung des Mechanismus wurden die wichtigsten Reaktionen, wie die Reaktion von Ammoniak mit OH , O und H Radikalen, die Reaktionsparameter und die Verzweigungsrate den Oxidationsreaktionen von NH_2 , die Kettenverzweigungsreaktion von NH_2 mit NO (R2.1), und dessen Reaktionsfolge aufgelistet. Der Effekt von Wasserstoff und von Wasser bezüglich der Radikalbildung wurde ebenfalls erklärt, und die Aussagen mit Experimenten unterstützt. Die Validierungsexperimente wurden im Temperaturbereich 1000-1450 K mit 1-4% O_2 bei einem NO/NH_3 -Verhältnis von 0,5-0,6 durchgeführt.

Um die RapRe NO_x -Experimente von Caton und Siebers [53] richtig abbilden zu können, wurde das thermische De NO_x -Modell mit Reaktionen zur CO -

Oxidation und mit HNCO- sowie NCO-Reaktionen ergänzt. Das Miller-Bowman-Modell wurde später mehrfach weiterentwickelt [54-57], aber auch für unterschiedliche Bedingungen, wie zum Beispiel hohen Druck [58], angepasst. In der Studie von Glarborg et al. [54] wurde die Reaktion von Stickstoffdioxid mit Ammoniak im Temperaturbereich von 850 K bis 1350 K, mit dem Fokus auf die Reaktionen von NH_2 mit NO_2 untersucht. Durch eine theoretische Analyse wurden zwei konkurrierende Reaktionswege gefunden:



und



Es wurde auch gezeigt, dass R2.3 bei niedrigerer Temperatur dominant ist, währenddessen R2.4 bei höherer Temperatur die größere Rolle spielt. Die Dominanz von R2.3 bedeutet, dass NO_2 tendenziell eher zu NO als zu N_2 reagiert. Das kinetische Modell wurde auf Basis einer früheren Arbeit der Autoren [59] erstellt und mit NO_2 -Reaktionen ergänzt.

Bei Skreiberg et al. [56] wurde durch eine Reaktionsflussanalyse und Sensitivitätsanalyse gezeigt, dass NH_2 in Anwesenheit von NO die Reaktion zu N_2 bevorzugt, statt via NH zu atomarem Stickstoff zu reagieren.

Klippenstein et al. [57] verfeinerten den Mechanismus von Miller und Glarborg [55] und konzentrierten sich dabei auf die Reaktionen von NH_2 mit NO beziehungsweise mit NO_2 und die NNH-Oxidationsreaktionen. Bei der Evaluierung mit experimentellen Ergebnissen von Kasuya et al. [31] und Vilas et al. [60] zeigten die Simulationsergebnisse eine gute Übereinstimmung, insbesondere bei hohen Sauerstoffkonzentrationen.

Die größte Herausforderung bei der Modellierung des $\text{NO}/\text{NH}_3/\text{O}_2$ -Systems war die Bestimmung des Verhältnisses zwischen den Reaktionen von NH_2 mit NO [57, 59]. Auf dieses Verhältnis ist das System hochempfindlich. Je nach Temperatur kann die Reaktion von NH_2 mit NO als Kettenabbruchreaktion

(R2.2) oder als Kettenverzweigungsreaktion (R2.1) ablaufen. Ob der Prozess selbsterhaltend bleibt, hängt vom Verhältnis dieser Reaktionen ab. Miller und Glarborg [55] sowie Klippenstein et al. [57] diskutieren die Rolle von NO_2 in selektiver nichtkatalytischer Reduktion im Blick auf die Bildung von NO_2 bei thermischen DeNO_x -Betriebstemperatur über Reaktionen wie $\text{NO} + \text{HO}_2$ und den Verbrauch von NO_2 in den konkurrierenden Reaktionen von NH_2 mit NO_2 .

Ein Mechanismus, basiert auf Vorarbeiten von Konnov et al. [61, 62] und Warnatz [63], wurde auch in der Arbeitsgruppe Deutschmann zusammengestellt, der für schnelle Rechnungen der NO-Oxidation verwendet wurde [21].

In einem Übersichtsartikel von Glarborg et al. [64] wurde ein umfassender Mechanismus veröffentlicht, der die Bildung der durch Verbrennung erzeugten stickstoffhaltigen Luftschadstoffe beschreibt. Die Mechanismen für thermisches und promptes NO, für Brennstoff-NO und die NO-Bildung über NNH oder N_2O sowie die HCN- und HNCO-Oxidation wurden jeweils separat erörtert und mit Experimenten evaluiert. Das letzte Kapitel wurde den NO-Entfernungsprozessen wie Rückverbrennung und der selektiven nichtkatalytischen Reduktion gewidmet. Das gesamte Modell enthält 1397 Reaktionen und 153 Spezies; der Mechanismus ohne Kohlenwasserstoffoxidation und Stickstoff/Kohlenwasserstoff-Interaktionsreaktionen besteht jedoch nur aus 211 Reaktionen und 33 Spezies. Der Teilmechanismus der NH_3 -Oxidation basiert auf Modellen von Klippenstein et al. [57], Miller und Bowman [34] sowie Song et al. [65]. Die wichtigsten Reaktionen (R2.1-R2.4) sowie der Einfluss der H_2O - und O_2 -Konzentration wurden neu evaluiert. In diesem umfangreichen kinetischen Modell sind nicht nur die SNCR-Reaktionen, sondern auch die HNCO-Reaktionen integriert.

Neben den NO_x -Reduktionsreaktionen auch die Oxidation von NH_3 wurde intensiv geforscht. Über 700 K fängt in SNCR-Mischungen das Ammoniak zu oxidieren. Die Ammoniak-Oxidation in Flammen im mittleren Temperaturbereich wurde schon früh ausführlich untersucht und in der Literatur beschrieben [56, 58, 66-69]. Im ersten Schritt wird Ammoniak durch Reaktionen mit O-, H- und OH-Radikalen verbraucht und reagiert zu Amidogen (NH_2)

[70]. Die weitere Oxidation von Amidogen führt zur NO-Bildung durch das Zwischenprodukt HNO oder zur NO-Reduktion durch $\text{NH}_i + \text{NO}$ -Reaktionen ($i=0,1,2$), abhängig von der Konzentration der O/H-Radikale. [66] Die hohe Konzentration von O/H-Radikalen begünstigt die Umwandlung von NH_i zu NO und hemmt gegebenenfalls die Reduktion von NO durch NH_i -Radikale. [71]

Um das geeignete Modell für SNCR-Reaktionen in mittleren Temperaturbereich bei erhöhtem Druck zu finden, wurden Experimente von standard und schnellen SNCR Mischungen [31, 72], sowie NO-Oxidation [21] mit den Mechanismen von Glarborg et al. [54, 64], Skreiberg et al. [56], Song et al. [58], Klippenstein et al. [57] und Konnov-Warnatz [21] simuliert und verglichen. Bei dem älteren Glarborg-Modell, sowie bei dem Warnatz-Konnov-Mechanismus war eine Kontraindikation, dass diese Modelle bei erhöhtem Druck sehr steif sich verhalten, was bei den Simulationen oft auch zu Konvergenzproblemen führte. Der NO-Umsatz bei erhöhtem Druck war von den Klippenstein- und von Skreiberg-Mechanismen stark überschätzt, während das Simulationsergebnis von dem Song-Mechanismus deutlich kleineren Umsatz zeigte. Die Letztere kann damit erklärt werden, dass dieses Modell für Systeme bei deutlich höherem Überdruck entwickelt wurde. Das Modell von Glarborg et al. [64] hat gute Ergebnisse und numerische Stabilität gezeigt, und wurde damit für die numerische Studie verwendet.

2.3 Mechanismusentwicklung – HNCO-Reaktionen

Zur Modellierung der selektiven nichtkatalytischen Reduktion mit Ammoniak wurde der detaillierte Stickstoff-Mechanismus von Glarborg et al. [64] verwendet. Der Mechanismus enthält HNCO-Reaktionen, die Autoren geben jedoch an, dass bei diesem Mechanismus im Bezug auf Reaktionen mit Iso-cyansäure noch ein Entwicklungsbedarf besteht. Durch die Unsicherheiten in den Geschwindigkeitskonstanten bei den HNCO-Reaktionen ist der Mechanismus für RapReNO_x- und NO_xOUT-Systeme, die auf diese Reaktionen sensitiv

sind, nur begrenzt verwendbar. Daher stand im Rahmen dieser Arbeit auch die Entwicklung eines Mechanismus für HNCO-Reaktionen im Fokus.

Das Ziel der Mechanismusentwicklung war die Erarbeitung eines möglichst schnellen und numerisch stabilen Mechanismus, der die NO_x-Minderung mit Ammoniak, mit Isocyanensäure und deren Mischung in der Gasphase unter abgasstrangrelevanten Bedingungen beschreibt. Das verwendete Entwicklungsschema ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Im Entwicklungsprozess wurden zunächst Experimente mit bereits veröffentlichten Mechanismen [64, 73-78] simuliert und verglichen. Die Mechanismen sowie die Experimente sind zur Übersicht in Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2 zusammengefasst. An den Stellen, wo die Modelle von den Messungen oder voneinander deutlich abwichen, wurden Sensitivitätsanalysen durchgeführt und die wichtigsten Reaktionen genauer auf ihre Wirkung im Reaktionsfluss sowie die Quellen deren Arrhenius-Parametern überprüft.

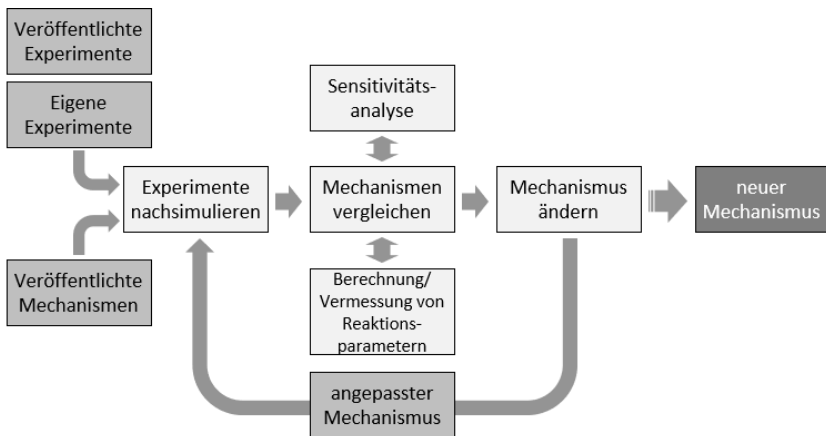


Abbildung 2.1: Entwicklungsschema eines neuen Mechanismus.

Basierend auf den im Vergleich erhaltenen Kenntnissen wurde ein Basismechanismus gewählt, der geändert beziehungsweise ergänzt wurde. Der so entstandene Mechanismus wurde wieder durch Simulationen der gleichen Experimente getestet und die Änderungen bewertet. Nach mehreren Iterationen entstand der neue Mechanismus.

Als Basis des neuen Mechanismus wurden die H_2/O_2 -, CO/CO_2 -, NH_3 -, N_2 -, Amin- und Cyanid-Teilmechanismen aus dem umfassenden kinetischen Modell der Glarborg-Gruppe [64] über Stickstoffchemie in der Verbrennung (im Folgenden abgekürzt als G18) übernommen. Reaktionen, die zusätzlich in den Mechanismus integriert wurden, oder deren Arrhenius-Parameter geändert wurden, sind in Tabelle 2.3 aufgelistet. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Änderungen kurz begründet.

Tabelle 2.1: Ausgewählte, bereits veröffentlichte Mechanismen, die HNCO-Reaktionen enthalten. Diese wurden als Ausgangmodelle bei der Mechanismusentwicklung verwendet.

Name	Quelle	Validiert mit	Mischung	Temp. bereich [K]	Druck [bar]
Lyon ^a	[73]	[53]	NH ₃ /NO/CO/H ₂ O/O ₂ HNCO/NO/CO/H ₂ O/O ₂	900-1400	1,01
Miller ^b	[74]	[53, 79]	HNCO/NO/CO/H ₂ O	800-1400	1,01
Glarborg	[64]	[80]	HNCO/O ₂ /H ₂ O HNCO/CO/O ₂ /H ₂ O	900-1400	1,01
Konnov 0.6	[75]	[75] [81] [82]	CH ₄ /O ₂ /N ₂ C ₂ H ₄ /O ₂ /N ₂ C ₂ H ₆ /O ₂ /N ₂	1700-2000	0,04-1,01 0,01-1,01 0,01-1,01
GRI 3.0	[78]	[80]	HCN/CO/O ₂ /H ₂ O/N ₂	900-1400	1,01
Lamoureux	[76]	[80]	CH ₄ /O ₂ /N ₂	1000-1400	1,01
Shrestha ^e	[77]	[83] [84] [85]	CH ₃ OH/O ₂ /NO/H ₂ O C ₂ H ₅ OH/O ₂ /NO/H ₂ O	600-1100	1,01 20-60 0,05

a Kein thermdata angegeben

b Sandia thermochemical database – nicht verfügbar

c Validierung der HNCO-Oxidation

d Version 0.6, Version 0.5 ergibt das gleiche Ergebnis in den getesteten Fällen

e Sehr langsam

Tabelle 2.2: Ausgewählte Experimente aus der Literatur, zum Testen den Mechanismen.

Name	Quelle	Mischung	Verweilzeit, [s]	Temp. bereich [K]	Druck [bar]
Glarborg	[80]	HNCO/NO/CO/O ₂ /H ₂ O HNCO/NO/O ₂ /H ₂ O HNCO/CO/O ₂ /H ₂ O HNCO/O ₂ /H ₂ O	0,085-0,115	900-1400	1,01
Caton	[53]	HNCO/NO/CO/O ₂ /H ₂ O	0,64-0,9	1700-2000	1,01
Kasuya	[31]	NH ₃ /NO/O ₂ /H ₂ O	0,064-0,095	900-1400	1,01
B. Abai	[72]	NH ₃ /NO/O ₂ /H ₂ O NH ₃ /NO/NO ₂ /O ₂ /H ₂ O	2,14-4,48	450-1000	1-5
Schmitt	[86]	NH ₃ /NO/O ₂	1,46-1,78	951-1173	1,01

Tabelle 2.3 Reaktionen, deren Parametern in Basismechanismus geändert wurden und mit denen der Basismechanismus ergänzt wurde. Zu den Reaktionen sind die veränderte Arrhenius-Parameter zugewiesen. Die Reaktionsnummern wurden vom entwickelten Mechanismus übernommen und setzen nicht die Nummerierung des Kapitels fort.

	Reaktion	A [cm,s,mol]	β [-]	E _a [kJ/mol]	Quelle
R292	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,40E+16	0	-1000	[80]
R293	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{N}_2$	6,70E+19	-1,42	0	[80]
R294	$\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{H} + \text{N}_2$	4,60E+19	-1,4	104380	[80]
R295	$\text{HCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	7,20E+13	0	0	[80] ^a
R296	$\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	1,90E+17	-1	17020	[80] ^{a, b}
R297	$\text{HCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{OH}$	3,00E+13	0	0	[64] ^a
R298	$\text{HCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	3,00E+13	0	0	[64] ^a
R299	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{HO}_2$	7,60E+12	0	400	[80] ^a
R300	$\text{HCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1,10E+14	0	0	[64] ^a
R301	$\text{HNCO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{HNNO} + \text{CO}_2$	2,50E+12	0	26200	[80]
R302	$\text{NCO} + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{HNCO} + \text{CO}$	3,60E+13	0	0	[64]
R303	$\text{NCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{NO}$	5,00E+12	0	15000	[80]
R304	$\text{HCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{CO}$	6,90E+12	0	0	[64] ^c
R305	$\text{NO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{NO}$	9,00E+13	0	33800	[64] ^c
R306	$\text{HCO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}_2 + \text{H}$	2,30E+13	0	0	[64] ^c
R307	$\text{HCO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{HONO} + \text{CO}$	5,00E+12	0	0	[64] ^c
R308	$\text{HCO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO} + \text{OH}$	5,00E+12	0	0	[64] ^c
R309	$\text{HNCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{CO}_2$	1,00E+12	0	35000	[80] ^{c, d}
R310	$\text{H} + \text{NO} (+ \text{M}) \rightleftharpoons \text{HNO} (+ \text{M})$	1,52E+15	-0,41	0	[75] ^{e, f}
	Niederdruckgrenzwert (LOW)	4,00E+20	-1,75	0	
R311	$\text{HNO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,30E+07	1,88	-956	[75]
R312	$\text{NCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	4,60E+18	-2,01	934	[75]
R313	$\text{NCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{CO}_2$	5,80E+18	-2,01	934	[64]

a: in CH₂O Teilmechanismus

b: Stoßparameter: N₂:1,5, O₂:1,5, H₂O:5

c: in HC-N Teilmechanismus

d: Parametern ausgetauscht zu Werten von [80]

e: Stoßparameter: H₂O:10, O₂:1,5, Ar:0,75, H₂:2, CO₂:3

f: Parametern ausgetauscht zu Werten von [87]

In Abbildung 2.2 sind zwei Experimente und die dazu gehörenden Simulationen, berechnet mit dem Konnov 0.6 und mit dem Gl18 Mechanismus dargestellt. Der NO-Umsatz in Anwesenheit von Kohlenmonoxid in der Gasmischung wird von Gl18 richtig abgebildet, während von Konnov 0.6 Mechanismus den Umsatz bis 1100 K stark überschätzt (Abbildung 2.2, oben). Das Experiment ohne CO in der Anfangsmischung wird dahingegen von dem als Basis gewählten Gl18-Mechanismus nicht richtig abgebildet. Der Konnov 0.6 Mechanismus [75] kann in diesem Fall die gemessenen Werte mit guter Übereinstimmung wiedergeben (siehe Abbildung 2.2, unten). Im Rahmen der Mechanismusentwicklung wurde deshalb eine Sensitivitätsanalyse gemacht, um die Reaktionen zu finden, die diesen großen Unterschied in den Ergebnissen verursachen. Die Sensitivitätsanalyse des Konnov 0.6 Mechanismus wurde bei dem in Abbildung 2.2 mit grün markierten Stelle durchgeführt. Die Temperatur beträgt in diesem Messpunkt 1380 K und die Verweilzeit ist 0,087 s. Die weiteren Bedingungen entsprechen den in [80] aufgeführten Werten: die Gasmischung enthält am Anfang 320 ppm HNCO, 5,6% O₂ und 0,5% H₂O im Stickstoff-Trägergas. Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse sind in Abbildung 2.3 zusammengefasst. Damit die Werte miteinander besser vergleichbar sind, wurde die relative Sensitivität von den fünf Reaktionen, auf denen die Konzentration von HNCO, CO₂, CO, NO und N₂O am sensitivsten sind, dargestellt. Wie das Ergebnis zeigt, die Konzentrationsänderung von den ausgewählten Spezies weisen die höchste Sensitivität bei den Reaktionen R309-R313, sowie bei Reaktion



auf. Die Arrhenius-Parameter von den Reaktionen R309-R313 wurden vom Konnov 0.6 Mechanismus übernommen. Die Arrhenius-Parameter der Reaktion R288 waren in den zwei Mechanismen identisch.

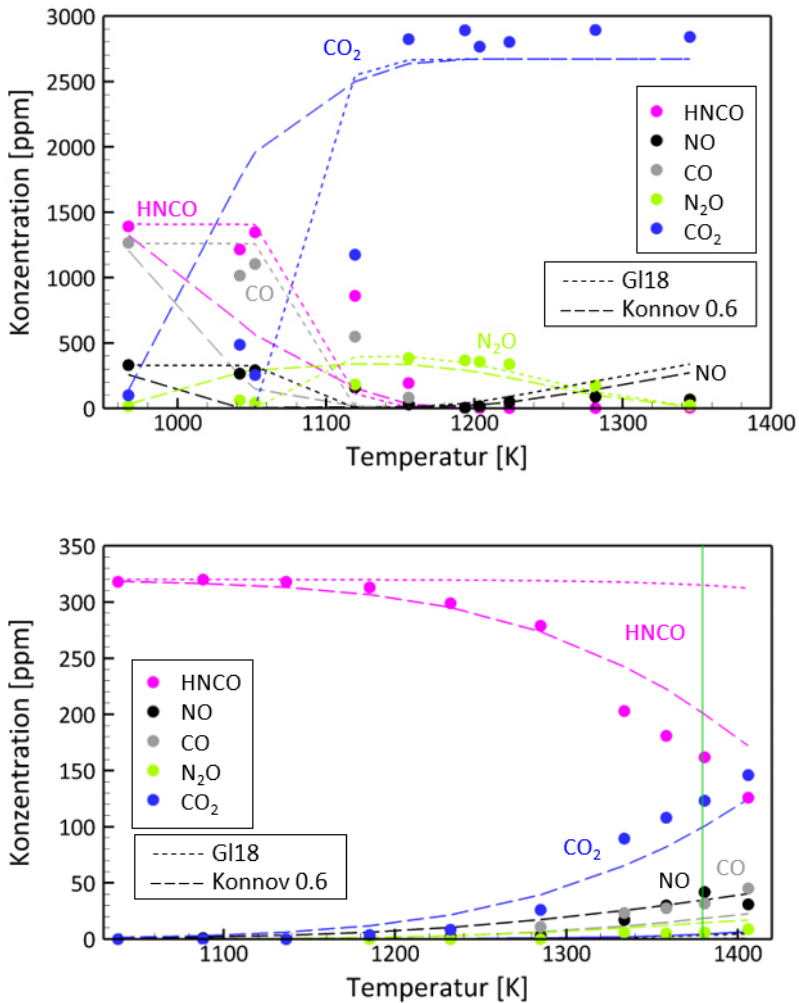


Abbildung 2.2: Evaluierungsexperimente von Caton [53] (oben) und Glarborg [80] (unten) und deren Simulationen mit Gl18- und Konnov 0.6-Mechanismen. Messbedingungen: Caton – Anfangszusammensetzung: 330 ppm NO, 1410 ppm HNCO, 1260 ppm CO, 5,5% O₂, 0,5% H₂O in N₂, atmosphärischer Druck, Verweilzeit: 5,2 s bei 620 K. Glarborg – Anfangszusammensetzung: 320 ppm HNCO, 5,6% O₂, 0,5% H₂O in N₂, Druck: 1,01 bar, Verweilzeit 0,1 s bei 1200 K.

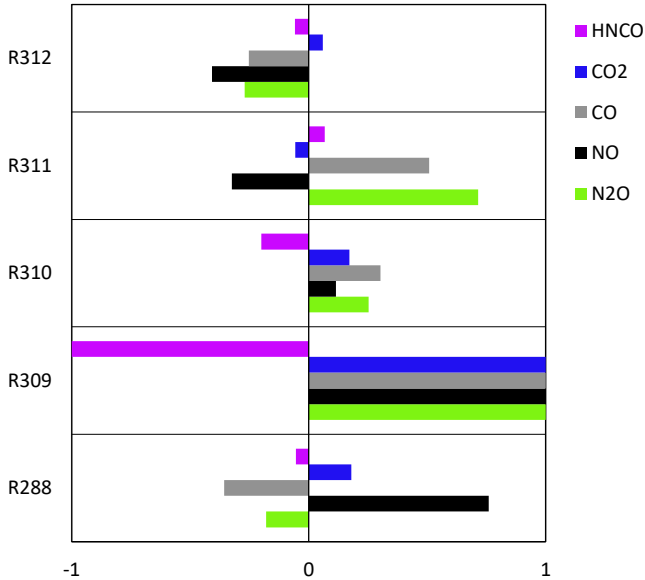
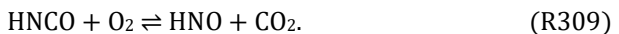


Abbildung 2.3: Relative Sensitivität von HNCO, NO₂, CO, NO und N₂O in einer Mischung aus 320 ppm HNCO, 5,6% O₂ und 0,5% H₂O im Stickstoff-Trägergas, bei 1380 K in atmosphärischem Druck, laut dem Konnov 0.6 Mechanismus. Die Sensitivitätswerte sind über einem Zeitraum von 0,087 s integriert.

Die direkte Oxidation von HNCO (R309) ist vor allem in Mischungen von Bedeutung, in denen radikalbildende Spezies, wie zum Beispiel CO abwesend sind. Mögliche Reaktionswege von HNCO+O₂ wurden von Glarborg et al. [80] verglichen und es konnte festgestellt werden, dass die Oxidation von Isocyanäure in Anwesenheit von Stickstoffmonoxid sowie auch ohne NO sehr sensitiv auf folgende Reaktion ist:



Die Arrhenius-parameter von R309 wurden von Glarborg et al. mit Experimenten von HNCO/O₂- und HNCO/NO/O₂-Mischungen im Temperaturbereich von 1000-1450 K validiert [80].

Die Arrhenius-Parameter der weiteren vier Reaktionen (R310-R313) aus dem Cyanid-Teilmechanismus wurden ebenso geändert. Durch die direkte Oxidation von HNCO (R309) bildet sich HNO in der Mischung, was zu NO weiterreagiert. Auch in Anwesenheit von Stickstoffoxiden ist die Bildung von HNO ein dominanter Reaktionsweg neben Reaktionspfad von HNCO zu NCO. Die Konzentrationen von HNCO, CO₂, CO, NO und N₂O sind deshalb auf die Reaktionen R310 und R311 besonders empfindlich. Die R310-Rückreaktion zeigt großen Einfluss auf der Radikalbildung bei der HNCO-Oxidation, da in dieser Mischung sonst wenig radikalbildende Reaktionen ablaufen. Währenddessen ist R311 eine Kettenabbruchreaktion, die erst bei hoher Temperatur von Bedeutung wird.

Auf die Reaktionen



zeigt das Ergebnis ebenfalls eine hohe Sensitivität. Mit den neuen Parametern sind die Reaktionen außer im Temperaturbereich unter einer Temperatur von 385 K langsamer als in G18. Bei niedriger Temperatur laufen die Reaktionen R312 und R313 zwar schnell ab, die Bildung von NCO ist aber sehr langsam, weil dafür OH- und O-Radikale benötigt werden, die sich bei niedriger Temperatur nur in ganz geringen Mengen bilden. Durch die Übernahme von Arrhenius-Parametern aus dem Konnov 0.6 Mechanismus wird NO erst bei höherer Temperatur durch R312 und R313 verbraucht, was auch mit den Experimenten von Caton [53] und Glarborg [80] besser übereinstimmt, siehe Abbildung 2.2.

Weitere drei Reaktionen des H/O/N-Systems (R292-R294) wurden integriert, um den Mechanismus der Radikalbildung zu verfeinern.

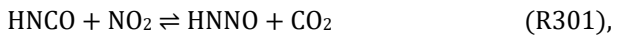
NCO ist das wichtigste Produkt der HNCO-Reaktionen. Wenn genügend O- und OH-Radikale in der Mischung vorhanden sind, reagiert über 80% des HNCO mit diesen Radikalen zu NCO (R257, R260). Aber selbst in der radikal-

armen HNCO/O₂-Mischung beträgt der Reaktionspfad zu NCO über 60% der HNCO-Reaktionen. Deswegen ist es wichtig, die Reaktionen von NCO möglichst genau abzubilden. Dementsprechend wurden die Reaktionen R302 und R303 auch in den neuen Mechanismus integriert. Von den drei konkurrierenden Reaktionen von NCO mit OH



ist die Reaktion R303, nach der Reaktion R282 die zweitwichtigste [74]. Bei Temperaturen über einer Temperatur von 1000 K bildet sich HCO über R303. Damit das entwickelte Modell auch den Verbrauch von HCO beschreibt, wurden bestimmte Reaktionen zusätzlich in den Mechanismus einbezogen (R295-R300; R304; R306-R308).

Da in den Experimenten auch die Rolle von NO₂ in der Mischung untersucht wird, wurde die Reaktion



und die Reaktion



noch hinzugefügt. Auf Reaktion R301 ist das HNCO/NO/CO-Reaktionssystem bei Anwesenheit von Stickstoffoxiden sensitiv [80].

In Abbildung 2.4 - Abbildung 2.6 ist der Gl18 Mechanismus (gestrichelte Linie) mit dem neu entwickelten Mechanismus (durchgezogene Linie) in vier unterschiedlichen Fällen verglichen. Messungen von Caton (Abbildung 2.4) und von Glarborg (Abbildung 2.5 oben) repräsentieren Gasmischungen, in denen Stickstoffmonoxid mithilfe von Isocyanensäure in Anwesenheit von Kohlenmonoxid umgesetzt wird. Bei Simulationen mit dem neuen Modell fängt die NO-

Reduktion mit HNCO in Anwesenheit von CO bei höheren Temperaturen an, die ebenfalls zu den Experimenten von Glarborg und Caton passen. Wenn das sich als Radikalquelle verhaltende Kohlenmonoxid nicht in der Mischung vorhanden ist, so laufen die HNCO-Reaktionen bei höherer Temperatur ab (Abbildung 2.5 unten). Auch in diesem Fall zeigt der neu entwickelte Mechanismus etwas bessere Anpassung als der Gl18-Mechanismus. Bei der Entwicklung war ein weiteres Ziel, dass der neue Mechanismus die NO_x -Reduktion auch richtig abbilden kann, wenn der Reduktionsmittel Ammoniak ist. Die Abbildung 2.6 beweist, dass der neu entwickelte Mechanismus ebenfalls schnelle SNCR-Systeme gut abbilden kann.

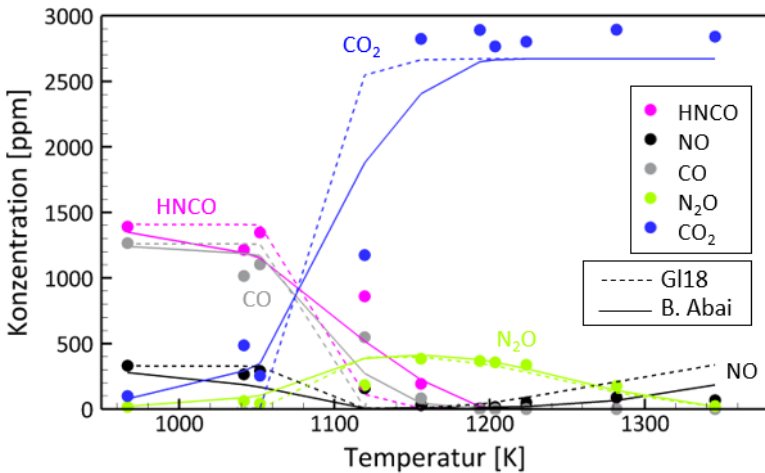


Abbildung 2.4: Experimente von Caton [53] simuliert mit Gl18 (gestrichelte Linie) und mit dem neu entwickelten Mechanismus (durchgezogene Linie). Die Anfangszusammensetzung: 330 ppm NO, 1410 ppm HNCO, 1260 ppm CO, 12,3% O_2 , 4,5% H_2O in N_2 . Die Messungen wurden bei atmosphärischem Druck durchgeführt, die Verweilzeit war 5,2 s bei 620 K.

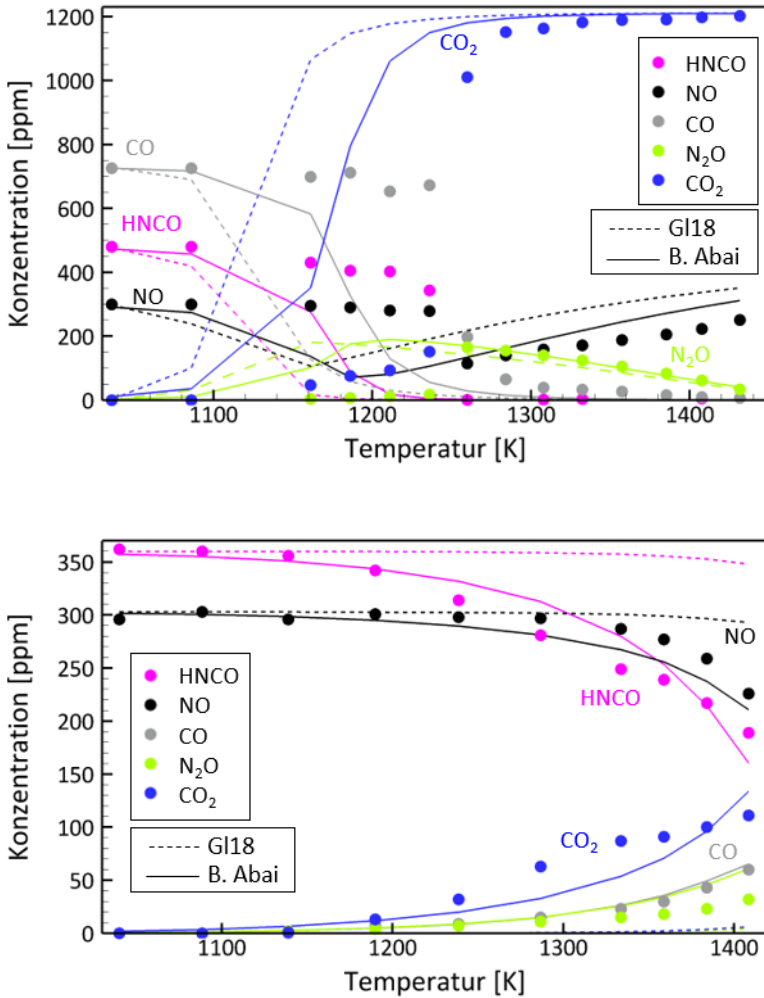


Abbildung 2.5: Experimente von Glarborg [80] simuliert mit G18 (gestrichelte Linie) und mit dem neu entwickelten Mechanismus (durchgezogene Linie). Die Messungen wurden bei atmosphärischem Druck durchgeführt, die Verweilzeit lag 0,1 s bei 1200 K. Anfangszusammensetzung:
 Oben: 300 ppm NO, 480 ppm H₂CO, 730 ppm CO, 5,5% O₂, 0,5% H₂O in N₂.
 Unten: 303 ppm NO, 360 ppm H₂CO, 5,5% O₂, 0,5% H₂O in N₂.

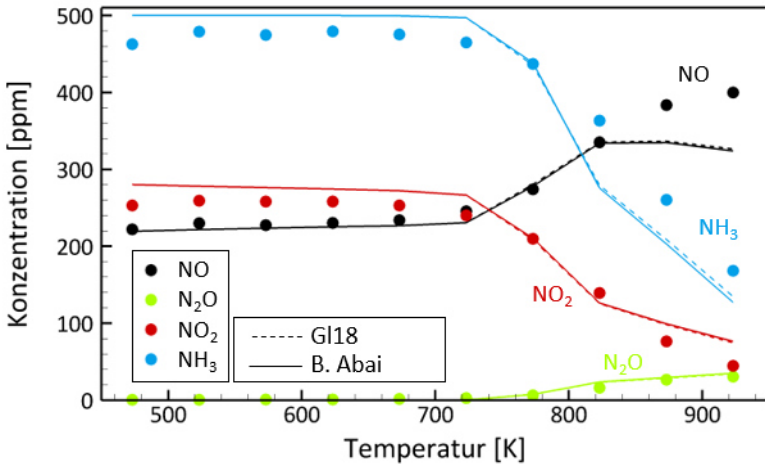


Abbildung 2.6: Schnelle SNCR Messungen [72] simuliert mit Gl18 (gestrichelte Linie) und mit dem entwickelten Mechanismus (durchgezogene Linie). Die Anfangszusammensetzung: 250 ppm NO, 250 ppm NO₂, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O in N₂. Die Messungen wurden bei 5 bar durchgeführt, die Verweilzeit war 72,1 s bei 873 K.

2.4 Thermo-chemische Zersetzung des Harnstoffs

Die in das SCR-System dosierte Harnstoff-Wasser-Lösung wird in heißem Abgas schnell aufgeheizt. Zunächst verdampft das Wasser aus der Lösung. Bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt fängt die thermo-chemische Zersetzung von Harnstoff an, die das für die Reduktion von Stickstoffoxiden benötigte Ammoniak bereitstellt. Im Zersetzungsprozess entstehen auch unerwünschte feste und flüssige Nebenprodukte. Ein kinetisches Modell der Harnstoffzersetzung hilft die Bildungsverfahren von den Nebenprodukten und von den Ablagerungen zu verstehen. Mit dieser Erkenntnis lassen sich Strategien entwickeln, die die Ablagerungsbildung in Harnstoff-SCR-Systemen verhindern. Solche kinetische Modelle stehen seit dem Mechanismus von Schaber et al. [88] zur Verfügung. Für die Simulation der thermo-chemischen Zersetzung des Harnstoffs wird der Tischer-Kuntz-Mechanismus verwendet

[49, 89]. Die Reaktionsschema des Tischer-Kuntz Mechanismus ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

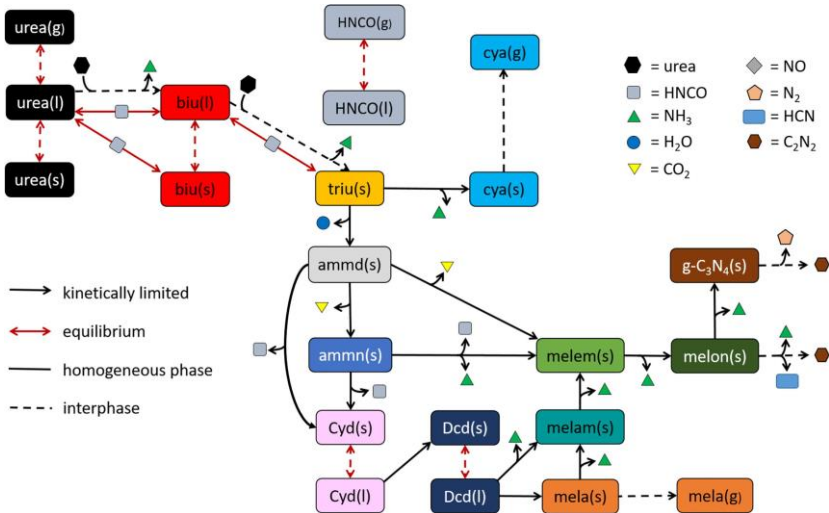
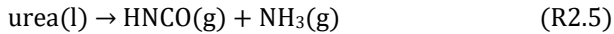


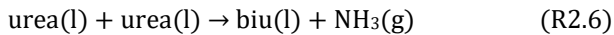
Abbildung 2.7: Die Reaktionsschema der Zersetzung von Harnstoff und seinen Folgeprodukten laut dem Tischer-Kuntz-Mechanismus. [49]©2021 Elsevier

Wenn eine Harnstoffprobe von Raumtemperatur auf über einer Temperatur von 400°C aufgeheizt wird, kann eine in vier großen Stufen ablaufende Zersetzung erfolgt werden. Die Harnstoff-Zersetzung ab 133°C bis etwa 190°C, die Biuret-Zersetzung zwischen 190°C und 250°C und danach die Sublimation von Cyanursäure bis 360°C sind drei, in den thermogravimetrischen Messungen gut abgrenzbare, mit signifikantem Massenverlust verbundene Zersetzungsstufen beobachtbare Prozesse. In der vierten Stufe über einer Temperatur von 360°C fängt eine langsame Zersetzung von temperaturstabilen Spezies wie Ammelid, Ammelin und Melamin an. Die Hochtemperaturspezies werden jedoch nur in seltenen Fällen untersucht.

Eine der größten Änderungen des Tischer-Kuntz-Modells im Vergleich mit dem vorherigen Modell von Brack et al. [20] und Bernhard et al [90] ist, dass die klassische Thermolysereaktion von Harnstoff (urea)



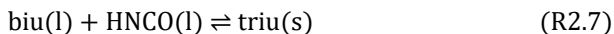
mit der, auch von Wang et al. [91] empfohlenen Harnstoff-Reaktion,

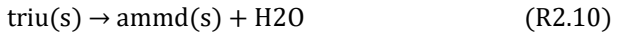
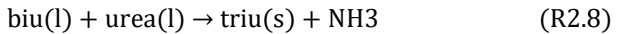


ersetzt wurde. Damit konnte eine bessere Übereinstimmung zu den thermogravimetrischen Messungen (TG) und zu den Ergebnissen der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) erreicht werden. (Die Summenformeln sowie die chemischen Strukturen von Verbindungen, die in Reaktionen nicht mit Summenformel hingewiesen werden, wird im Anhang, in Tabelle A.1. einen Überblick gegeben.)

Auch eine Zustandsänderung des Gemisches bei 190°C in die flüssige und dann bei 210°C wieder zurück in die feste Phase kann erklärt werden. Harnstoff und Biuret (biu) bilden ein Eutektikum, wodurch das gebildete Biuret flüssig wird, obwohl der Schmelzpunkt von Biuret erst bei 230°C liegt. Bei 210°C ist nicht mehr ausreichend Harnstoff in der Mischung vorhanden, wodurch Biuret wieder in die feste Phase übergeht. Dieser schaumige weiße Stoff wird von Brack Biuret-Matrix genannt; im Tischer-Kuntz-Mechanismus ist es festes Biuret in Abwesenheit von Harnstoff. Steigt die Temperatur weiter, schmilzt das Biuret bei 230°C wieder.

Parallel zur Bildung und Zersetzung von Biuret bildet sich in zwei Reaktionswegen (R2.7 und R2.8) Triuret (triu) als Übergangsspezies zwischen Biuret und Cyanursäure (cya) bzw. Biuret und Ammelid (ammd). Bei der Zersetzungsreaktion R2.9 entsteht Ammoniak, während bei der Zersetzungsreaktion R2.10 Wasser von Triuret abgespalten wird.

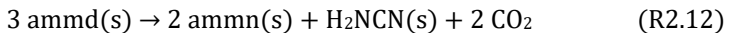
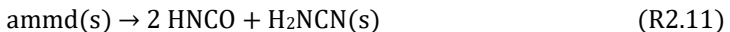




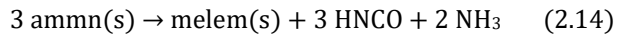
In der Literatur wurde lange diskutiert, in welchem Aggregatzustand die Zersetzung der Cyanursäure zu Isocyanensäure abläuft. Tischer et al. [89] zeigte mithilfe von DSC-Messungen, dass die Cyanursäure ab 260°C erst sublimiert und sich nur dann zur Isocyanensäure zersetzt.

Das Tischer-Kuntz-Modell beinhaltet Reaktionen, die in der homogenen Phase ablaufen, sowie Reaktionen an der Grenzflächen. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Grenzflächengröße wurde durch mit verschiedenen Tiegeelformen durchgeführten thermogravimetrischen Messungen untersucht und die Erkenntnisse ins Modell übernommen.

Im Gegensatz zu den bisherigen Modellen, die nur eine Sublimation von Ammelid voraussetzen, sind im Tischer-Kuntz-Modell die Hochtemperaturreaktionen ausgehend von Ammelid integriert. Feste Reaktionsprodukte der Ammelid-Zersetzung sind Ammelin (ammn), Cyanamid (H₂NCN) sowie Melem, die nach Abspaltung von Isocyanensäure beziehungsweise von Wasser und Kohlendioxid entstehen (R2.11-13).



Einen Reaktionsweg von Ammelid über Cyanamid und Dicyandiamid zu Melamin oder Melam wurde in Tischer-Kuntz-Modell eingeführt. Das Melamin sublimiert größtenteils über einer Temperatur von 250°C, und nur einen kleinen Teil reagiert nach Freisetzung von Ammoniak zu Melem. Melem kann auch durch direkte Reaktion von Ammelin entstehen (R2.14).



Das letzte feste Reaktionsprodukt in der Reaktionskette ist das Graphit-Kohlenstoff-Nitrid, das sich bei über einer Temperatur von 600°C zu Stickstoff und C₂N₂ zersetzt.

3 Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)

3.1 SNCR-Experimente

In diesem Kapitel wird das Equipment sowie die Durchführung der experimentellen Untersuchungen der Gasphasenreaktionen unter (pre-turbo) SCR-Bedingungen vorgestellt. Für Untersuchung der Gasphasenreaktionen ohne HNCO wurde ein so genannter Gegenstromreaktor verwendet. Die Experimente wurden von Dr. Tobias Günter und Dr. Deniz Zengel durchgeführt.

3.1.1 Anlagenaufbau des Gegenstromreaktors

Die Messungen ohne HNCO in der Gasmischung wurden in einem vertikalen Gegenstromreaktor durchgeführt. Die Anlage besteht aus drei Hauptteilen, aus der Vorheizstrecke, aus dem Gegenstromreaktor selbst und aus der Gasanalyse, die in Abbildung 3.1 dargestellt sind. Die schematische Skizze der Anlage und des Gegenstromreaktors sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

In der Vorheizstrecke werden die verschiedenen Gaskomponenten mithilfe von Massendurchflussreglern (MFC, engl.: *mass flow controller*) dosiert und noch vor dem Reaktor gemischt sowie vorgewärmt. Im Verdampfer (CEM, engl.: *controlled evaporation and mixing*) wird Wasser mit definiertem Volumenstrom in einem geringen Stickstoffstrom in die Gasphase überführt und diese Mischung wird in den Hauptgasstrom geleitet. Alle Leitungen in der Vorheizstrecke werden auf 448 K beheizt, um eine Wasserkondensation zu vermeiden. Der Gegenstromreaktor ist speziell für Experimente bei erhöhtem Druck ausgelegt. Der Reaktor ist aus Edelstahl gefertigt und mit einer Schicht aus flexiblem Silikon (SilcoTek) beschichtet, um Korrosion und Kontamination zu verhindern.



Abbildung 3.1: Aufbau der Anlage: die Vorheizstrecke (1) , der Gegenstromreaktor (2) und die Gasanalyse (3).

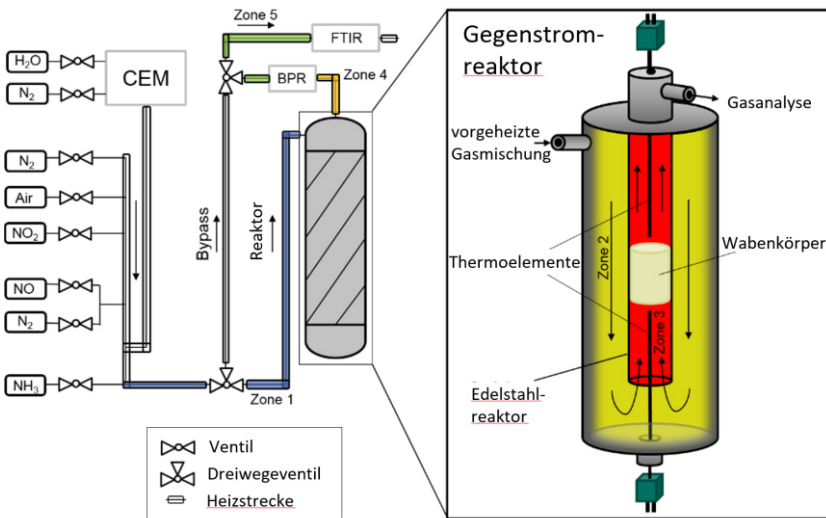


Abbildung 3.2: Schematische Abbildung der Anlage und des Gegenstromreaktors. [72]

Da die erste Simulationen der Anlage zeigten, dass ein erheblicher Anteil der NO-Oxidation in der Vorheizstecke abläuft, ist die Anlage so adaptiert worden, dass die NO-Dosierung direkt in die Reaktorzone (Zone 3) erfolgt (siehe Kapitel 3.3.2). Der Reaktor ist für Messungen mit Katalysator ausgelegt, deswegen gibt es die Möglichkeit, in der Reaktorzone einen ggf. beschichteten Wabenkörper zu platzieren. Die im Folgenden beschriebenen Experimente wurden jedoch ohne Wabenkörper durchgeführt. Der für die Messungen verwendete Druck ist durch den Druckregler (BPR, engl.: *back pressure regulator*) aufgebaut. Nach dem passieren des Druckreglers am Ende des Reaktors wird die Gaszusammensetzung mit einem MKS MultiGas 2030 FTIR-Spektrometer analysiert, das mit ZnSe-Fenstern ausgestattet ist.

3.1.2 Messbedingungen im Gegenstromreaktor

Vier unterschiedliche Gasgemische mit steigender Komponentenzahl wurden im Gegenstromreaktor untersucht. Die Messbedingungen wurden so gewählt, dass sie dem Betriebszustand im Abgasrohr eines Fahrzeuges nahe kommen. Die Experimente wurden im mittleren Temperaturbereich von 473 K bis 923 K, bei 1 bar, 3 bar und 5 bar Druck sowie einem Gesamtvolumenstrom bei standard Bedingungen von 12,66 L/min durchgeführt. In der Gasmischung wurden die Konzentrationen von Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Ammoniak variiert, während der Sauerstoff- und Wasseranteil in allen Fällen konstant bei 10% bzw. 5% lag. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet. Die Wahl der Zusammensetzung der untersuchten Gasmischungen erfolgte in Abstimmung von den Konzentrationen der Schadstoffe mit der Konzentration der Stickstoffoxide. Die Konzentration der Stickstoffoxide wurde als Summe der Konzentrationen von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid von 500 ppm festgelegt. Daraus folgt, dass die Anfangskonzentration von NO bei 500 ppm lag, wenn ausschließlich die NO-Oxidation untersucht wurde. Das stöchiometrische Verhältnis liegt bei den SNCR-Reaktionen bei 1:1, dadurch ist die Anfangskonzentration des Ammoniaks in den Gasmischungen ebenfalls 500 ppm, und der Wert wurde bei der Untersuchung der Ammoniak-Oxidation gleich behalten. In der schnellen nichtkatalytischen

Reduktion reagiert Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid mit Ammoniak im Verhältnis 1:1:2. Dementsprechend sind die Anfangskonzentrationen von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid je 250 ppm bei Untersuchung von schnellen SNCR-Reaktionen. Die Anfangszusammensetzungen der Gas Mischung sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Konzentrationen der einzelnen Spezies wurde, wie im Kapitel 3.1.1 beschrieben, am Ausgang des Reaktors gemessen („end of pipe“-Messung) und abhängig von Reaktortemperatur und Druck in Diagrammen erfasst.

Tabelle 3.1: Anfangszusammensetzung der Gasmischungen in Gegenstromreaktorexperimenten.

		NH ₃ [ppm]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]	O ₂ [%]	H ₂ O [%]	Inert- gas
GM1	NO-Oxidation	0	500	0	10	5	N ₂
GM2	NH ₃ -Oxidation	500	0	0	10	5	N ₂
GM3	SNCR ohne NO ₂	500	500	0	10	5	N ₂
GM4	SNCR mit NO ₂	500	250	250	10	5	N ₂

Die Gasmischung (GM) 1 und 2 wurden zur Untersuchung der Oxidation von Stickstoffmonoxid bzw. Ammoniak ausgewählt. In diesen Fällen wurde die Oxidation von den jeweiligen Speizes in Anwesenheit von Wasser untersucht. Bei den Gasmischung 3 und 4 wurde die selektive nichtkatalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak, ohne und mit Stickstoffdioxid im NO_x-Anteil, gemessen. Um mögliche Gasphasenreaktionen im Abgasrohr vor dem Katalysator im Falle einer Pre-Turbo-SCR-Anordnung zu entdecken, wurden die Gasmischungen auch bei 3 bar und bei 5 bar Druck gemessen.

3.2 Modellierung des Gegenstromreaktors

Dieses Kapitel erklärt das Modell des Gegenstromreaktors. Das erste Unterkapitel erfasst die verwendeten Annahmen und beschreibt deren Adaptation an die konkrete Geometrie. Die zwei weiteren Unterkapitel erklären, wie Verweilzeit und Temperaturprofil in der Anlage aufgenommen werden und wie die Ergebnisse in das Modell eingebaut sind.

3.2.1 Physikalisches Modell

Der Gegenstromreaktor besteht aus zwei koaxial montierten Rohren, welche mit jeweils einem zylindrischen Ein- und Auslassrohr ergänzt wurden. Dadurch kann die Anlage als Strömungsrohr in Reihenschaltung betrachtet werden.

Das Modell des idealen Strömungsrohres (engl.: *plug flow reactor*) beschreibt den chemischen Reaktor als Rohrreaktor, in dem in radialer Richtung der Gradient der Geschwindigkeit, der Spezieskonzentration und der Temperatur Null ist und in dem die Diffusionsprozesse in axialer Richtung vernachlässigt werden. Die strömende Gasmischung im Reaktor wird als ideales Gas betrachtet. Unter den genannten Annahmen sind die folgenden Bilanzgleichungen für Gasphasenreaktionen ohne Oberflächenreaktionen, mit definiertem Temperaturprofil entlang des Reaktors gültig.

Die allgemeine Kontinuitätsgleichung (3.1), in der ρ für die Dichte und v für die Geschwindigkeit der Gasmischung, A für die Querschnittsfläche des Rohres und z für dessen Längskoordinate steht.

$$\frac{d\rho v A}{dz} = 0. \quad (3.1)$$

Die Stoffbilanzgleichung in dem idealen Strömungsrohr von Spezies i (3.2), in der die Symbole ρ , v , Y für Dichte, Gasgeschwindigkeit, Stoffmengeanteil sowie M und $\dot{\omega}$ für molare Masse und molare Bildungsgeschwindigkeit stehen.

$$\rho v \frac{dY_i}{dz} = M_i \dot{\omega}_i \quad (3.2)$$

Die allgemeine Gasgleichung als Zustandsgleichung (3.3), in dem R die universelle Gaskonstante ist.

$$pM = \rho RT \quad (3.3)$$

Die Konzentration der reagierenden Spezies im idealen Strömungsrohr ändert sich entlang des Rohres, ist aber bei gegebener Ortskoordinate konstant. Dagegen ist die Gasmischung in einem idealen Rührkessel (engl.: *batch reactor*) perfekt gemischt. Die Konzentration der reagierenden Spezies im Reaktor ist zeitabhängig; wegen der Annahme der perfekten Mischung ist die Konzentration der reagierenden Spezies jedoch unabhängig vom Ort. Durch das analoge Reaktorverhalten in den oben genannten idealen Reaktoren ist die Umrechnung von zeitabhängiger Konzentration im Rührkesselreaktor in eine ortsabhängige Konzentration im Strömungsrohr – und umgekehrt – möglich.

Die Verweilzeit t im idealen Rührkessel entspricht der Verweilzeit der Gasmischung von Reaktoreingang bis Ortskoordinate x im idealen Strömungsrohr, die sich mit Gleichung 3.4 berechnen lässt. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist die Gasgeschwindigkeit entlang des Strömungsrohres konstant, wodurch die Konzentration von Spezies A in einem idealen Strömungsrohr bei konstanter Temperatur und konstantem Druck mit Gleichung 3.5 zu einer zeitabhängigen Konzentration umgerechnet werden kann.

$$t(x) = \int_0^x \frac{1}{v} d\tilde{x} \quad (3.4)$$

$$c_A(t)_{batch} = c_A\left(\frac{x}{v}\right)_{plug} \quad (3.5)$$

Der Gegenstromreaktor wurde als Strömungsrohr modelliert; wegen der größeren numerischen Stabilität von DETCHEM^{BATCH}, wurden die Experimente im Gegenstromreaktor jedoch mit dem Rührkesselreaktormodell simuliert. Die resultierenden Temperatur-, Druck- sowie die Konzentrationsprofile wurden dann in ortsabhängige Profile konvertiert.

Der Aufbau des Gegenstromreaktors wurde in Kapitel 3.1.1 detailliert beschrieben. Das Modell des Reaktors besteht aus fünf Zonen. Die Nummerierung ist in der schematischen Darstellung in Abbildung 3.2 gezeigt. Die Zonen sind mit unterschiedlichen Geometrien entsprechend der realen Geometrie definiert. Der Druck wurde bis Zone 4 als konstant entsprechend des eingestellten Druckwerts definiert. Nach dem Druckregler zwischen Zone 4 und 5 beträgt der Druck 1 bar in der Anlage, somit ist der Druck in Zone 5 immer 1 bar. Die Bestimmung der Verweilzeit und des Temperaturprofils in der Anlage wird in den folgenden Kapiteln erklärt. Die Maße der einzelnen Zonen sowie die geltenden Temperatur- und Druckwerte in den jeweiligen Zonen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die im Modell definierten Temperatur- und Druckprofile der Anlage bei 5 bar eingestelltem Druck und 923 K Nenn-temperatur sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.2: Modell des Gegenstromreaktors: Geometrie der einzelnen Zonen sowie Temperatur und Druck in den Zonen.

Zone	1	2	3	4	5
Länge, mm	5768	700	680	1400	4294
Durchmesser, mm	10	30/41*	26	8	8
Temperatur, K	448	Linear**	T-Profil**	Linear**	448
Druck, bar	1-5	1-5	1-5	1-5	1

* Innen- und Außendurchmesser des Ringquerschnittes.

** Im Reaktormodell verwendetes Temperaturprofil – s. Kapitel 3.2.3.

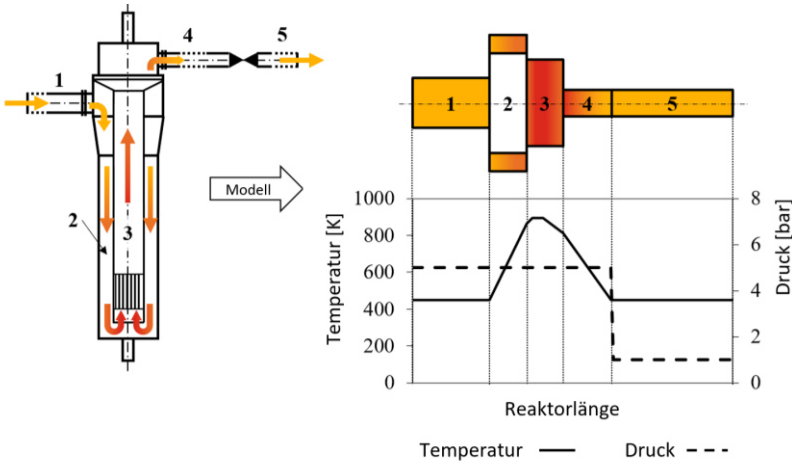


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Gegenstromreaktors und des Strömungsrohrmodells mit Nummerierung der Zonen sowie die im Modell definierten Temperatur- und Druckprofile der Anlage. [72]

3.2.2 Verweilzeit im Gegenstromreaktor

Die Verweilzeit in einem chemischen Reaktor beschreibt die Aufenthaltsdauer der Teilchen im Reaktor, welche vom Volumenstrom und von der Geometrie des Reaktors abhängt. In einem idealen Strömungsreaktor wird die Strömungsgeschwindigkeit entlang des Kanals als konstant angenommen; dementsprechend verweilen alle Volumenelemente gleich lange im Reaktor. In realen Fällen ist jedoch die Strömung in Wandnähe langsamer als in der Mitte des Kanals, was zu einer längeren Verweilzeit für Volumenelemente an der Wand führt. In turbulenten Strömungen ist die Grenzschicht an der Wand dünner als in laminaren Strömungen, aber die Geschwindigkeit der Volumenelemente fluktuiert um den Mittelwert aufgrund von Wirbeln in der Strömung. In realen Reaktoren gibt es deswegen eine Geschwindigkeitsverteilung innerhalb des Reaktors, weshalb sich eine Verweilzeitverteilung ergibt.

Die hydrodynamische Verweilzeit τ ist als das Verhältnis von Reaktorvolumen V_R zu Volumenstrom \dot{V} der strömenden Gasmischung definiert:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (3.6)$$

Die hydrodynamische Verweilzeit τ_{hydr} im Gegenstromreaktor ist die Summe der Verweilzeiten τ_i der einzelnen Zonen (i), siehe Gleichung 3.7. Die Verweilzeit in Zonen mit konstanter Temperatur (Zone 1 und 5) kann mit Formel 3.8 berechnet werden. In der Formel steht A_i beziehungsweise x_i für den Querschnitt beziehungsweise die Länge der Zone, dessen Produkt die Volume der Zone ergibt. In dem Nenner wird die Anfangsvolumenstrom V_0 mit den in der Zone gültigen Werten von Druck (p) und Temperatur (T) korrigiert, um den Volumstrom der Zone zu bekommen. In Zonen mit linearem Temperaturprofil soll die Volumenstromänderung aufgrund der Temperaturänderung ebenfalls berücksichtigt werden. Die Verweilzeit in Zonen mit linearem Temperaturprofil wurde mit Formel 3.9 berechnet, in der die Ortsabhängigkeit der Temperatur mit $T_i(x) = ax + b$ ausgedrückt ist.

$$\tau_{hydr} = \sum_{i=1}^n \tau_i \quad (3.7)$$

$$\tau_i(x_i) = \frac{A_i x_i}{\dot{V}_0 \frac{p_0 T_n}{p_n T_0}} \quad (3.8)$$

$$\tau_i(x_i) = \int_0^{x_i} \frac{1}{\frac{\dot{V}_0 p_0 T_i(\tilde{x})}{p_i T_0 A}} d\tilde{x} = \frac{p_i T_0 A_i}{\dot{V}_0 p_0} \int_0^{x_i} \frac{1}{a\tilde{x}+b} d\tilde{x} = \frac{p_i T_0 A_i}{\dot{V}_0 p_0 a} \left(\ln \frac{ax_i}{b} + 1 \right) \quad (3.9)$$

Die hydrodynamische Verweilzeit von Reaktoreingang bis x in der n -ten Zone kann mit der Formel 3.10 berechnet werden.

$$\tau_{hydr,n}(x) = \sum_{i=1}^{n-1} \tau_i + \tau_n(x) \quad (3.10)$$

In realen Reaktoren verweilen die strömenden Teilchen unterschiedlich lange im Reaktor. Die Verweilzeit in einem realen Reaktor kann experimentell durch Verweilzeitmessungen bestimmt werden, in denen eine Markierungssubstanz (Tracer) in die Gasströmung dosiert wird. Voraussetzung des Tracers ist,

dass er die Transporteigenschaften des strömenden Mediums, wie Dichte oder Viskosität, unverändert lässt sowie chemisch inert ist. Der Tracer soll zusätzlich auch in kleiner Konzentration gut detektierbar sein. Die Dosierung erfolgt meistens durch eine Impulsfunktion oder eine Sprungfunktion am Reaktoreingang und das Antwortsignal wird am Reaktorausgang gemessen. Aus dem Antwortsignal wird die mittlere Verweilzeit des Reaktors \bar{t} erhalten, wenn die Verweilzeit mit der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ gewichtet und über die Zeit integriert wird – siehe Formel 3.13.

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad (3.11)$$

Die Verweilzeitdichtefunktion gibt den Anteil der Gesamtmenge der gleichzeitig in $t=0$ einströmenden Teilchen an, der nach der Zeit t den Reaktor verlässt.

$$E(t) = \frac{\dot{n}_{aus}}{\dot{n}_0} = \frac{\dot{V}c(t)}{\int_0^{\infty} \dot{V}c(t) dt} \quad (3.12)$$

$E(t)$ ist eine normierte Größe, denn nach unendlich langer Zeit ist es ein sicheres Ereignis, dass das einströmende Teilchen den Reaktor verlässt. Daher gilt:

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1. \quad (3.13)$$

Zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit des Gegenstromreaktors wurden Verweilzeitmessungen bei Drücken von 1 bar bis 5 bar, bei einer Reaktortemperatur von 473 K, 673 K und 873 K sowie bei zwei unterschiedlichen Volumenströmen (12,66 L/min und 25,33 L/min) durchgeführt. Als Tracer wurde Stickstoffmonoxid verwendet, der als Impuls in eine Trägergasströmung aus Stickstoff dosiert wurde. Das Antwortsignal der Impulsfunktion (C-Kurve) wurde mit einem FTIR bis 600 s detektiert.

In Abbildung 3.4 ist ein Beispiel für das normierte Antwortsignal bei 873 K und bei 1 bar dargestellt. Auf dem Diagramm sind auch die berechnete hydrodynamische und mittlere Verweilzeitwerte markiert. Die Experimente bewiesen, dass bei konstantem Massenstrom der erhöhte Druck zur Verlängerung

der Verweilzeit führt, während eine Temperaturerhöhung die Kürzung der Verweilzeit verursacht. Die Messungen bei 25,33 L/min Volumenstrom zeigen die gleichen Trends, wie Messungen bei 12,66 L/min. Die gemessenen Verweilzeiten sind im Einklang mit den berechneten Werten bei höherem Volumenstrom kürzer. Die hydrodynamischen Verweilzeiten sind bei 1 bar und 3 bar länger als die zu den Extremstellen gehörenden Zeitdauern der C-Kurven. Die Messreihe mit höherem Volumenstrom war mit einer Messungenauigkeit bei der Bestimmung des Wertes zum Zeitpunkt Null verbunden. Diese Ungenauigkeit kann die Abweichung zwischen den Extremwerten und den hydraulischen Verweilzeitwerten bedingen.

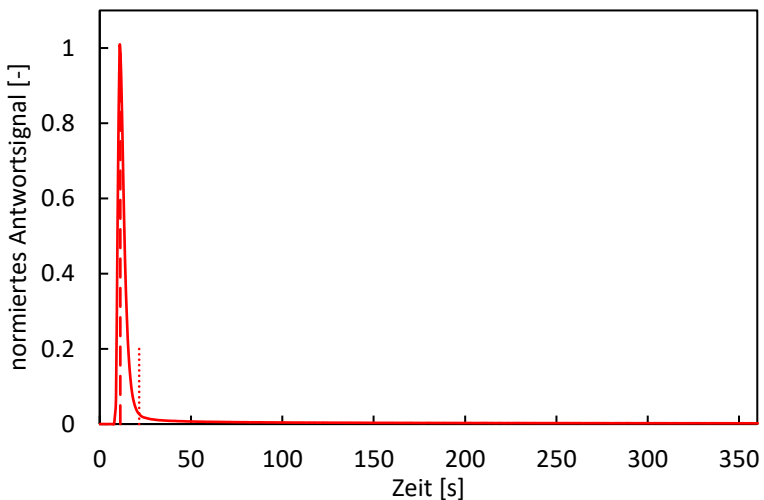


Abbildung 3.4: Verweilzeitmessung und deren Auswertung: normiertes Antwortsignal auf der Impulsfunktion (durchgezogene Linie), die hydrodynamische Verweilzeit (gestrichelte Linie) und die mittlere Verweilzeit (gepunktete Linie) bei 1bar, bei 873 K Reaktortemperatur und 12,66 L/min Volumenstrom. Als Tracer wurde Stickstoffmonoxid in Stickstoff Trägergas verwendet. Das Antwortsignal wurde bis 600 s aufgenommen.

In Abbildung 3.5 werden die berechneten hydrodynamischen Verweilzeiten mit den Maximumstellen der Antwortsignale verglichen (oben) und die im Modell verwendeten Verweilzeiten und die aus dem Antwortsignal berechneten, mittleren Verweilzeiten dargestellt (unten). Die mehrfache Änderung der Strömungsrichtung in der Anlage zwischen den einzelnen Zonen verursacht auch in der eigentlich laminaren Strömung ($Re < 1628$) Wirbel. Dies führt zu einer Erhöhung der mittleren Verweilzeit. Im Modell des Gegenstromreaktors wurde deswegen die um den Faktor drei verlängerte hydrodynamische Verweilzeit verwendet. Die abgebildeten Verweilzeiten wurden von dem bei 12,66 L/min Volumenstrom gemessenen Antwortsignal bestimmt. Die Extremstellen der C-Kurven fallen mit den berechneten hydrodynamischen Verweilzeiten gut zusammen. Bei der Berechnung der mittleren Verweilzeiten ist die Streuung größer (Abbildung 3.5 unten, leere Symbole), welches auf die zu kleinen Anfangsimpulse in der Verweilzeitmessung zurückzuführen ist. Die in den Simulationen verwendeten, dreifachen hydrodynamischen Verweilzeiten treffen deswegen weniger genau die Werte der berechneten, mittleren Verweilzeiten. Dennoch liegen diese bei höheren Drücken und Temperaturen zwischen den gemessenen Werten. Bei 473 K und 673 K sowie bei 1 bar Druck wird die Verweilzeit in der Simulation leicht überschätzt.

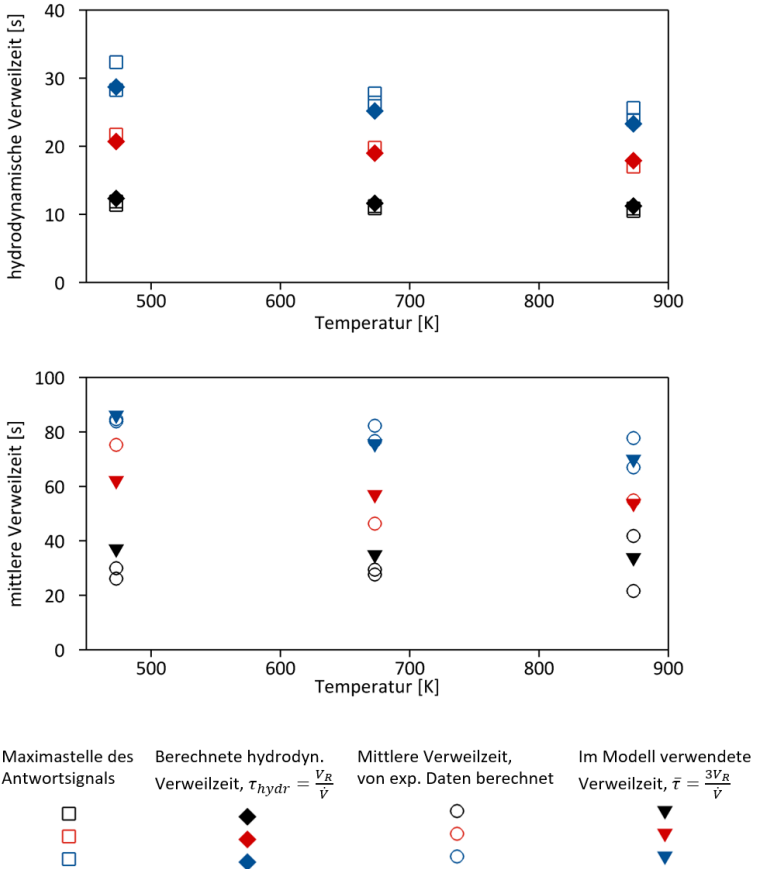


Abbildung 3.5: Oben: Maximastellen der Antwortsignale aus Verweilzeitmessungen (leere Symbole) und die berechneten hydrodynamischen Verweilzeiten (gefüllte Symbole). Unten: Anhand der experimentellen Daten berechneten, mittleren Verweilzeiten (leere Symbole) sowie im Modell des Gegenstromreaktors verwendeten Verweilzeiten (gefüllte Symbole) bei 1 bar, 3 bar, 5 bar, bei 473 K, 673 K und 873 K. Der Volumenstrom beträgt in allen Fällen 12,66 L/min. [72]

3.2.3 Temperaturprofil im Gegenstromreaktor

Um die chemischen Vorgänge im Reaktor möglichst realitätsnah abbilden zu können, ist die Kenntnis des detaillierten Temperaturprofils entlang des Reaktors nötig. Eine Temperaturmessung war ausschließlich in der Reaktorzone durchführbar. In der Zuleitung der Gasmischung (Zone 1) und in der Leitung vom Reaktor bis zur Gasanalyse (Zone 5) wurde die eingestellte Temperatur von 448 K als konstanter Wert entlang der gesamten Leitung angenommen. In Zone 2 wurde ein linearer Temperaturverlauf von 448 K bis zur Eingangstemperatur von Zone 3 vorausgesetzt. Analog dazu wird in Zone 4 ein lineares Temperaturprofil zwischen der Ausgangstemperatur der Reaktorzone und der Temperatur von Zone 5 definiert. Die definierte Temperatur- und Druckprofile sowie die Geometrie den einzelnen Zonen sind in Abbildung 3.3 und in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Das Temperaturprofil in der Reaktorzone (Zone 3) wurde bei mehreren Nenn-temperaturen von 473 K bis 923 K und bei Drücken von 1 bis 5 bar gemessen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Druck keinen Einfluss auf das Temperaturprofil hat. Bei höherem Volumenstrom war die gemessene Höchsttemperatur bei 923 K Nenn-temperatur kleiner. Dieser Effekt konnte bei den niedrigeren Nenn-temperaturen nicht beobachtet werden. Da die Experimente zur Untersuchung der Gasphasenreaktionen alle mit 12,66 L/min Volumenstrom durchgeführt wurden, wurde der Effekt des Volumenstromes nicht detailliert untersucht. Auf der Abbildung 3.6 sind drei, bei unterschiedlichen Nenn-temperaturen gemessene Temperaturprofile dargestellt.

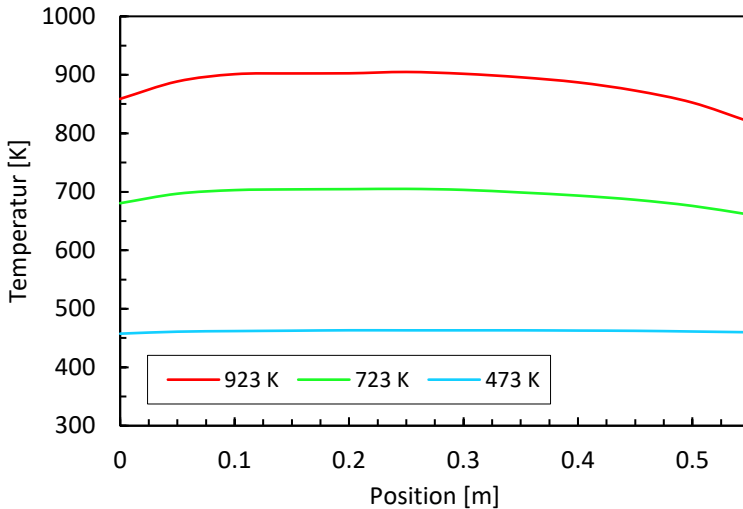


Abbildung 3.6: In der Reaktorzone (Zone 3) gemessene Temperaturprofile bei 12,66 L/min Volumenstrom und 1 bar Druck bei unterschiedlichen Nenntemperaturen.

Das Temperaturprofil wurde mit einem trapezförmigen Profil modelliert. Die Temperatur zwischen 0,1 m und 0,3 m in der Reaktorzone war in allen gemessenen Fällen nahezu konstant und wurde als Plateau im Profil angenommen. Der Anstieg und der Abfall der Temperatur am Ein- und Ausgang von Zone 3 wurde zu einer linearen Funktion vereinfacht. Das Temperaturprofil wurde in der Anlage ortsabhängig gemessen, jedoch wurde es in der Simulation zeitabhängig definiert. Durch den nichtlinearen Zusammenhang zwischen Position und Verweilzeit ergibt sich ein minimaler Unterschied zwischen dem linearen Profil (3.14) und dem orts aufgelösten Profil (3.15), siehe Abbildung 3.7. Der relative Fehler dieser Abweichung bleibt unter 0,4%.

$$T(\tau) = e\tau + f \quad (3.14)$$

$$T(x) = \frac{f}{2} + \sqrt{\frac{f^2}{4} + \frac{xT_0A}{\dot{V}_0 \frac{p_0}{p}}} \quad (3.15)$$

Die gute Übereinstimmung der berechneten, hydrodynamischen Verweilzeiten mit den Maximumstellen der C-Kurven der Verweilzeitmessung bestätigt die Verwendung der berechneten Temperaturprofile.

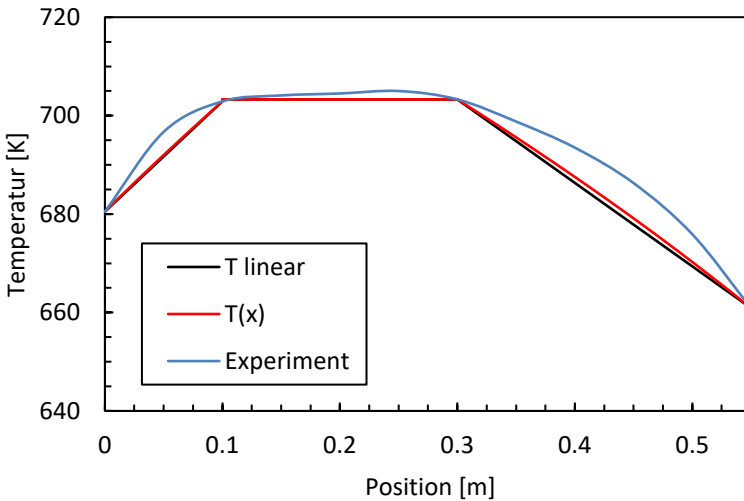


Abbildung 3.7: Gemessenes (blau), ortsaufgelöstes (rot) und lineares (schwarz) Temperaturprofil entlang der Reaktorzone bei 723 K eingestellter Temperatur. Die Abweichung zwischen roter und schwarzer Kurve leitet sich von dem nichtlinearen Zusammenhang zwischen Position und Verweilzeit ab.

3.3 Messungen und Simulation

Dieses Kapitel umfasst die Ergebnisse der Studie der Gasphasenreaktionen von unterschiedlichen Gasmischungen. Als erstes werden die ablaufenden Niedertemperaturreaktionen erörtert, die vor der Reaktorzone in dem für die Experimente verwendeten Gegenstromreaktor ablaufen. Danach werden die Messergebnisse sowie die numerischen Simulationen von den in Tabelle 3.1 aufgelisteten Gasmischungen in jeweils einem Unterkapitel vorgestellt und ausführlich erklärt. Dies sind die Oxidation von Stickstoffmonoxid (Kapitel 3.3.2), die Oxidation von Ammoniak (Kapitel 3.3.3) und die selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR) von Ammoniak ohne und mit Stickstoffdioxid in der Anfangszusammensetzung der Gasmischung (Kapitel 3.3.4). Bei den Ammoniak-SNCR-Reaktionen lag der Fokus auf dem Einfluss der Anwesenheit von Stickstoffdioxid sowie auf dem Effekt des erhöhten Drucks auf den NO_x -Umsatz als auch auf den Reaktionsfluss.

3.3.1 Reaktionen vor der Reaktorzone

Im Gegenstromreaktor strömt die Gasmischung von der Dosierstelle bis zur Reaktorzone durch einen Zufluss, der auf 448 K temperiert ist – siehe Anlagenaufbau in Kapitel 3.1.1. Die niedrige Temperatur und die lange Verweilzeit im Zufluss (die mittlere Verweilzeit bis zu der Reaktorzone beträgt bei 1 bar etwa 8 s) führt zu einem nicht vernachlässigbaren Umsatz durch Niedertemperaturreaktionen bereits vor der Reaktorzone. Dadurch gelangt eine veränderte Gasmischung in die Reaktorzone, die zu falschen Messergebnissen führen kann. Mit Simulationen der Anlage wurde gezeigt, dass bis zu 15% der Gesamtmenge des dosierten Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid oxidiert, wenn es in der Anfangszusammensetzung kein NO_2 gibt (GM1 und GM3). Die Messungen mit der GM4-Gasmischung sind von diesem Effekt weniger betroffen. Durch die Zugabe von NO_2 zum Feedgas nähert sich das $\text{NO}:\text{NO}_2$ -Konzentrationsverhältnis in der Gasmischung bereits dem thermodynamischen Gleichgewicht bei niedrigeren Temperaturen an. Die daraus resultierende

geringere Antriebskraft führt zu einer geringeren NO-Oxidation (nur etwa 7% des dosierten Stickstoffmonoxids). Die GM2-Mischung reagiert erst bei hoher Temperatur und bleibt deswegen von diesem störenden Effekt unberührt.

Um vorzeitige Reaktionen zu minimieren, wurde ein Umbau in der Anlage durchgeführt, in dem die Dosierstelle von Stickstoffmonoxid unmittelbar vor die Reaktorzone verlegt wurde. Mit Messungen nach dem Umbau wurde bestätigt, dass die störende NO-Oxidation im Zufluss beseitigt ist, siehe Abbildung 3.8. Die neue Konstruktion wurde für Messungen mit Stickstoffmonoxid im Weiteren verwendet.

Anhand der oben gezeigten Effekte soll bei Experimenten, die einen anderen Schwerpunkt als Gasphasenreaktionen haben, z. B. katalytische Prozesse, sichergestellt werden, dass vorzeitige Oxidationsreaktionen in Niedertemperaturzonen vor dem Reaktor keinen unerwünschten Einfluss ausüben können. Andernfalls kann sich wie bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit die Zusammensetzung der untersuchten Gasmischung in den Niedertemperaturzonen des Reaktors (z. B. in einem langen Einlassrohr) ändern und die Ergebnisse verfälschen.

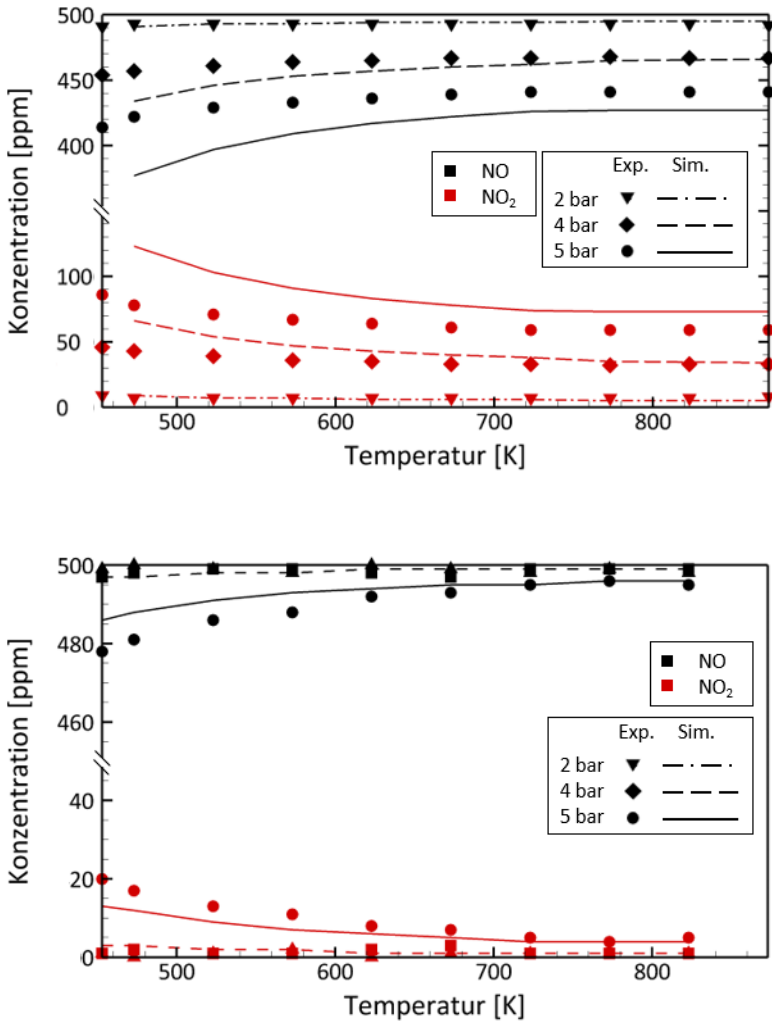


Abbildung 3.8: NO-Oxidation vor dem Umbau (oben), adaptiert von [21] und nach dem Umbau der Anlage (unten). Experiment und Simulation zeigen die störende Wirkung des Zuflusses. Niedertemperaturreaktionen konnten in der alten Konstruktion vor der Reaktorzone ablaufen. Die NO-Dosierung direkt vor der Reaktorzone (neue Konstruktion) stellt sicher, dass die gewünschte Gasmischung in die Reaktorzone eintritt.

3.3.2 Oxidation des Stickstoffmonoxids

Die NO-NO₂-Oxidation-Reduktion ist ein klassisches Gleichgewichtsexperiment. Durch die unterschiedliche Farbe von NO und NO₂ kann die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts sehr anschaulich gezeigt werden. In Abbildung 3.9 sind NO-NO₂-Gleichgewichtskurven abhängig von Temperatur und Druck dargestellt. Unter einer Temperatur von 450 K befindet sich im Gleichgewicht nur NO₂ in der Gasmischung. Ab 450 K nimmt der Anteil von NO mit steigender Temperatur streng monoton zu. Wird der Druck erhöht, verschiebt sich die Kurve zu höherer Temperatur. Die richtige Modellierung der NO-NO₂-Reaktion ist essentiell für ein gutes SNCR-Modell. Die Bildung von NO₂ ermöglicht andere Reaktionswege, und führt bei einigen Fällen zur NO-Bildung statt NO-Reduktion [72]. Dieses Phänomen wird in Kapitel 3.3.4 ausführlich erklärt.

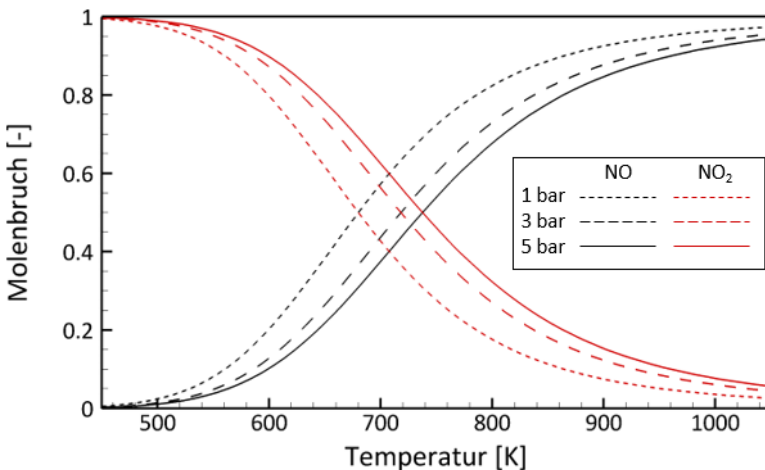


Abbildung 3.9: NO-NO₂-Gleichgewicht abhängig von Temperatur und Druck.

Die NO-Oxidationsexperimente wurden in Anwesenheit von Wasser, mit einer Anfangszusammensetzung von 500 ppm NO, 10% O₂, 5% H₂O in Stickstoff, bei 2, 4 und 5 bar durchgeführt. Die weiteren Messbedingungen sind in Kapitel 3.1.2 detailliert aufgeführt. Angesichts des NO-NO₂-Gleichgewichts ist ein mit zunehmender Temperatur sinkender NO-Umsatz zu erwarten. Die gemessenen NO-Konzentrationsprofile, abhängig von Reaktortemperatur und Druck, sind in Abbildung 3.10 zusammengefasst. Wie im vorigen Kapitel deutlich gemacht wurde, läuft die NO-Oxidation auch im Zufluss des Reaktors ab. Dass NO mit Sauerstoff hauptsächlich im Zufluss reagiert, zeigt sich dadurch, dass sich der NO-Umsatz bei mehr als 700 K Reaktortemperatur nicht mehr ändert. Es kann daher angenommen werden, dass die Oxidation ab dieser Temperatur ausschließlich vor der Reaktorzone abläuft.

Neben der Temperatur hat auch der Druck einen großen Einfluss auf den Umsatz, vor allem wegen der verlängerten Verweilzeit. Während der NO-Umsatz bei 2 bar unter 2% bleibt, liegt dieser Wert bei 5 bar abhängig von der Temperatur zwischen 12% und 17%.

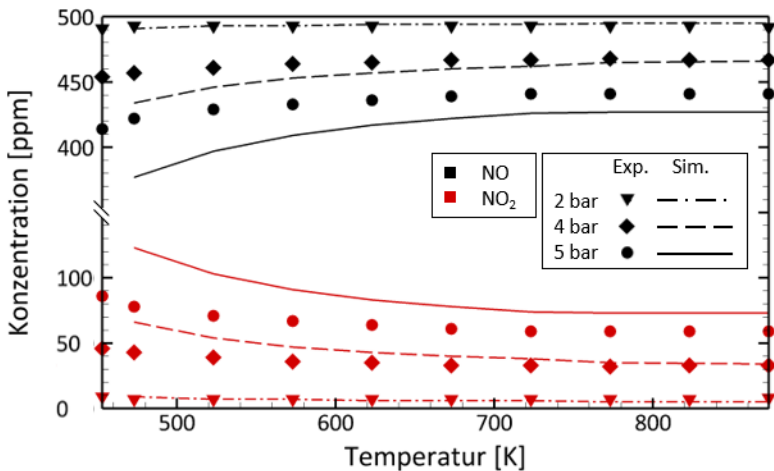


Abbildung 3.10: NO-Oxidation bei 2, 4 und 5 bar Druck – Simulation und Experiment.

3.3.3 Oxidation des Ammoniaks

Die Oxidation des Ammoniaks in Anwesenheit von Wasser wurde im Rahmen dieser Arbeit im mittleren Temperaturbereich bei atmosphärischem und erhöhtem Druck im Gegenstromreaktor untersucht. Die Anfangszusammensetzung der Gasmischung besteht aus 500 ppm Ammoniak, 10% Sauerstoff und 5% Wasser. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet. Die weiteren Messbedingungen sind in Kapitel 3.1.2 detailliert aufgeführt. Da in Abwesenheit von Stickstoffoxiden der Oxidationsprozess durch die schnellen NH_2+NO - und NH_2+NO_2 -Reaktionen nicht gefördert werden kann [57], wurde im untersuchten Temperatur- und Druckbereich kein nennenswerter Ammoniak-Verbrauch durch Oxidation erwartet. Der gemessene NH_3 -Umsatz betrug im Einklang damit nur 1,1%, 2,8% beziehungsweise 4,1% bei 1, 3 beziehungsweise 5 bar – siehe Abbildung 3.11.

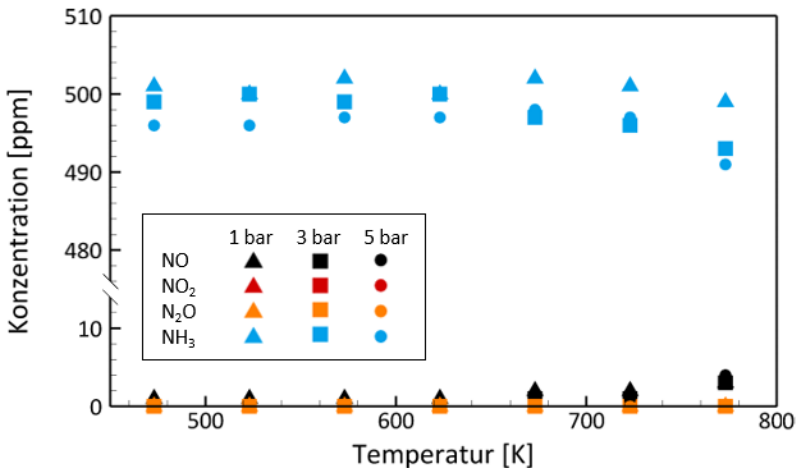


Abbildung 3.11: Gemessene Konzentration von ausgewählten Spezies bei NH_3 -Oxidation bei mittlerer Temperatur (473–823 K) und bei atmosphärischem sowie erhöhtem Druck (1, 3 und 5 bar). Anfangszusammensetzung der Gasmischung (GM2): 500 ppm NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O in N_2 .

Die Experimente wurden zum Vergleich von NH_3 -Oxidation auch simuliert. Der NH_3 -Umsatz wurde vom Gl18-Modell bei allen drei Drücken im gesamten Temperaturbereich stark unterschätzt. Nicht nur dieses Modell, sondern alle in Kapitel 2.2 beschriebenen und getesteten Modelle sagen ausnahmslos einen wesentlich geringeren NH_3 -Umsatz in dem untersuchten Temperaturbereich voraus. Um die Modelle mit den Experimenten zu vergleichen, wurde eine Anfangstemperatur der NH_3 -Oxidation definiert. Diese ist die niedrigste Reaktortemperatur, bei der der berechnete NH_3 -Umsatz 1% beträgt. Der Vergleich der gemessenen und berechneten Anfangstemperaturen der Ammoniak-Oxidation sind in Abbildung 3.12 abhängig vom Druck dargestellt. Die von den gemessenen Werten bestimmten Anfangstemperaturen wurden bei der Simulation am besten vom Konnov-Warnatz- und dem Gl18-Mechanismus angenähert, jedoch liegt immer noch etwa 50 K Unterschied zwischen den gemessenen und den simulierten Werten. Da die Ammoniak-Oxidation im untersuchten Temperaturbereich in Anwesenheit von Stickstoffoxiden viel langsamer ist, als die NO_x -Reaktionen, ist die ungenaue Modellierung der Ammoniak-Oxidation aus Sicht der Simulation der SNCR-Systeme unwichtig.

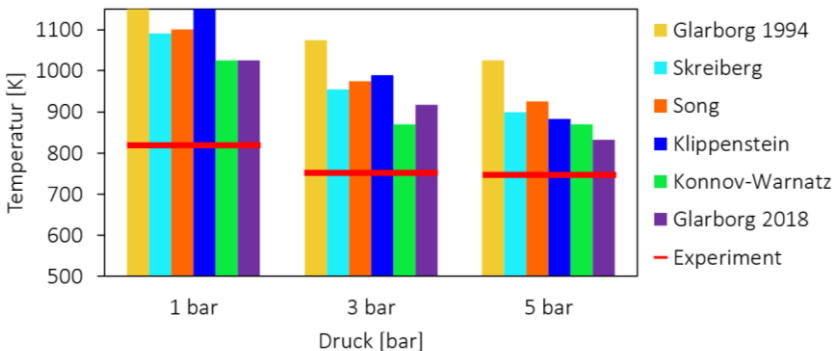


Abbildung 3.12: Anfangstemperatur der Ammoniakoxidation bei 1, 3 und 5 bar. Vergleich von Experiment und Simulation mit unterschiedlichen Reaktionsmechanismen. Die definierte Anfangstemperatur ist die Reaktortemperatur, bei der der berechnete NH_3 -Umsatz 1% beträgt.

3.3.4 Effekt von Stickstoffdioxid in SNCR Reaktionen

Mithilfe von Messungen und numerischen Simulationen von Reaktionen in unterschiedlichen $\text{NO}_x/\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gasmischungen wird geklärt, welche Rolle das Stickstoffdioxid in einer Gasmischung in Hinsicht auf eine NO_x -Reduktion hat. Wie können die ablaufenden Prozesse mit Verzweigungsraten und Konzentrationsverhältnissen einfach beschrieben werden? Wie können sich diese abhängig von der Temperatur ändern und welchen Effekt hat der erhöhte Druck in selektiven nichtkatalytischen Reduktionen? Antworten auf diese Fragen sind in diesem Kapitel zu finden. Abbildungen und Texte sind maßgeblich aus einer früheren Erstautor-Publikation [72] übernommen. Die Experimente wurden von Dr. Tobias Günter und Dr. Deniz Zengel durchgeführt, für die Simulationen wurde das Software DETCHEM, mit dem kinetischen Modell von Glarborg [64] verwendet

SNCR in Abwesenheit von Stickstoffdioxid

Die selektive nichtkatalytische Reduktion wurde erst ohne zudosiertes Stickstoffdioxid untersucht. Die Gasmischung (GM3 laut Tabelle 3.1) enthält 500 ppm NO , 500 ppm NH_3 , 10% O_2 und 5% H_2O in N_2 . Weitere Messbedingungen sind in Kapitel 3.1.2 detailliert aufgeführt. Die ablaufenden chemischen Prozesse in der klassischen SNCR-Mischung sind bekannt und detailliert beschrieben. Wie in Kapitel 1.2.1 erläutert, funktioniert die Reduktion von Stickstoffmonoxid ohne Katalysator effektiv nur in einem engen Temperaturfenster um 1250 K, weshalb die Messungen mit GM3 eher als Referenzmessungen zum Vergleich mit den Messungen von stickstoffdioxidhaltiger Mischung betrachtet wurden.

Die gemessenen Konzentrationen von NO , NO_2 , N_2O , und NH_3 sowie der Vergleich der experimentellen- und Simulationsergebnisse bei 5 bar sind in Abbildung 3.13 und in Abbildung 3.14 dargestellt.

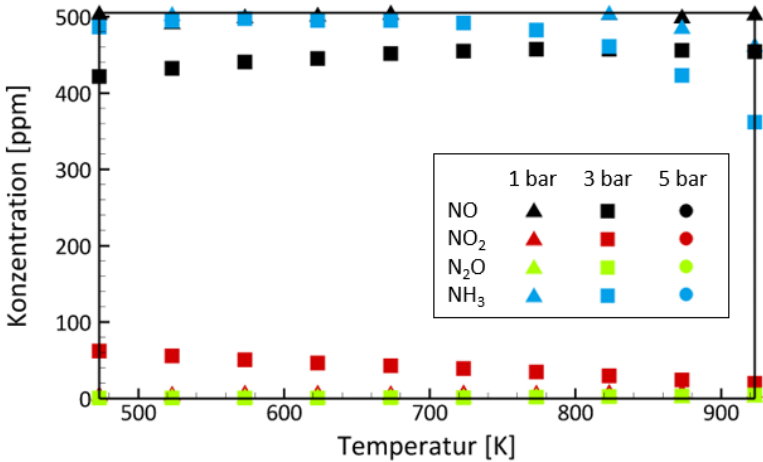


Abbildung 3.13: SNCR-Experimente der GM3 bei 1 bar, 3 bar und 5 bar. Die Konzentration von ausgewählten Spezies wurde bei mittlerer Temperatur (473-823 K) gemessen. Anfangszusammensetzung: 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O in N₂.

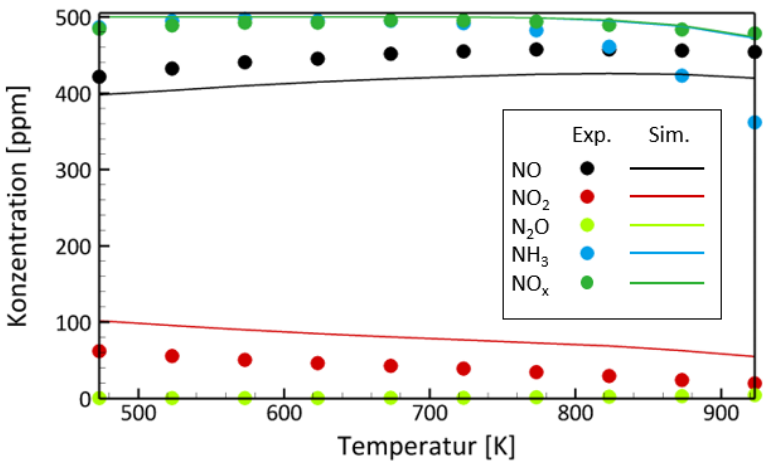


Abbildung 3.14: SNCR-Experimente der GM3 bei 5 bar und dessen Simulation. Die Konzentration von ausgewählten Spezies wurde bei mittlerer Temperatur (473-823 K) gemessen. Anfangszusammensetzung: 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O in N₂.

In der untersuchten Gasmischung laufen zwei konkurrierende Prozesse ab: die NO-NO₂-Oxidations-/Reduktionsreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Kapitel 3.3.2) und die NO-Reduktionsreaktionen mit NH₃. Bei niedrigen Temperaturen wird nur das dosierte NO oxidiert, die Ammoniak- und die NO_x-Konzentration bleiben in der Gasmischung nahezu konstant. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich nimmt die NO₂-Konzentration zu, sodass sich das NO-NO₂-Verhältnis leicht in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts bewegt. Obwohl das NO-NO₂-Gleichgewicht nicht erreicht wird, beträgt der Anteil des NO-Umsatzes bei 5 bar bis zu 20%, was bemerkenswert ist. Mit steigendem Druck nimmt die NO-Oxidation zu. Dieser Effekt lässt sich durch die verlängerte Verweilzeit aufgrund des erhöhten Drucks und durch die verstärkte Antriebskraft aus dem NO-NO₂-Gleichgewicht erklären. Die Gleichgewichtskurven bewegen sich bei erhöhtem Druck in Richtung einer höheren Temperatur (siehe Abbildung 3.9), die höhere Antriebskraft fördert die NO-Oxidation auch bei höheren Temperaturen.

Wie aus der Literatur [31] erwartet, wurde eine beträchtliche NH₃-Umwandlung erst oberhalb von 723 K bei atmosphärischem Druck beobachtet. Während des NH₃-Oxidationsprozesses wird Ammoniak durch Reaktion mit dem O/H-Radikalpool zu NH₂ umgewandelt. Im nächsten Schritt reagiert NH₂ direkt mit NO zu N₂ oder über den Weg via NNH zu N₂ (siehe Abbildung 3.15).

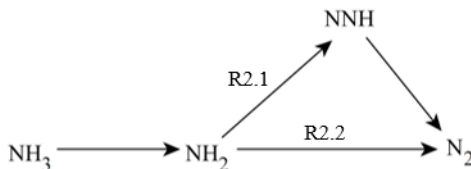


Abbildung 3.15: Reaktionsschema der Ammoniak-Oxidation.

Das Verhältnis zwischen dem konkurrierenden radikalproduzierenden Reaktionspfad



und kettenabschließenden Reaktionspfad



spielt eine Schlüsselrolle, da die Modellvorhersagen sehr empfindlich auf diese Reaktionen reagieren [34]. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k von R2.1 und R2.2 ist die mit α_1 gezeichnete Verzweigungsrate, die mit Formel 3.15 berechnet wird.

$$\alpha_1 = \frac{k_{\text{R2.1}}}{k_{\text{R2.1}} + k_{\text{R2.2}}} \quad (3.15)$$

Der Wert der Verzweigungsrate steigt mit zunehmender Temperatur (siehe Abbildung 3.16). Die untere Grenze für eine selbsterhaltende Reaktion ist 0,25; sie wird bei einer Temperatur von etwa 900 K erreicht. Unterhalb dieser Temperatur werden nicht genügend Radikale gebildet, die die Reduktionsreaktionen in Gang halten. [34]

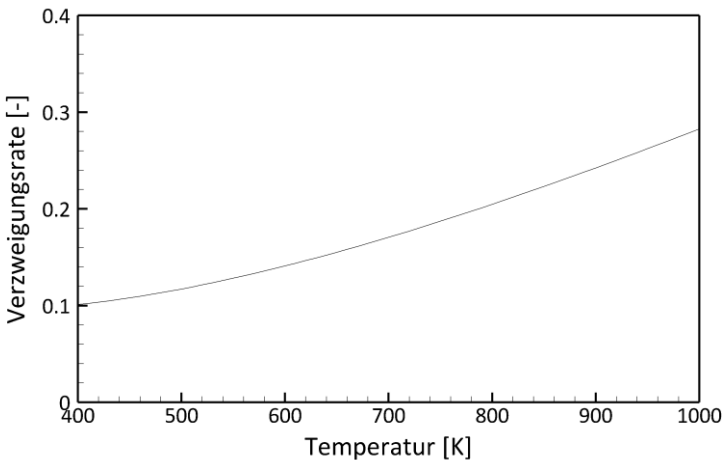


Abbildung 3.16: Verzweigungsrate α_1 in Abhängigkeit von der Temperatur im untersuchten Temperaturbereich. Daten in Anlehnung an Miller und Glarborg. [55]

Abbildung 3.13 zeigt die gemessenen Konzentrationen von den ausgewählten Spezies bei 1 bar, 3 bar und 5 bar. Der erhöhte Druck wirkt sich deutlich auf den NH_3 -Umsatz oberhalb von 700 K aus; der NH_3 -Verbrauch steigt von 8% auf 28% bei 900 K, d. h. um den Faktor 3,5. Die Auswirkungen des erhöhten Drucks auf die Umsätze werden am Ende des Kapitels erörtert.

Zwischen dem NH_3 -Verbrauch und dem NO_x -Umsatz wurde sowohl in den Experimenten als auch in den Simulationen eine Diskrepanz beobachtet (Abbildung 3.14). Diese Diskrepanz lässt sich durch den Aufbau des Reaktors erklären: Aufgrund des recht langen Einlassrohr in Niedertemperaturbereich enthält das Gasgemisch am Reaktoreinlass bereits NO_2 , was die Möglichkeit für weitere Folgereaktionen von NH_2 zu NO bietet. Auf diese Reaktionspfade wird im Folgekapitel näher eingegangen.

SNCR in Anwesenheit von Stickstoffdioxid

Die Wirkung der Anwesenheit von Stickstoffdioxid auf die selektive nichtkatalytische Reduktion im mittleren Temperaturbereich wurde im Rahmen einer eigenen Studie untersucht und veröffentlicht [72].

In Abbildung 3.17 sind die gemessenen Konzentrationsänderungen der GM4-Gasmischung in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Verglichen mit den experimentellen Ergebnissen von GM3 (Abbildung 3.13) kann bereits beim ersten Blick feststellen werden, dass der NH_3 -Konzentration in Anwesenheit von NO_2 (GM4, Abbildung 3.18) in gesamten Temperaturbereich niedriger ist. Dies geschieht jedoch weiterhin nur über einer Temperatur von 700 K. Bei niedrigeren Temperaturen bleiben in GM4 auch die NO - und die NO_2 -Konzentrationen im Bereich des eingestellten Wertes. Bei hoher Temperatur kann die Bildung von NO und N_2O sowie voneinander stark abweichende Konzentration von NO_x und von NH_3 abgelesen werden.

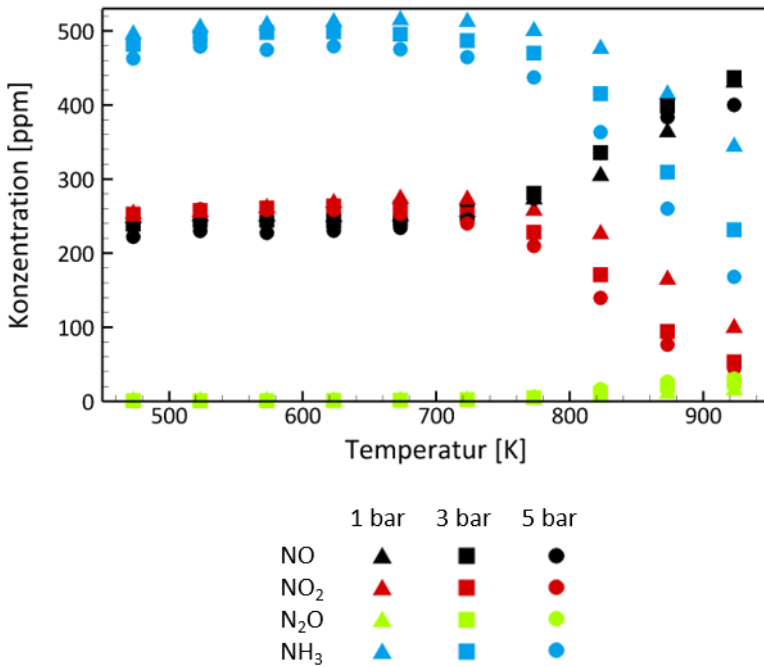


Abbildung 3.17: GM4-Experimente bei 1 bar, 3 bar und 5 bar [72]. Die Konzentration von ausgewählten Spezies wurde bei mittlerer Temperatur (473-823 K) gemessen. Anfangszusammensetzung der Gasmischung (GM4): 250 ppm NO, 250 ppm NO₂, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O in N₂.

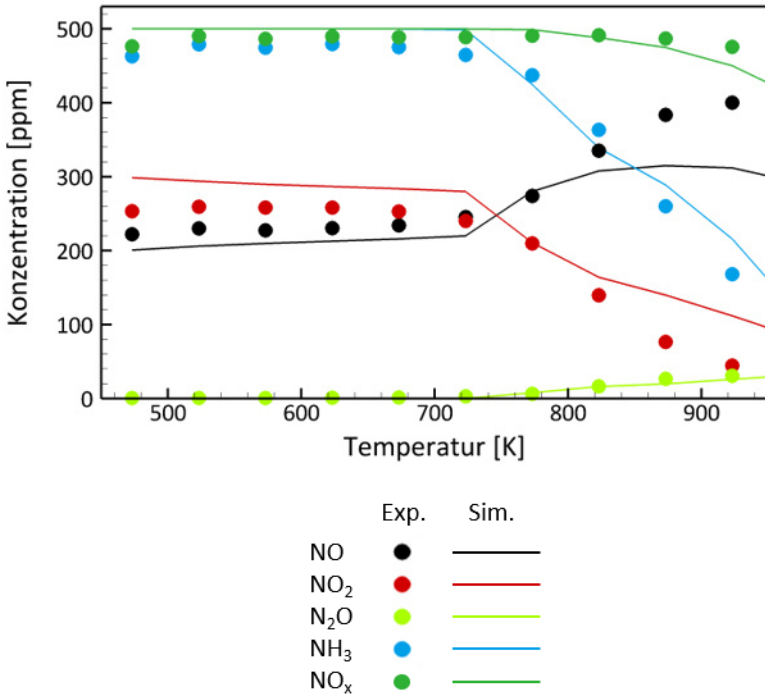


Abbildung 3.18: Vergleich den Experiment- und Simulationsergebnissen der GM4 bei 5 bar [72]. Die Konzentration von ausgewählten Spezies wurde bei mittlerer Temperatur (473-823 K) gemessen. Anfangszusammensetzung der Gasmischung (GM4): 250 ppm NO, 250 ppm NO₂, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O in N₂.

Durch die Zugabe von NO₂ zum Feedgas entspricht das anfängliche NO/NO₂-Konzentrationsverhältnis im Gasegemisch bereits bei niedrigeren Temperaturen eher dem thermodynamischen Gleichgewicht (siehe Abbildung 3.9). Die daraus resultierende geringere Antriebskraft führt dazu, dass der NO-Oxidation unter einer Temperatur von 700 K von geringerer Bedeutung ist. Bei hohen Temperaturen kehrt sich das Gleichgewicht um, in diesem Temperaturbereich dominiert die NO₂-Reduktion durch Ammoniak-Reaktionen. Die NO₂-

Reduktion zu NO beträgt unter den untersuchten Bedingungen weniger als 5% des Gesamtverbrauchs an NO₂. Das NO-NO₂-Gleichgewicht wird über einer Temperatur von 750 K nahezu erreicht (Abbildung 3.19).

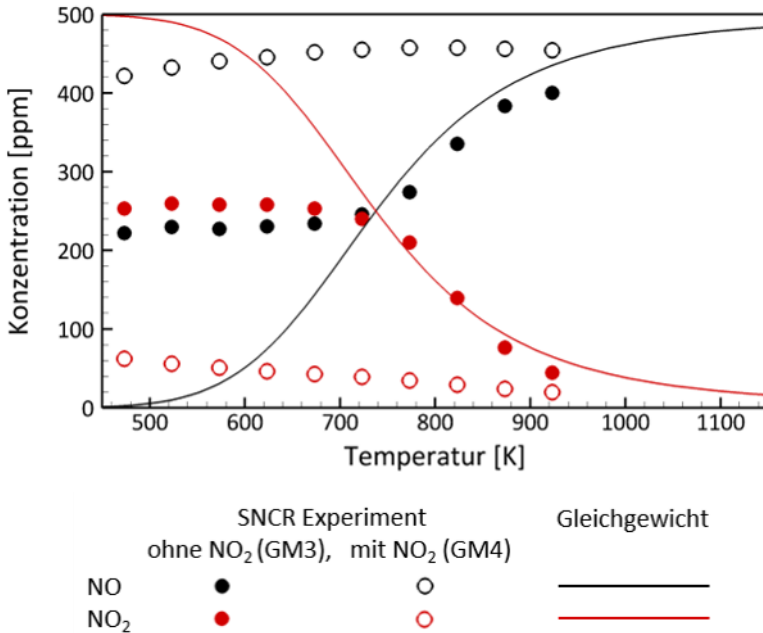
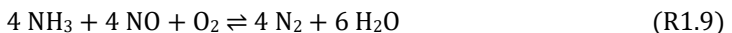
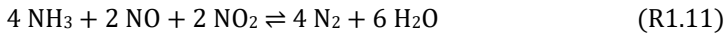


Abbildung 3.19: NO-NO₂-Gleichgewichtskurve bei 5 bar im Vergleich mit den gemessenen NO- und NO₂-Profilen der GM3 und GM4 bei 5 bar.[72] Anfangszusammensetzung den Gasmischungen: GM3 - 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O in N₂. GM4 - 250 ppm NO, 250 ppm NO₂, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O in N₂.

Während der Unterschied zwischen dem NH₃- und NO_x-Umsatz enorm ist, deuten die globalen Reaktionen der NO_x-Umsetzung durch NH₃ auf die gleiche Verringerung von NO_x und NH₃ sowohl bei standard (R1.9), als auch bei schnelle SCR-Reaktionen (R1.11) hin [92].





Dennoch zeigen die experimentellen Beobachtungen wie auch die Simulationsergebnisse in Abbildung 3.18 einen deutlich geringeren NO_x - als NH_3 -Verbrauch und sogar einen Anstieg der NO -Konzentration. Zum besseren Verständnis der Abnahme des NH_3/NO_x -Verhältnisses und der NO -Bildung wurde eine Reaktionsflussanalyse bei 923 K und 5 bar mit und ohne NO_2 in der Gas Mischung durchgeführt. Das daraus entstandene Reaktionsflussdiagramm ist in Abbildung 3.20 dargestellt.

Die Reaktionsflussanalyse liefert Informationen über den Beitrag einer Reaktion zum Verbrauch oder zur Bildung einer Spezies bei gegebenen Eduktkonzentrationen, Temperatur und Druck. Das daraus entstehende Reaktionsflussdiagramm zeigt die Reaktionspfade mit der größten Bedeutung auf den Umsatz der ausgewählten Spezies. In diesem Fall wurde der Fokus auf Ammoniak gelegt. Die Nummern der Reaktionen, bei denen NO oder NO_2 reagieren, sind blau beziehungsweise rot gefärbt. Reaktionen, deren Reaktionsnummern mit "r" erweitert sind, laufen in umgekehrter Richtung ab. Der Verbrauch der fett markierten Spezies in den zwei untersuchten Fällen – ohne NO_2 (GM3) und mit NO_2 (GM4) – ist in Tabelle 3.3 und in Tabelle 3.4 aufgeführt. Reaktionen mit einem Verbrauchsanteil von $\leq 1\%$ werden nicht berücksichtigt.

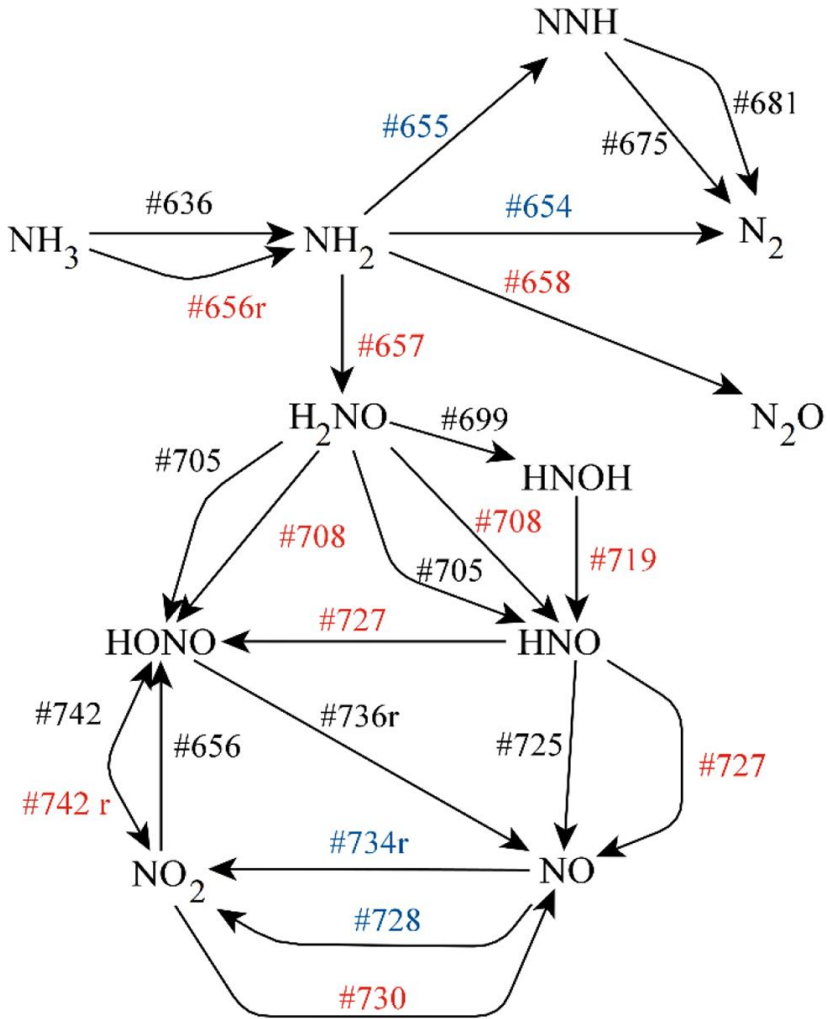


Abbildung 3.20: Reaktionsflussanalyse der GM4 bei 923 K und 5 bar. Reaktionen mit NO_2 sind mit roten und Reaktionen mit NO mit blauen Reaktionsnummern markiert. Ist die Reaktionsnummer mit „r“ erweitert, erfolgt die Reaktion in der umgekehrten Richtung [72].

Tabelle 3.3: Reaktionen der Reaktionsflussanalyse (Abbildung 3.20) mit Verbrauch der in den Reaktionsgleichungen fett markierten Spezies – mit und ohne NO₂ in der Gasmischung.

Nr.	Reaktion	Prozentualer Verbrauch	
		ohne NO ₂	mit NO ₂
#636	NH₃ + OH ⇌ NH ₂ +H ₂ O	86%	98%
#654 (R2.2)	NH₂ + NO ⇌ N ₂ + H ₂ O	62%	41%
#655 (R2.1)	NH₂ + NO ⇌ NNH + OH	19%	12%
#656r	NH ₂ + HONO ⇌ NH₃ + NO ₂	14%	2%
#657 (R2.3)	NH₂ + NO ₂ ⇌ H ₂ NO + NO	15%	37%
#658 (R2.4)	NH₂ + NO ₂ ⇌ N ₂ O + H ₂ O	4%	9%
#675	NNH ⇌ N ₂ + H	78%	77%
#681	NNH + O ₂ ⇌ N ₂ + HO ₂	22%	23%
#699	H₂NO + M ⇌ HNOH + M	1%	-
#705	H₂NO + O ₂ ⇌ HNO + HO ₂	9%	3%
#708	H₂NO + NO ₂ ⇌ HONO + HNO	90%	96%
#719	HNOH + NO ₂ ⇌ HONO + HNO	100%	-
#725	HNO + O ₂ ⇌ HO ₂ + NO	94%	80%
#727	HNO + NO ₂ ⇌ HONO + NO	6%	20%
#728	NO + HO ₂ ⇌ NO ₂ + OH	11%	39%
#730	NO₂ + H ⇌ NO + OH	3%	2%
#734r	2NO ₂ ⇌ 2 NO + O ₂	58%	8%
#736r	NO + OH(+ M) ⇌ HONO (+ M)	100%	98%
#742	HONO + OH ⇌ NO ₂ + H ₂ O	-	2%
#742r	HONO + OH ⇌ NO₂ + H ₂ O	4%	-

Der Verbrauch von NO und NO₂ ist in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Verbrauchsreaktionen von NO und NO₂, die nicht in Abbildung 3.20 enthalten sind, mit dem prozentualen Anteil des Verbrauchs der fett markierten Spezies mit und ohne NO₂ in der Gasmischung.

Nr.	Reaktion	Verbrauchsanteil	
		ohne NO ₂	mit NO ₂
#654 (R2.2)	NH ₂ + NO ⇌ N ₂ +H ₂ O	24%	41%
#655 (R2.1)	NH ₂ + NO ⇌ NNH+OH	7%	12%
#656	NH ₂ +HONO ⇌ NH ₃ + NO₂	27%	3%
#657 (R2.3)	NH ₂ + NO₂ ⇌ H ₂ NO+NO	29%	39%
#658 (R2.4)	NH ₂ + NO₂ ⇌ N ₂ O+H ₂ O	8%	10%
#708	H ₂ NO+ NO₂ ⇌ HONO+HNO	26%	37%
#727	HNO+ NO₂ ⇌ HONO+NO	2%	8%

Der Wert der bereits beschriebenen Verzweigungsrate zwischen den konkurrierenden NH_2+NO -Reaktionspfaden α_1 beträgt 0,25 bei 923 K und entspricht damit dem Wert aus dem Modell von Miller und Glarborg [55] (Abbildung 3.16). Die Reaktionen mit NO laufen, wie im bei SNCR-Reaktionen in Anwesenheit von Stickstoffdioxid beschrieben, ab. Die Verzweigungsrate der NH_2+NO_2 -Reaktionen



wird mit α_2 bezeichnet und analog zu α_1 mit der Formel 3.16 berechnet:

$$\alpha_2 = \frac{k_{\text{R2.4}}}{k_{\text{R2.3}} + k_{\text{R2.4}}} \quad (\text{3.16})$$

Die Verzweigungsrate der NH_2+NO_2 -Reaktionen wurde von Park und Lin [93] mit einem konstanten Wert von $\alpha_2 = 0,2$ über einen weiten Temperaturbereich bestimmt. In der Simulation beträgt der Wert von α_2 0,198, was mit dem Literaturwert gut übereinstimmt. Die kettenverzweigende Reaktion (R2.3) ermöglicht den Reaktionsweg $\text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{NO} \rightarrow \text{HNO}/\text{HONO} \rightarrow \text{NO}$ (siehe Reaktionsflussdiagramm in Abbildung 3.20). Dieser Reaktionspfad kann die nahezu konstante NO_x Konzentration trotz NH_3 -Umsetzung erklären. Ein Teil des NH_3 reagiert durch Reaktionen mit NO_2 zu NO. Da die Oxidation von NO zu NO_2 vor der Reaktorzone durch die Zugabe von NO_2 verlangsamt wird, reichert sich NO im Gasgemisch an.

Die NO-Konzentration hängt hauptsächlich von den konkurrierenden Reaktionspaaren R2.1-R2.2 und R2.3-R2.4 ab. Während R2.1 und R2.2 NO verbrauchen, führt R2.3 zur NO-Bildung. Für eine kompakte Beschreibung der konkurrierenden Reaktionen wurden im Rahmen dieser Studie zwei weitere Verzweigungsfraktionen definiert. Das Verhältnis α_3 zeigt den Anteil der NH_2+NO -Reaktionen an den Reaktionswegen R2.1-R2.4:

$$\alpha_3 = \frac{k_{\text{R2.1}} + k_{\text{R2.2}}}{\sum_{i=1}^4 k_{\text{R2.i}}} \quad (\text{3.17})$$

Wird nur der Pfad der NO-Bildung betrachtet, kann das Reaktionsverhältnis α_4 mit Formel 3.18 definiert werden, um die Dominanz der Verzweigungsreaktion $\text{NH}_2 + \text{NO}_2$ anzuzeigen.

$$\alpha_4 = \frac{k_{R2.3}}{\sum_{i=1}^4 k_{R2.i}} = (1 - \alpha_3)(1 - \alpha_2) \quad (3.18)$$

Die Temperaturabhängigkeit aller vier Verzweigungsraten ist in Abbildung 3.21 dargestellt. Bei der Definition von α_3 und α_4 werden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen berücksichtigt. Daher muss das Verhältnis im Falle unterschiedlicher NO- und NO_2 -Konzentrationen mit den tatsächlichen Konzentrationen gewichtet werden, um den korrekten Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten zu bekommen.

Laut dem verwendeten kinetischen Modell reagiert im untersuchten Fall bei 900 K, in der Gasmischung mit der gleichen Menge an NO und NO_2 etwa 70% des NH_2 mit NO_2 und fast 40% des NH_2 reagiert zu H_2NO , wodurch NO gebildet wird. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Verzweigungsrate α_3 ab und die Reduktionsreaktionen mit NO werden dadurch weniger signifikant. Da α_2 konstant ist, nimmt der Prozentsatz der kettenabschließenden Reaktion R2.4 proportional zu. Der Anteil der einzelnen Reaktionen am NH_2 -Verbrauch in Abhängigkeit der Temperatur bei gleicher NO- und NO_2 -Konzentration ist in Abbildung 3.22 veranschaulicht.

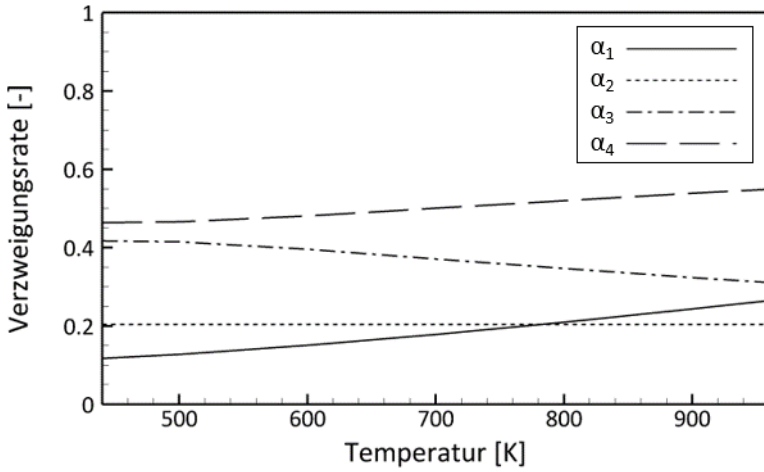


Abbildung 3.21: α_1 - α_4 -Verzweigungsraten in Abhängigkeit von der Temperatur bei 450-950 K.

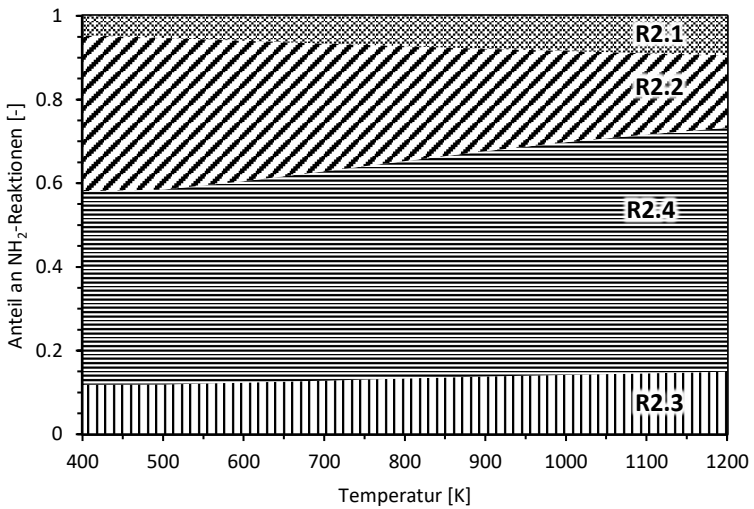
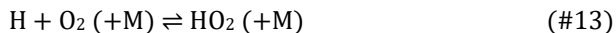


Abbildung 3.22: Dominanz der NH_3 -Verbrauchsreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Experimente zeigen eine höhere NO-Bildung bei 850 K als die Simulation (siehe Abbildung 3.18), was die Vermutung nahelegt, dass α_4 – der Anteil von R2.3 an den NH_2 -Reaktionen – im Modell bei dieser Temperatur leicht unterschätzt wird. Werden die Simulationen bei 823 K und 923 K verglichen, so zeigt sich, dass die Reaktionen von NH_2 mit NO (R2.1 und R2.2) schneller erfolgen und dadurch der Anteil von R2.3 bei höheren Temperaturen geringer ist. Dies führt zu einer geringeren NO-Bildung in der Simulation.

Mithilfe einer Sensitivitätsanalyse wurden die Reaktionen bestimmt, die den größten Einfluss auf die Konzentrationsänderung der ausgewählten Spezies (NO, NO_2 und NH_3) haben. Die zehn wichtigsten Reaktionen je Spezies wurden mit dem jeweiligen Maximalwert nominiert, und der nominierten relativen Sensitivität bei 923 K und 5 bar auf dem Diagramm in Abbildung 3.23 dargestellt. Diese zeigt, dass NO, NO_2 und NH_3 sehr empfindlich auf die Reaktionen R2.2 und R2.3 reagieren. Obwohl NH_3 kein Reaktant in R2.2 und R2.3 ist, reagiert NH_3 sehr empfindlich auf diese Reaktionen, da NH_2 , das Reaktionsprodukt aus dem ersten Schritt der NH_3 -Reduktion, in beiden Reaktionen verbraucht wird. Da die Sensitivität von R2.2 und R2.3 für NO/ NO_2 und NH_3 unterschiedlich ist, hat selbst eine kleine Änderung des Verhältnisses dieser Reaktionen (α_4) große Auswirkungen auf die NO-Bildung. Neben den bereits in Tabelle 3.3 aufgeführten Reaktionen gehört die Reaktion



zu den sensitivsten Reaktionen. Diese druckabhängige Reaktion beschreibt die Bildung von HO_2 , das als Edukt in der Reaktion



teilnimmt.

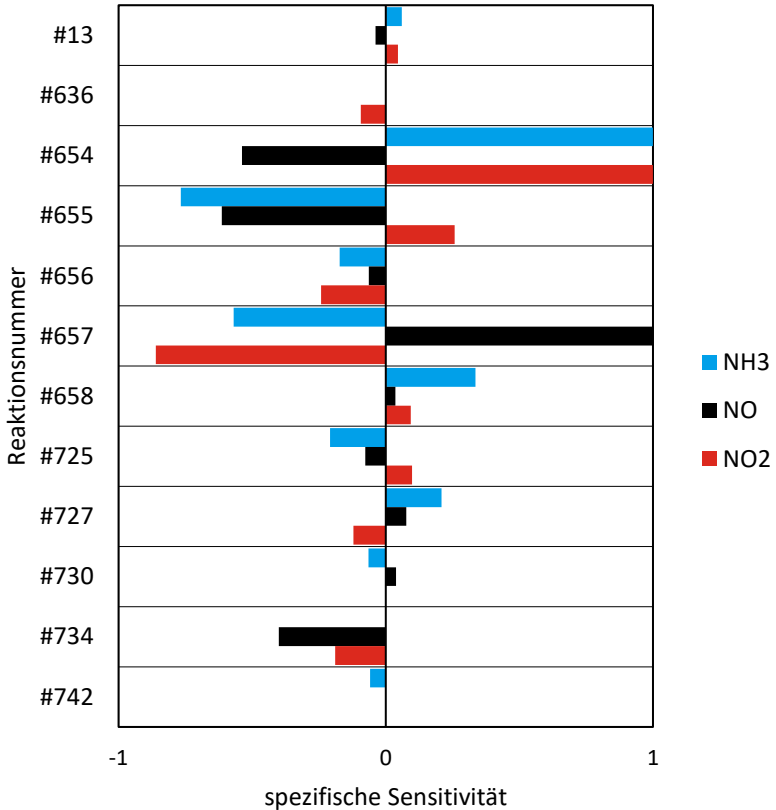


Abbildung 3.23: Spezifische Sensitivität von NH_3 , NO und NO_2 in GM4 bei 923 K und 5 bar. Die Sensitivitätswerte sind durch auf den jeweiligen Maximalwert normiert. Es wurden nur die zehn wichtigsten Reaktionen für jede Spezies berücksichtigt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die NO -Bildung aufgrund von NO_2 -Reaktionen mit NH_3 vor allem bei mittleren Temperaturen signifikant ist; weswegen die NO_x -Minderung mit NH_3 in der Gasphase in Anwesenheit von NO_2 im untersuchten Temperaturbereich besonders kontraproduktiv ist.

Änderung der NO/NO_2 und NH_3/NO_x Verhältnisse durch Gasphasenreaktionen

Die Konzentrationsänderungen im $\text{NO}_x/\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch lassen sich anhand des NO/NO_2 - und NH_3/NO_x -Verhältnisses eindeutig beschreiben. In Abbildung 3.25 sind die NO/NO_2 - und NH_3/NO_x -Verhältnisse der SNCR Gasmischung mit NO_2 in Abhängigkeit von Reaktortemperatur und -druck dargestellt. Bei der Dosierung hatten sowohl das NO/NO_2 - als auch das NO_x/NH_3 -Verhältnis im Feedgas den Wert eins, was den erforderlichen Bedingungen für die schnelle SCR-Reaktion im Katalysator entspricht. Über einer Temperatur von 700 K sind die NH_3 -Reaktionen deutlich mehr von Bedeutung, und damit kann durch den Reaktionspfad von NH_3 durch H_2NO zu NO erhebliche Menge an NO sich bilden. Dadurch steigt der NO -Anteil im NO_x stark an. Das NO/NO_2 -Verhältnis steigt sogar bis zu einem Wert von 9 bei 900 K, während das NH_3/NO_x -Verhältnis fast auf 1:2 sinkt.

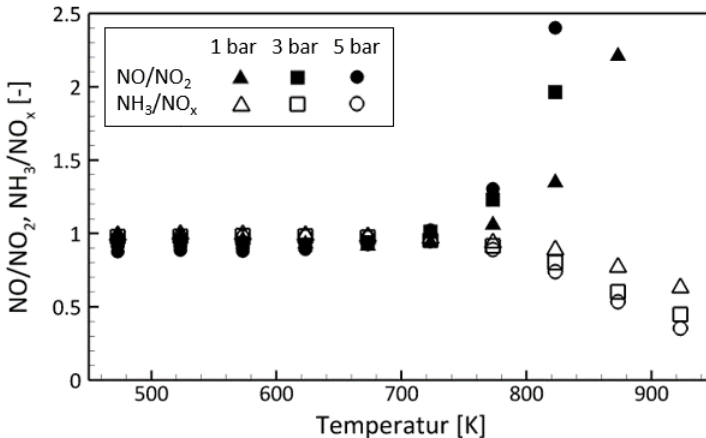


Abbildung 3.24: NO/NO_2 - und NH_3/NO_x -Verhältnisse in GM4 in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur bei 473-923 K. Experimente bei 1, 3 und 5 bar. Anfangszusammensetzung der Gasmischung: 250 ppm NO , 250 ppm NO_2 , 500 ppm NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O in N_2 .

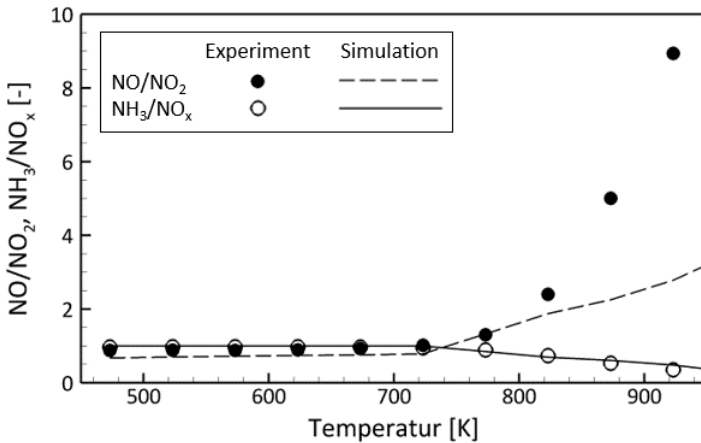


Abbildung 3.25: NO/NO₂- und NH₃/NO_x-Verhältnisse in GM4 in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur bei 473-923 K. Vergleich von dem Experiment bei 5 bar mit Simulation. Anfangszusammensetzung der Gasmischung: 250 ppm NO, 250 ppm NO₂, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O in N₂.

Mit steigendem Druck weichen die Verhältnisse von NO/NO₂ und NO_x/NH₃ zunehmend von eins ab, insbesondere das NO/NO₂-Verhältnis. Die Simulationsergebnisse geben die Änderung des NH₃/NO_x-Verhältnisses korrekt wieder, das NO/NO₂-Verhältnis wird bei hoher Temperatur aber aufgrund der ungenauen NO-Vorhersage stark unterschätzt (siehe Abbildung 3.25).

Für eine optimale NO_x-Umwandlung bei schnellen SCR-Bedingungen im Katalysator in Abgasnachbehandlungssystemen sind Verhältnisse von 1:1 für NO/NO₂ und NH₃/NO_x erforderlich. Diese werden im DOC und durch die Dosierung der Harnstoff-Wasser-Lösung eingestellt. Der im Rahmen dieser Studie gezeigten Experimente zufolge können sich die Verhältnisse von NO/NO₂ und NH₃/NO_x aufgrund der Gasphasenreaktionen im Abgasrohr vor dem Katalysator ändern, was zu einem geringeren Wirkungsgrad des Katalysators und damit zu NH₃-Schlupf oder NO_x-Emissionen führen kann. Daher muss der Einfluss der Gasphasenreaktionen auf diese Verhältnisse bei der Konzeption von Nachbehandlungssystemen berücksichtigt werden.

Konzentrationsverlauf entlang des Reaktorkanals

Bei dem verwendeten Anlagenaufbau war es nicht möglich, eine durchgängig konstante Temperatur über das gesamte Reaktorrohr einzustellen. Aus diesem Grund wurde eine Studie durchgeführt, um die Bedeutung der Reaktorteile zu ermitteln, die kälter als die eingestellte Reaktortemperatur sind. In Abbildung 3.26 sind die simulierten Konzentrationsprofile von NO, NO₂, NH₃ und N₂O sowie das Temperaturprofil entlang des Reaktorrohrs bei einer Nenntemperatur der Reaktorzone von 923 K und zwei verschiedenen Drücken dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Konzentrationsänderung der gemessenen Stoffe hauptsächlich bei einer spezifischen Reaktorlänge zwischen 0,55 und 0,8 auftritt; dies entspricht der temperierten Reaktorzone.

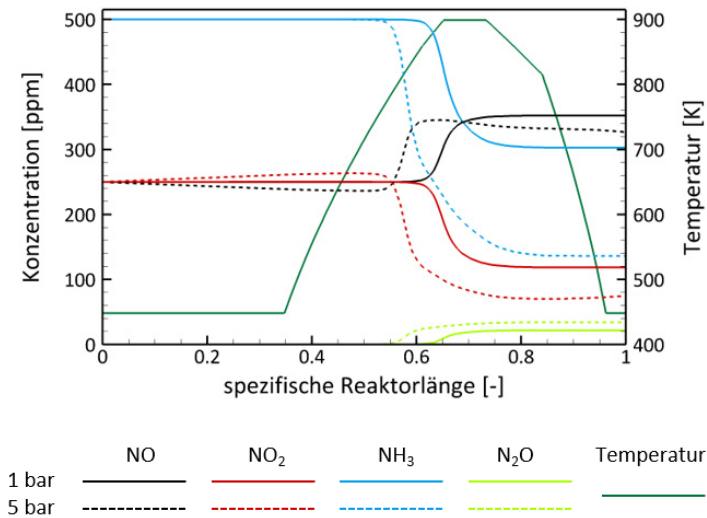


Abbildung 3.26: Simulierte Konzentrationsprofile von GM4 entlang des Reaktors bei 923 K eingestellter Reaktortemperatur und bei 1 und 5 bar. Anfangszusammensetzung der Gasmischung: 250 ppm NO, 250 ppm NO₂, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O in N₂.

Effekt des erhöhten Druckes auf die NO_x-Reduktion

Der erhöhte Reaktordruck führt bei selektiven nichtkatalytischen Reaktionen zu einem höheren Umsatz von Ammoniak und Stickstoffoxiden. Dies wurde in Experimenten mit und ohne Stickstoffdioxid in der Gasmischung nachgewiesen – siehe Abbildung 3.13 und Abbildung 3.17. Der erhöhte Druck wirkt sich fördernd auf den chemischen Umsatz aus; zum einen wegen der höheren Konzentration der Reaktanten im Fall des erhöhten Reaktordruckes, zum anderen wegen druckabhängigen Reaktionen. Neben der direkten Druckwirkung auf die Reaktionen verlängert der erhöhte Druck die Verweilzeit des Gasgemisches im Reaktor bei konstantem Massenfluss, was ebenso zu einem höheren Umsatz führt.

Der Einfluss von erhöhtem Druck und verlängerter Verweilzeit auf den Umsatz wurde numerisch separat untersucht (siehe Abbildung 3.27). Es wurden Experimente bei 923 K bei 1 bar (Fall 1, durchgezogene Linie) und 5 bar (Fall 3, gepunktete Linie) simuliert. Ein zusätzlicher Fall (Fall 2, Stich-Punkt-Linie) wurde simuliert, um die Wirkung des Drucks und die Wirkung der erhöhten Verweilzeit unterscheiden zu können. In Fall 2 beträgt der Reaktordruck 1 bar, die Verweilzeit ist aber verlängert entsprechend des Falls bei 5 bar. Auf diese Weise konnten die zwei Wirkungen voneinander getrennt betrachtet werden: zwischen Fall 1 und Fall 2 liegt der Unterschied nur in den Verweilzeiten, während sich die Fälle 2 und 3 durch den eingestellten Reaktordruck unterscheiden. Die längere Verweilzeit führt über die ganze Reaktorlänge zu einem proportional größeren Umsatz. Der erhöhte Druck hat dahingegen verschiedene Einflüsse auf die Reaktionen. In Tabelle 3.5 sind die druckabhängigen Reaktionen aus dem verwendeten Mechanismus aufgeführt. Bei all diesen Reaktionen wurden die Arrhenius-Parameter im Niederdruck-Grenzfall angenommen. Das bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten mit zunehmendem Druck linear ansteigen. Laut die Sensitivitätsanalyse, die bei 923 K und 5 bar durchgeführt wurde, gehören die drei hervorgehobenen Reaktionen #13, #736 und #755 zu den zehn empfindlichsten Reaktionen in Bezug auf NO, NO₂, NH₃ oder OH. Ammoniak und Stickstoffoxide reagieren empfindlich auf die bereits erwähnte Reaktion #13, während die Reaktionen #736 und #755

im OH-Verbrauch von Bedeutung sind. Da das OH-Radikal eine wichtige Rolle im ersten Schritt der NH₃-Oxidation (Reaktion #636) spielt, hat es einen großen Einfluss auf das Ergebnis.

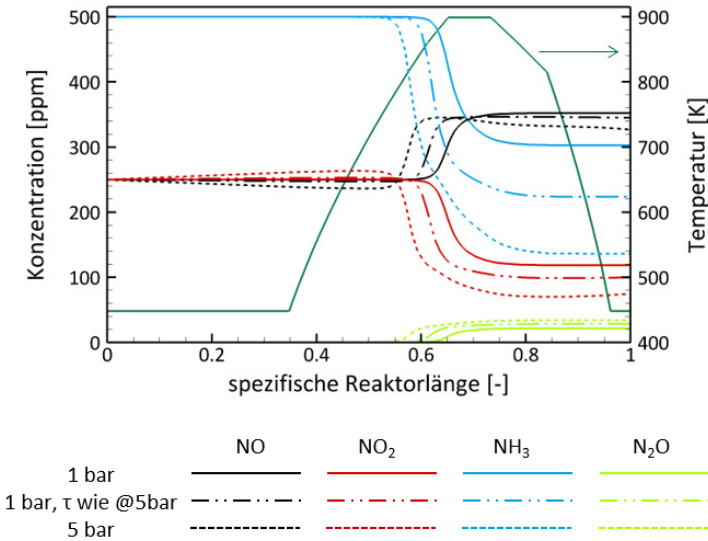


Abbildung 3.27: Effekt des erhöhten Druckes und verlängerter Verweilzeit bei 923 K in GM4. Durchgezogene Linie – 1 bar; Strich-Punkt-Linie – 1 bar mit erhöhter Verweilzeit entsprechend dem 5 bar; gepunktete Linie – 5 bar. Anfangszusammensetzung der Gasmischung: 250 ppm NO, 250 ppm NO₂, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O in N₂.

Tabelle 3.5: Liste der druckabhängigen Reaktionen im Mechanismus. Die fett markierten Reaktionen gehören zu den sensitivsten Reaktionen in Bezug auf NO, NO₂, NH₃ oder OH.

Nr.	Reaktion
#13	H + O₂ (+M) ⇌ HO₂ (+M)
#22	H ₂ O ₂ (+M) ⇌ OH+OH (+M)
#633	NH ₂ + H (+M) ⇌ NH ₃ (+M)
#685	NH ₂ OH (+M) ⇌ NH ₂ +OH (+M)
#720	NO+H (+M) ⇌ HNO (+M)
#729	NO+O (+M) ⇌ NO ₂ (+M)

Nr.	Reaktion
#736	NO+OH (+M) ⇌ HONO (+M)
#745	HNO ₂ (+M) ⇌ HONO (+M)
#749	NO ₂ +O (+M) ⇌ NO ₃ (+M)
#755	NO₂+OH (+M) ⇌ HONO₂ (+M)
#760	N ₂ O (+M) ⇌ N ₂ +O (+M)
#772	NH ₂ +NH ₂ (+M) ⇌ N ₂ H ₄ (+M)

Aus dem Vergleich der simulierten Fälle lassen sich die folgenden Aussagen ableiten:

Die NO-Oxidation vor der Reaktorzone findet nur bei erhöhtem Druck statt. Die Oxidation ist hauptsächlich auf die Reaktion $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ zurückzuführen (#734). Diese Reaktion ist nicht druckabhängig; der verstärkende Effekt des Drucks ist nur auf die erhöhte Konzentration zurückzuführen.

Der erhöhte Druck und die längere Verweilzeit tragen gemeinsam zu einer höheren Umwandlung von NH_3 und NO_2 und zu einem leichten Anstieg der N_2O -Bildung bei. Die erhöhte N_2O -Bildung ist jedoch in erster Linie die Folge des erhöhten Druckes. Die Veränderung der NH_3 -Konzentration aufgrund der Druckerhöhung ist im Vergleich zu den anderen Spezies extrem hoch. Es ist auch festzustellen, dass die Konzentrationsänderungen im Fall 3 im Reaktor kanal früher ablaufen, was wiederum auf eine Superposition der zwei Wirkungen zurückzuführen ist.

Der Druck hat ebenfalls auf den NO-Verbrauch eine leicht fördernde Wirkung. Die NO-Konzentration bleibt bei 1 bar nach seiner Bildung konstant, während sie bei 5 bar nach der Bildung bis zum Ende des Reaktors wieder abnimmt. Es wird eine Minderung der gesamten NO_x -Konzentration bei erhöhtem Druck in der Simulation vorhergesagt. Die NO_2 -Konzentration sinkt mit steigendem Druck und auch von NO wird eine kleinere Menge am Ende des Reaktors bei 5 bar vorhergesagt als bei 1 bar. Obwohl die NO_x -Konzentration abnimmt, weicht das NH_3/NO_x -Verhältnis bei höherem Druck stärker von eins ab, da NH_3 deutlich mehr abnimmt als NO_x (siehe Abbildung 3.25). Allerdings ist die Simulation hinsichtlich der Vorhersage der Stickstoffmonoxid-Konzentration nicht genau genug, um verlässliche Aussagen machen zu können.

4 Reaktionen der Isocyan säure

Mit dem in 2.3 vorgestellten, im Rahmen dieser Doktorarbeit entwickelten Mechanismus, wurde eine theoretische Studie durchgeführt, um die folgenden Fragen über Reaktionen von Isocyan säure unter abgasstrangrelevanten Bedingungen zu beantworten. Findet die Hydrolyse der Isocyan säure teilweise oder vollständig in der Gasphase statt? Wie verändert sich der Effekt der Anwesenheit von Stickstoffdioxid in SNCR-Reaktionssystemen, wenn auch Isocyan säure in der Mischung vorhanden ist? Welches Reduktionsmittel (Ammoniak, Isocyan säure oder deren Mischung) ist bei der NO_x -Minderung am effektivsten in der Gasphase bei mittlerer Temperatur?

Der entwickelte Mechanismus für die NO_x -Reduktion mit Isocyan säure in der Gasphase wurde nur bei hoher Temperatur validiert. Im mittleren Temperaturbereich sind zwar Validierungsexperimente geplant, diese sind aber bis zum Einreichen der aktuellen Arbeit noch nicht zustande gekommen. Die in diesem Kapitel durchgeführte numerische Studie ist dadurch mit gewissen Unsicherheiten behaftet.

Für die Simulationen wurde im Einklang mit den geplanten Experimenten ein 0,125 m langer Rohrreaktor mit 0,022 m Durchmesser genommen, den die Gasmischung bei standard Bedingungen mit 1 l/min Volumenstrom strömt. Der Temperaturbereich liegt zwischen 500 K und 1200 K. Die Verweilzeit, die sich bei erhöhtem Druck proportional verlängert, variiert dementsprechend zwischen 0,66 und 1,65 s. Die Konzentrationen der Edukte sind in den einzelnen Fällen so gewählt, dass sie mit den in Kapitel 3.3 beschriebenen Experimenten gut vergleichbar sind. Die Gesamtkonzentration der Stickstoffoxide ist bei jeder Gasmischung 500 ppm, ebenso die Summe der Konzentration von NH_3 und HNCO , damit die Gasmischung stöchiometrisch ist. Außerdem befinden sich 10% Sauerstoff und 5% Wasser in der Mischung, die Stickstoff als Trägergas hat. Die Anfangskonzentrationen der einzelnen Spezies in der

Gasmischung sowie der Reaktordruck in den Simulationsfällen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Anfangskonzentration den Gasmischungen bei den unterschiedlichen Simulationsfällen. Abkürzungen: sSNCR: standard SNCR, fSNCR: schnelle SNCR.

Name	HNCO [ppm]	NH ₃ [ppm]	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]	O ₂ [%]	H ₂ O [%]	N ₂	p, bar
HNCO-Hydrolyse	500	-	-	-	10	5	*	1
sSNCR+HNCO	250	250	500	-	10	5	*	5
fSNCR+HNCO	250	250	250	250	10	5	*	5
fSNCR	-	500	250	250	10	5	*	5
RapReNO _x	500	-	250	250	10	5	*	5

Laut dem verwendeten Modell findet in der Gasphase innerhalb der gewählten Verweilzeit keine Hydrolyse statt. Unter einer Temperatur von 850 K ist kein Umsatz zu sehen, über dieser Temperatur läuft eine direkte Oxidation statt einer Hydrolyse ab. Letzteres zeigt sich dadurch, dass kein Wasser verbraucht wird und die Reaktionsprodukte sind NO, NO₂, N₂O und CO statt Ammoniak.

Die Simulationsergebnisse der vier unterschiedlichen Gasmischungen im Rohrreaktor sind in Abbildung 4.1 und in Abbildung 4.2 dargestellt.

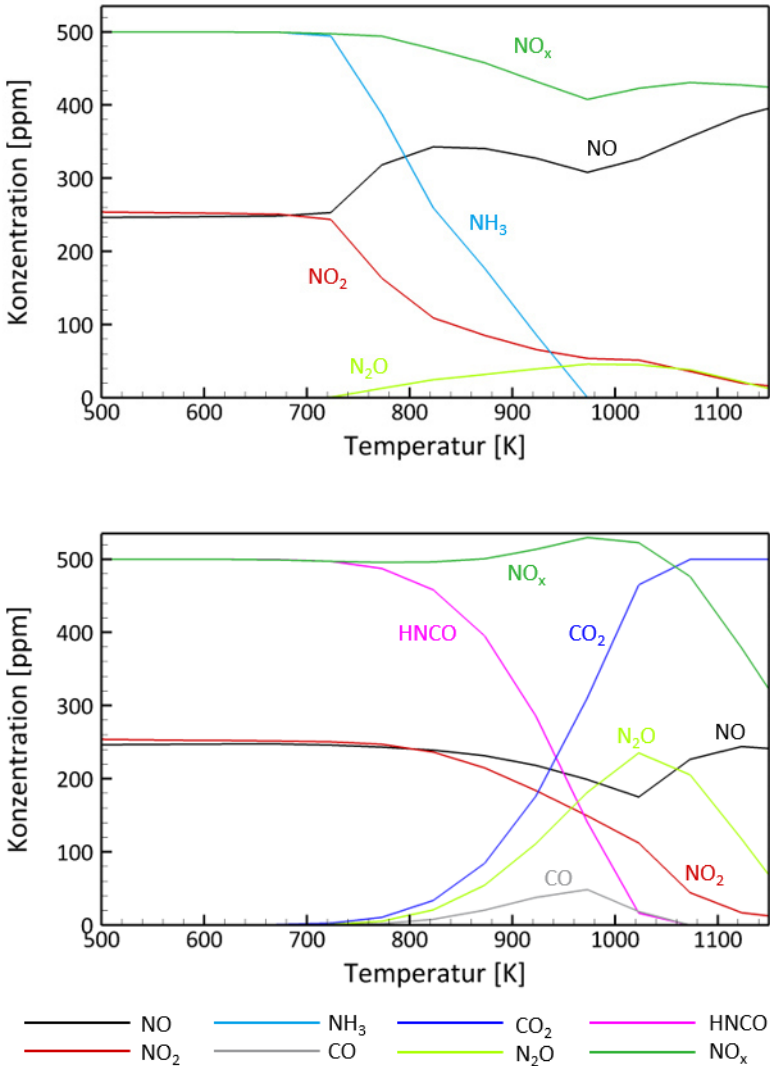


Abbildung 4.1: Konzentration von ausgewählten Spezies abhängig von der Reaktortemperatur in fSNCR (oben) und in RapReNOx (unten) Mischungen bei 5 bar Druck im Temperaturbereich von 500 K bis 1200 K im Rohrreaktor. Die Anfangszusammensetzungen den Gasmischungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

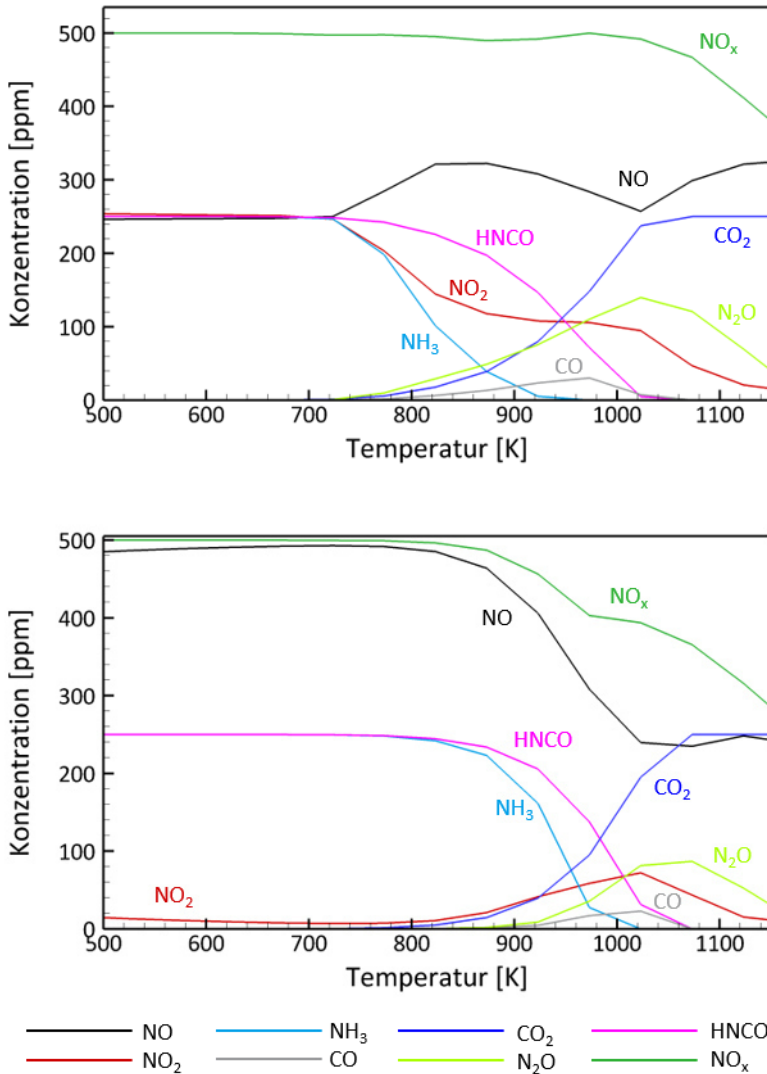


Abbildung 4.2 Konzentration von ausgewählten Spezies abhängig von der Reaktortemperatur in fsNCR+HNCO (oben) und sNCR+HNCO (unten) Mischungen bei 5 bar Druck im Temperaturbereich von 500 K bis 1200 K im Rohrreaktor. Die Anfangszusammensetzungen den Gasmischungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die Anfangszusammensetzungen in den Edukten unterscheiden sich in den fSNCR, in RapReNO_x und in fSNCR mit HNCO Mischungen ausschließlich durch die Reduktionsmittel. In fSNCR und RapReNO_x Fällen ist nur Ammoniak beziehungsweise nur Isocyanensäure in der Mischung vorhanden, die dementsprechend eine Ammoniak-schnelle SNCR, und ein RapReNO_x-Prozess entsprechen. Bei fSNCR mit HNCO sind beide Reduktionsmittel dosiert, wie in einer selektiven nichtkatalytischen Reduktion mit Harnstoff nach der thermischen Zersetzung von Harnstoff vorkommt. Anhand der Diagramme kann man feststellen, dass die Konzentration an Stickstoffoxiden erst bei ungefähr 900 K unter 400 ppm sinken. Dabei sind diese in allen drei Fällen ähnlich, wobei die dosierte HNCO bei 900 K im RapReNO_x-Prozess nur um die Hälfte verbraucht wird, während beim schnellen SNCR-Prozess schon 80% des Ammoniaks umgesetzt sind. Bei fSNCR mit HNCO zeigt sich der gleiche Trend; Ammoniak ist bei 900 K größtenteils verbraucht während die HNCO-Konzentration noch über der Hälfte der dosierten Menge ist. Im Fall von sSNCR mit HNCO (Abbildung 4.2 unten) gibt es kein NO₂ in der Mischung, das eine NO-Bildung ermöglichen würde. So sinkt die NO-Konzentration monoton bis zu einer Temperatur von 1000 K. Bei höherer Temperatur oxidiert ein Teil von NO zu NO₂, und ermöglicht den Reaktionsweg von NH₃ zu NO. Von den Reduktionsmitteln wird auch in diesem Fall Ammoniak erst verbraucht.

Der Grund der Stickstoffmonoxid-Bildung zwischen 800 K und 900 K in den fSNCR Mischungen wurde im Unterkapitel 3.3.4 bereits ausführlich erläutert. Ein Teil des anwesenden Ammoniaks reagiert auf dem Reaktionspfad $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 \rightarrow \text{HNCO} \rightarrow \text{HNO}/\text{HONO} \rightarrow \text{NO}$ zu Stickstoffmonoxid, weshalb die NO_x-Reduktion unter diesen Bedingungen kontraproduktiv ist. Eine Zunahme von Stickstoffmonoxid ist im RapReNO_x-Prozess nicht zu sehen; die Stickstoffoxid-Konzentrationen nehmen solange monoton ab bis die HNCO vollständig verbraucht wird. Danach verschiebt sich das NO/NO₂-Verhältnis in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts, was bei der hohen Temperatur eine Reduktion von NO₂ bedeutet. Im Einklang mit der Literatur [43] ist die NO_x-Reduktion mit HNCO bei hoher Temperatur effektiver als mit Ammoniak. Jedoch ist der NO_x-Umsatz mit Ammoniak bereits bei niedrigeren

Temperaturen zu beobachten. Eine Mischung aus den beiden Reduktionsmitteln HNCO und NH₃ vereinigt in sich beide Vorteile, die NO_x-Minderung fängt früher an und bleibt aber auch über 1000 K effektiv.

Der Nachteil von HNCO ist, dass die Reaktionen hiermit mit einer höheren N₂O- und mit CO₂-Emission verbunden sind. Dies hängt mit der Reaktion von NCO mit den Stickstoffoxiden zusammen. NCO ist das Reaktionsprodukt der direkten Oxidation von HNCO und damit auch das Hauptprodukt des ersten Reaktionsschrittes von HNCO im untersuchten Temperaturbereich. Diese und die damit parallel vorhandenen Reaktionspfade sind auf dem Reaktionsflussdiagramm in Abbildung 4.3 dargestellt.

Die Reaktionsflussanalyse wurde bei 973 K und 1 s durchgeführt. Wegen der gleich gewählten Bedingungen ist das Ergebnis leicht vergleichbar mit dem Reaktionsflussdiagramm der Ammoniak-SNCR (siehe Abbildung 3.20). Bei der Auswertung wurden nur Reaktionen über 1% Verbrauchsanteil berücksichtigt. Die Nummern der Reaktionen, bei denen NO beziehungsweise NO₂ reagieren, sind blau beziehungsweise rot gefärbt. Die jeweiligen Verbrauchsanteile der Reaktionen im Reaktionsflussdiagramm sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Die Analyse lieferte die Informationen, dass 63% der Isocyan säure zu NCO reagiert. Mehr als die Hälfte des NCO reagiert mit den Stickstoffoxiden zu N₂O. Fast ein Drittel der HNCO reagiert durch direkte Oxidation zu HNO, was zu NO weiterreagiert. 88% der gebildeten HNNO reagiert ebenso zu N₂O. Dadurch entsteht N₂O in einer höheren Konzentration als bei einer Reduktion ausschließlich mit Ammoniak, denn hier bildet sich N₂O nur in Anwesenheit von NO₂ und auch nur in kleineren Mengen. Das Maximum der N₂O-Bildung liegt bei 1020 K.

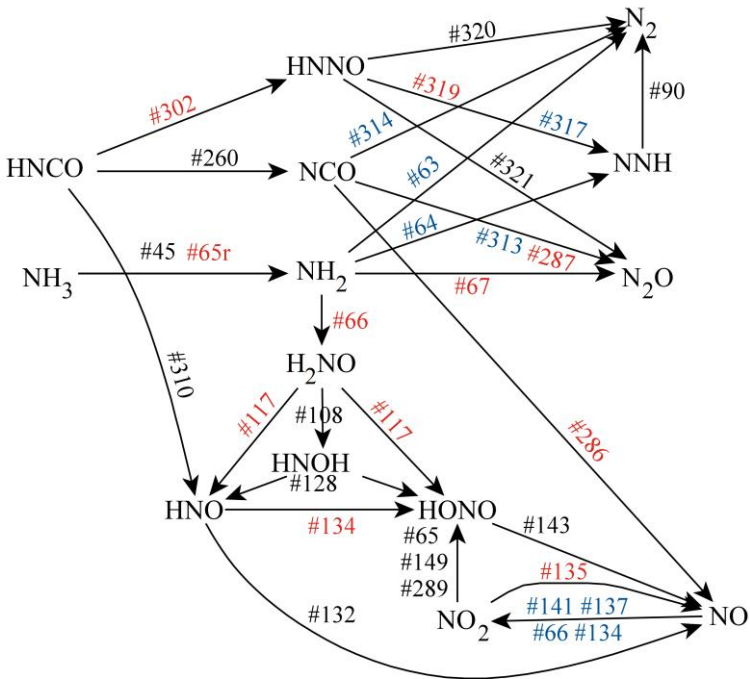


Abbildung 4.3: Reaktionsflussanalyse der fSNCR+HNCO-Gasmischung bei 973 K, 5 bar und 1 s. Reaktionen mit NO₂ sind mit roten, Reaktionen mit NO sind mit blauen Reaktionsnummern markiert.

Beim Vergleich von standard und schneller selektiver nichtkatalytischer Reduktion in Anwesenheit von Isocycansäure (Abbildung 4.2) kann festgestellt werden, dass die NO_x-Reduktion in Anwesenheit von NO₂ bei niedrigerer Temperatur anfängt, dahingegen kann bei hoher Temperatur nur ein kleinerer NO_x-Umsatz erreicht werden kann. Die Emission von N₂O ist bei fSNCR mit HNCO ebenfalls größer. Alle diese Effekte hängen damit zusammen, dass NO₂ zwei alternative Reaktionspfade für NH₂ ermöglicht. Diese sind die Kettenabbruchreaktion zu N₂O (#67) und die kettenverzweigende Reaktion zu H₂NO (#66), die die NO-Bildung fördert. Ohne diese Reaktionspfade reagiert NH₂

mit NO entweder direkt zu N₂ (#63) oder via NNH zu N₂ (#64, #90). In Reaktionen mit NCO beteiligt sich NO₂ ebenfalls an der Produktion von NO (#286) und N₂O (#287).

Tabelle 4.2: Reaktionen der Reaktionsflussanalyse (Abbildung 4.3) mit Verbrauch der in den Reaktionsgleichungen fett markierten Spezies.

Reaktionsnummer	Reaktion	Verbrauchsanteil
#260	HNCO + OH \rightleftharpoons NCO + H ₂ O	63%
#310	HNCO + O ₂ \rightleftharpoons HNO + CO ₂	27%
#302	HNCO + NO ₂ \rightleftharpoons HNNO + CO ₂	8%
#289	NCO + HONO \rightleftharpoons HNCO + NO ₂	2%
#313	NCO + NO \rightleftharpoons N ₂ O + CO	45%
#314	NCO + NO \rightleftharpoons N ₂ + CO ₂	37%
#287	NCO + NO ₂ \rightleftharpoons CO ₂ + N ₂ O	17%
#286	NCO + NO ₂ \rightleftharpoons CO + 2NO	1%
#321	HNNO + M \rightleftharpoons N ₂ O + H + M	88%
#320	HNNO + M \rightleftharpoons N ₂ + OH + M	5%
#319	HNNO + NO ₂ \rightleftharpoons NNH + NO ₃	3%
#317	HNNO + NO \rightleftharpoons NNH + NO ₂	2%
#322	NNH + M \rightleftharpoons N ₂ + H + M	51%
#84	NNH \rightleftharpoons N ₂ + H	39%
#90	NNH + O ₂ \rightleftharpoons N ₂ + HO ₂	10%

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die Anwesenheit von Isocyanensäure die NO_x-Minderung in der Gasphase über einer Temperatur von 900 K begünstigt, dennoch ist die Reduktion mit höherer N₂O-Emission verbunden. Die N₂O-Bildung ist bei schnellen SNCR-Mischungen durch NO₂ verstärkt. Diese Folgerungen wurden ausschließlich von den Simulationsergebnissen des entwickelten Modells gezogen. Weitere und sichere Aussagen können erst nach der Validierung des verwendeten Mechanismus getroffen werden.

5 Simulation von HWL-Tröpfchen im heißen Gasstrom

Nach der Einspritzung der Harnstoff-Wasser-Lösung in den Abgasstrang prallt ein Teil der dosierten Tröpfchen an der Abgasrohrwand auf, während die Verdampfung und thermische Zersetzung der restlichen Tröpfchen in der Gasphase ablaufen. Da durch den Verdampfungs- und Zersetzungsprozess der HWL-Tröpfchen in der heißen Abgasströmung Ammoniak für die Reduktionsreaktionen geliefert wird, ist eine möglichst genaue Kenntnis über das Verhalten von den mit heißem Abgas umströmten HWL-Tröpfchen essentiell. Laut den Berechnungen entstehen aus den Tröpfchen nach 2-5 s Aufenthaltszeit im heißen Abgas flüssig-feste Partikel, deren Durchmesser 40-60% ihres Anfangsdurchmessers sind. Die aus der Harnstoff-Wasser-Lösung entstehenden flüssig-festen Partikel werden in der vorliegenden Arbeit auch als HWL-Partikel bezeichnet. Je nach Strömungsbedingungen, Katalysatoraufbau und Partikelgröße können diese Partikel im Katalysator festsitzen bleiben oder durch den Katalysator durchströmen. Da in einigen Anordnungen der heute üblichen Abgasnachbehandlungssysteme der SCR-Katalysator die letzte Anlage ist, gelangen die durch den Katalysator geflogenen Partikel direkt in die Umwelt. Umso wichtiger ist es, neben der Berechnung von Durchmesser und Zusammensetzung der HWL-Partikel auch einen Weg ihrer Eliminierung zu finden.

In diesem Kapitel werden die Simulationsergebnisse der HWL-Einzeltröpfchen vorgestellt. Die Studie fokussiert sich auf die Restpartikel, die nach dem schnellen Verdampfungsprozess zurückbleiben, und auf deren Verhalten bei hoher Temperatur, die als Regeneration genannt wird. Die zeitliche Änderung des Durchmessers und der Zusammensetzung von den mit heißem Gas umströmten Tröpfchen beziehungsweise flüssig-festen Partikeln wird in Abhängigkeit von der Gastemperatur und der Regenerationstemperatur untersucht.

5.1 Vorarbeiten aus der Literatur

In Experimenten, die die Verdampfung von Harnstoff-Wasser-Lösungströpfchen messen, wird das untersuchte Tröpfchen in den meisten Fällen auf ein Thermoelement gehängt und aufgeheizt [94-96]. Das Fehlen gezwungener Strömung und ein mit dem Tröpfchendurchmesser vergleichbares Ausmaß des metallischen Halters halten diese Messungen fern von den Bedingungen, die die eingespritzten Tröpfchen im Abgasstrang haben. Bei Kontin et al. [97] wurde ein in Stickstoffströmung schwebendes Tröpfchen bei Raumtemperatur untersucht. Surendran et al. [98] führte eine Messreihe durch, in der das Tröpfchen auf eine dünne, horizontale Glasfaser gesetzt und mit heißem Gas umströmt wird. Die Durchmesseränderung wurde optisch detektiert. Die Gastemperaturen wurden von 100°C bis 400°C, die Harnstoffkonzentration in der Lösung von 0% bis 50% variiert. Diese Experimente wurden für einen Vergleich mit den eigenen Simulationen herangezogen.

Zahlreiche Studien, Simulationen sowie experimentelle Arbeiten erschienen, die das Thema Ablagerungsbildung von festen Zersetzungsprodukten in Harnstoff-SCR-Systemen in den Fokus nehmen [11, 47, 99, 100]. In diesen Untersuchungen gibt es eine feste Oberfläche, die von der Harnstoff-Wasser-Lösung benetzt wird. Auf dieser Oberfläche bilden sich die festen Nebenprodukte. Numerische Studien zur Verdunstung der HWL-Tröpfchen fokussieren sich meistens auf die Wasserverdampfung oder integrieren ein vereinfachtes Modell mit Harnstoff-Verdampfung, wie bei Birkhold et al. [101] oder Surendran et al. [102]. Stein et al. [103] untersucht dagegen die ablaufenden chemischen Prozesse in HWL-Tröpfchen und HWL-Filmen unter freier Konvektion. Zur Simulation wurde dazu ein reduziertes Modell von Tischer et al. [89] verwendet. Dies besteht jedoch nur aus sechs Reaktionen, gefolgt von einer Reaktionskette bis zur Triuret-Bildung.

5.2 Numerisches Modell

Für die Simulationen wurde das MPTR-Tool von DETCHEM [104] verwendet, mit dem Reaktionen in Mehrphasentankreaktoren (engl.: *multiphase tank reactor*, abgekürzt MPTR) modelliert werden können. Im Gegensatz zu Stein et al. [103] wird hier mit einem OD-Modell gearbeitet, das eine homogene Temperatur- und Konzentrationsverteilung in der Gasphase sowie in dem Tropfen voraussetzt. Birkhold et al. [101] zeigten jedoch, dass diese Voraussetzungen eines OD-Modells eine hinreichende Näherung sind. Im MPTR-Modell ist ein kugelförmiges Tröpfchen angenommen, dessen Oberfläche bei jedem Simulationsschritt mitberechnet wird, da die schrumpfende Oberfläche des verdampfenden Tröpfchens die Reaktionsgeschwindigkeit den Grenzflächenreaktionen stark beeinflusst. Für Modellierung chemischen Reaktionen wird der in Kapitel 2.4 vorgestellte Tischer-Kuntz-Mechanismus verwendet. Die folgenden Anfangsbedingungen bleiben bei allen Simulationsfällen unverändert. Das System besteht aus einem HWL-Tropfen mit einem Anfangsdurchmesser d_0 , der mit einer Gasmischung umhüllt ist. Die Gasphase enthält 79,5% Stickstoff 20,5% Sauerstoff, die Flüssigphase beinhaltet 32,5% (Massenprozent) Harnstoff, gelöst in Wasser. Der Verdampfungsprozess läuft bei atmosphärischem Druck ab. Die Temperatur des Systems am Anfang beträgt 20°C. Die Außentemperatur erhöht sich von Anfangstemperatur linear zur Gastemperatur, deren Wert sich je nach Simulationsfall zwischen 150°C, 200°C und 250°C variiert. Die Verdampfung ist sehr sensitiv auf das Temperaturprofil in der Aufheizphase. Wie die Temperatur des Tropfens die gegebene Außentemperatur folgt, hängt mit der Wärmeübergang zusammen. Das Temperaturprofil eines umströmten HWL-Tropfens in der Aufheizphase wurde von Surendran detailliert aufgelöst berechnet und damit eine gute Wiedergabe seinen in [98] veröffentlichten Experimenten erreicht [102]. Die Aufheizkurve, die nach der Einführung des genauen Wärmeübergangskoeffizienten von einem umströmten Tropfen in DETCHEM berechnet wurde, passt mit dem Temperaturprofil von Surendran gut zusammen. Der Wärmeübergangskoeffizient lässt sich mit der Nusselt-Zahl berechnen, die von den Stoffdaten des Gases sowie von der Relativgeschwindigkeit zwischen Gas und Tropfen

und vom Tropfendurchmesser abhängt [105] – siehe Formel 5.1, in dem Nu , Re und Pr die dimensionslose Nusselt- Reynolds- beziehungsweise Prantl-Zahlen sind. Der Wärmeübergangskoeffizient wird mit h gekennzeichnet, während d und λ_g der Durchmesser des Tröpfchens und die Wärmeleitfähigkeit des Gases sind.

$$Nu \equiv \frac{h \cdot d}{\lambda_g} = 2 + 0.6 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \quad (5.1)$$

Das Gasvolumen sollte so gewählt werden, dass die Wärmekapazität dadurch nicht stark beeinträchtigt wird und die verdampfende Spezies trotzdem weit weg von der Sättigung bleibt, wie es auch im Realfall auf den Abgasstrom zutrifft. Dafür wird ein Gasvolumen gewählt, dessen Größe das Tausendfache des Tropfenvolumens beträgt. Bei gasförmigem Harnstoff wird die Vermeidung der Sättigung mit einer zusätzlichen Zersetzungsreaktion (R5.1) sichergestellt.



5.3 Zusammenhang zwischen Massenverlust und Gastemperatur

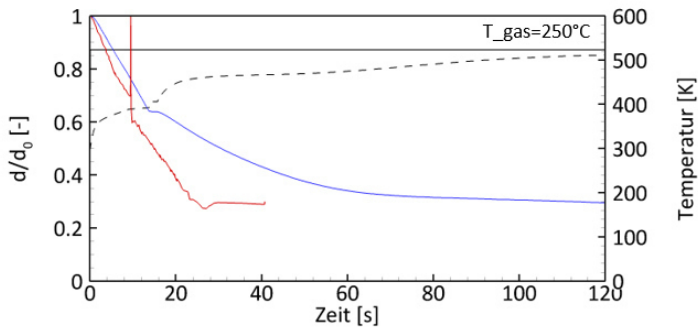
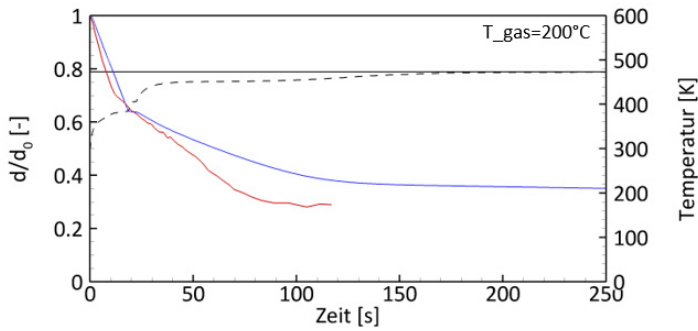
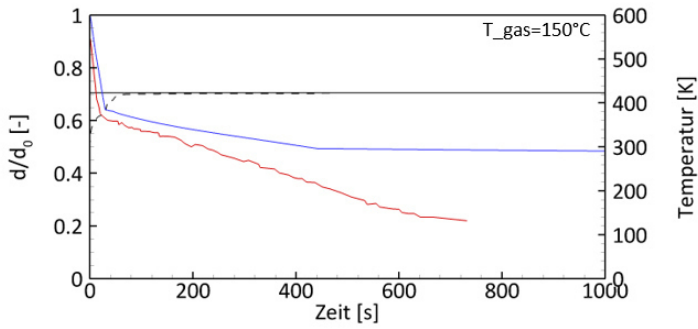
Die Verdampfung eines HWL-Tröpfchens bei konstanter Temperatur erfolgt in drei Schritten. In der ersten Phase verdampft Wasser, diese Phase ist mit der schnellsten Durchmesserabnahme verbunden. Die zweite Phase ist die etwas langsamere Harnstoffverdampfung und -zersetzung. In der dritten Phase laufen weitere chemische Reaktionen ab, die in Kapitel 2.4 vorgestellt wurden. Der Durchmesser nimmt mit der Zeit in der dritten Phase auch monoton ab, die Steigung ist viel geringer als in den ersten zwei Phasen. In technisch relevanten Zeitskalen endet die dritte Zersetzungsphase nicht, ein Teil des HWL-Partikels bleibt immer in der flüssig-festen Phase.

Damit auf die speziellen Zustände des Verdampfungsprozesses eingegangen werden kann, werden die folgenden Begriffe eingeführt. Ein Primärpartikel ist die flüssig-feste Mischung, die nach der Wasserverdampfung zurückbleibt. Sein Durchmesser ist mit d_1 markiert. Der Sekundärpartikel entsteht nach dem vollständigen Verbrauch von Harnstoff am Ende der zweiten Zersetzungsstufe. Die Abkürzung d_2 steht für den Durchmesser des Sekundärpartikels. In der Praxis wurde das Ende der zweiten Phase dort definiert, wo der Massenbruch des Harnstoffes im Partikel geringer als 1% ist.

Die Anfangsdurchmesser der Tropfen sind in den Surendran-Experimenten zwar eine Größenordnung größer als in technischen Anwendungen, diese Messungen wurden wegen ihrer realitätsnahen Bedingungen trotzdem zur Validierung des Modells nachsimuliert. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 5.1 eingetragen. Die experimentellen Ergebnisse und die dazu gehörigen Simulationsergebnisse sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Knickpunkte auf der d/d_0 -Kurve zeigen die Übergänge zwischen den jeweiligen Schritten.

Tabelle 5.1: Simulationsparameter zu den Surendran-Experimenten.

$T, ^\circ\text{C}$	d_0, mm	$v, \text{m/s}$	$Nu, -$	$h, \text{W/m}^2\text{K}$
150	0,91	1,9	6,096	234
200	1,00	2,4	6,393	244
250	1,08	2,8	6,517	250



— T_{soll} - - - - - Temperatur — Simulation — Experiment

Abbildung 5.1: HWL-Tröpfchen Verdampfung bei unterschiedlichen Gastemperaturen.

Das Verhalten der Tröpfchen am Anfang der Verdampfung entspricht dem D^2 -Gesetz. Die Wasserverdampfung wird in der Simulation dank des richtigen Wärmeübergangskoeffizienten genau vorhergesagt. Durch die Wasserverdampfung erhöht sich die Harnstoff-Konzentration im Tropfen. Die Zunahme der Harnstoff-Konzentration senkt den Dampfdruck des Wassers an der Tropfenoberfläche und dadurch die Verdampfungsrate des Wassers. Deswegen zeigt ein HWL-Tropfen einen langsameren Gewichtsverlust am Anfang der Verdampfung im Vergleich zur Verdampfung eines reinen Wassertropfens. Im verwendeten OD-Modell wird eine gleichmäßige Konzentration innerhalb des Tropfens angenommen. In der Realität ist die Oberflächenkonzentration des Harnstoffs jedoch größer. Obwohl die Konvektion und Diffusion im Tropfen den Konzentrationsgradienten mindern, ist dies nicht schnell genug, um eine gleichmäßige Konzentration im Tropfen zu schaffen. Die größere Harnstoff-Konzentration an der Oberfläche erhöht den hemmenden Effekt zur Wasserverdampfung weiter.

Bei Birkhold et al. [101] wurde die Verdampfung eines HWL-Tröpfchens mit zwei unterschiedlichen Modellen berechnet und verglichen. Das erste Modell berücksichtigt die Diffusionsprozesse im Tropfen, wobei das zweite Modell eine homogene Konzentration voraussetzt. Während der verlangsamte Gewichtsverlust des HWL-Tropfens im Vergleich mit Wasser eindeutig erkennbar ist, ist der Unterschied zwischen den Modellvorhersagen mit und ohne Konzentrationsgradient im Tropfen kaum zu erkennen.

Da der zweite Zersetzungsschritt weiterhin dem D^2 -Gesetz ähnelt, wird er in der Literatur oft mit einer einfachen Harnstoffverdampfung oder einer direkten Zersetzung zu Ammoniak und Isocyanäure modelliert [101-103, 106]. Laut dem Tischer-Kuntz-Mechanismus fängt die Bildung des Harnstoff-Biuret-Eutektikums, welches zur Entstehung von Triuret und zur Freisetzung von Ammoniak führt, über 133°C an. Der Harnstoff zersetzt sich daher also nicht direkt vom flüssigen oder festen Zustand in die gasförmigen Produkte.

Die ersten durchgeführten Simulationen zeigten deutlich kleinere Steigungen in der zweiten Stufe als die experimentellen Ergebnisse. Der präexponentielle

Faktor der Reaktion $\text{urea(l)} \rightleftharpoons \text{urea(g)}$ wurde deshalb in dem verwendeten Mechanismus von $A = 0.086$ zu $A = 420$ erhöht, um die Geschwindigkeit der zweiten Verdampfungsphase an die Experimente anzupassen. Obwohl das Modell die Geschwindigkeit der Harnstoffverdampfung weiterhin etwas unterschätzt, kann mit einer weiteren Erhöhung des präexponentiellen Faktors keine höhere Verdampfungsrate erreicht werden, weil die Reaktion auf der Grenzfläche abläuft und so die Zustandsänderung des Harnstoffs limitiert.

Die Durchmesser der Sekundärpartikel sind mit den gemessenen Werten bei 200°C und 250°C gut vergleichbar. Bei 150°C dauert dahingegen die zweite Zersetzungsphase im Experiment deutlich länger im Vergleich mit den Simulationen (siehe Abbildung 5.1 oben). Das d/d_0 -Verhältnis beträgt bei einer Gastemperatur von 150°C am Anfang der dritten Phase 0,25; dieser Wert entspricht der Hälfte des berechneten d/d_0 -Verhältnisses. Während der zweiten Phase wird der Harnstoff in der Mischung komplett aufgebraucht, die flüssige-feste Mischung besteht hauptsächlich aus Biuret und Triuret. Die Abweichung zwischen Experiment und Simulation kann daran liegen, dass die Biuret-Zersetzung bei 150°C unterschätzt wird.

5.4 Zusammensetzung der HWL-Partikel

Die numerische Simulation hat den erheblichen Vorteil den Experimenten gegenüber, dass sie über die Zusammensetzung der Partikel ohne zusätzlichen Aufwand Information liefert. Die hinzukommenden Daten geben einen tieferen Einblick in die Eigenschaften der gebildeten Partikeln wie Toxizität oder Temperaturstabilität, die bei der Gefährdungsbeurteilung von emittierten Partikeln oder bei der Suche nach möglichen Regenerationswegen hilfreich sind.

Für die eigene Studie zur Partikelbildung aus HWL-Tröpfchen wurde ein Anfangsdurchmesser mit 100 μm definiert. Die relative Geschwindigkeit zwischen Gas und Tropfen entspricht weiterhin den Werten von Tabelle 5.1. Das vorgeschriebene Temperaturprofil ist auf Abbildung 5.2 mit durchgezogener

schwarzer Linie dargestellt. Das System wird in 0,1 s von der Anfangstemperatur auf die Gastemperatur – im dargestellten Fall sind es 150°C – aufgeheizt und die Temperatur 600 s lang gehalten. Nach 600 s Verdampfung und Zersetzung bei der Abgastemperatur ist die Hochtemperaturphase erreicht, um das Verhalten von HWL-Partikeln bei hoher Temperatur zu untersuchen. Diese Phase wird Regenerationsphase genannt. Die erkannten Zusammenhänge über die Regenerationen werden in Kapitel 5.5 vorgestellt.

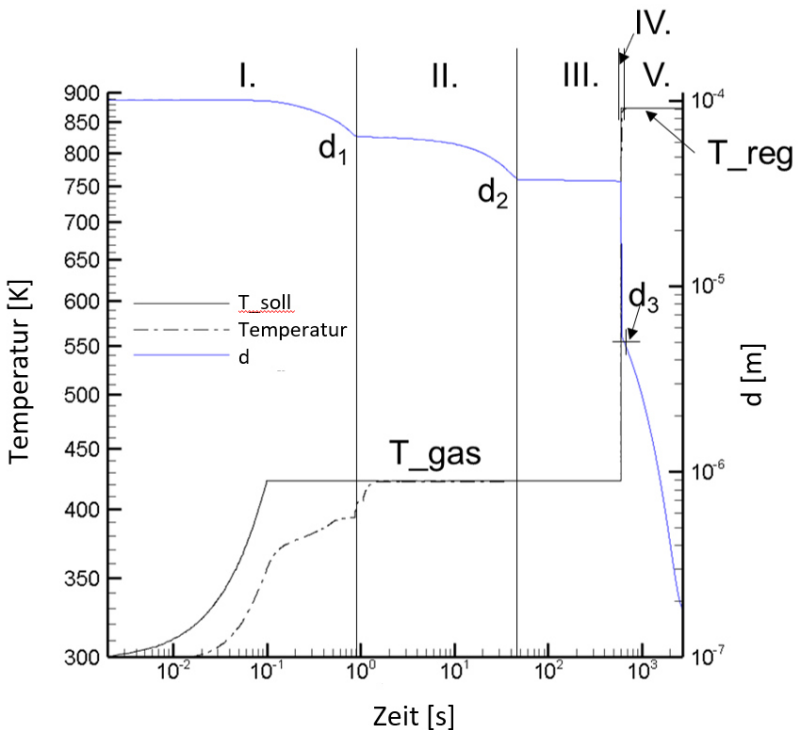


Abbildung 5.2: Temperaturprofil des Einzeltröpfchens und Durchmesseränderung bei 150°C Gastemperatur und 600°C Regenerationstemperatur. Zersetzungsphasen sowie d_1 , d_2 und d_3 sind markiert.

Im Diagramm in Abbildung 5.3 sind die Durchmesser von primären und sekundären Partikeln mit schwarzen und roten Symbolen dargestellt. Die Größe der Primärpartikel (d_1/d_0) unterscheiden sich kaum voneinander. Die nach der Wasserverdampfung zurückgebliebenen Partikel bestehen aus 100% Harnstoff, die abhängig von der Gastemperatur flüssig oder fest sind. Die Größe der Sekundärpartikel ist dahingegen stark von der Gastemperatur abhängig. Auch die Zusammensetzung ist durch die Gastemperatur bedingt; die Sekundärpartikel enthalten hauptsächlich Biuret und Triuret, jedoch in unterschiedlichem Verhältnis. Die Zusammensetzung der Sekundärpartikel bei den drei untersuchten Gastemperaturen sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

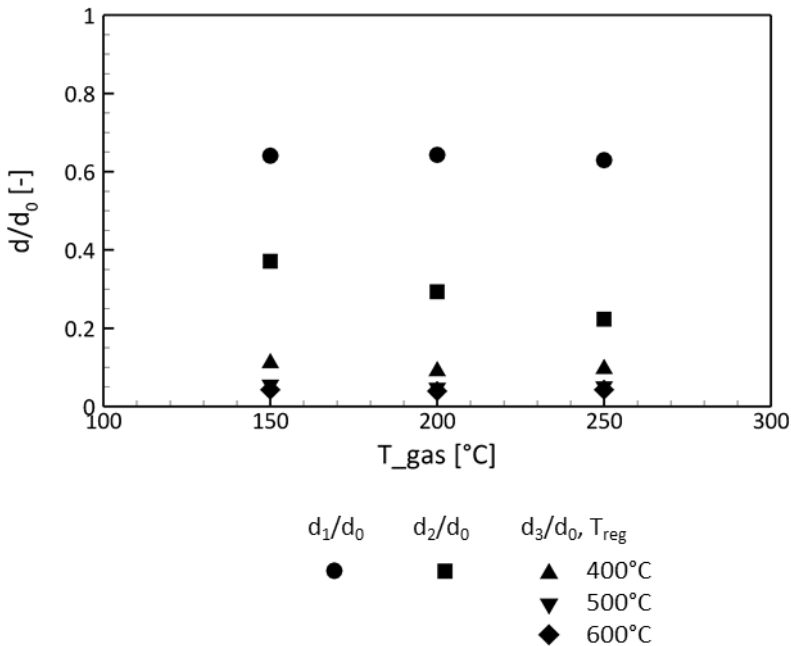


Abbildung 5.3: Spezifische Durchmesser den Primär-, Sekundär- und Tertiärpartikeln, abhängig von der Gas- und Regenerationstemperatur.

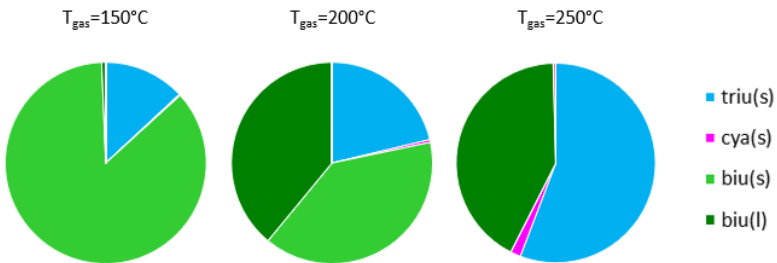


Abbildung 5.4: Zusammensetzung den Sekundärpartikeln bei 150°C, 200°C beziehungsweise 250°C Gastemperatur.

In dem in Abbildung 5.5 dargestellten Diagramm kann die Änderung der Massenbrüche der einzelnen Spezies in der fest-flüssigen Phase bei 250°C Gastemperatur verfolgt werden. Durch die höhere Gastemperatur überlagern sich vermehrt die einzelnen Verläufe, weswegen das Ende der Zersetzungsstufen nicht so eindeutig erkennbar ist wie bei 150°C auf Abbildung 5.2. Die erste Zersetzungsstufe endet bei der markierten Stelle, wenn die Wasser-Kurve gegen Null läuft. In der zweiten Stufe kann die Verdampfung und Zersetzung von Harnstoff sowie die Bildung von Biuret und Triuret erkannt werden. Der Maximalwert der Triuret-Massenbruch-Kurve ist am Anfang der dritten Stufe zu sehen. Biuret und Triuret reagieren zu Cyanursäure und Ammelid in der dritten Stufe.

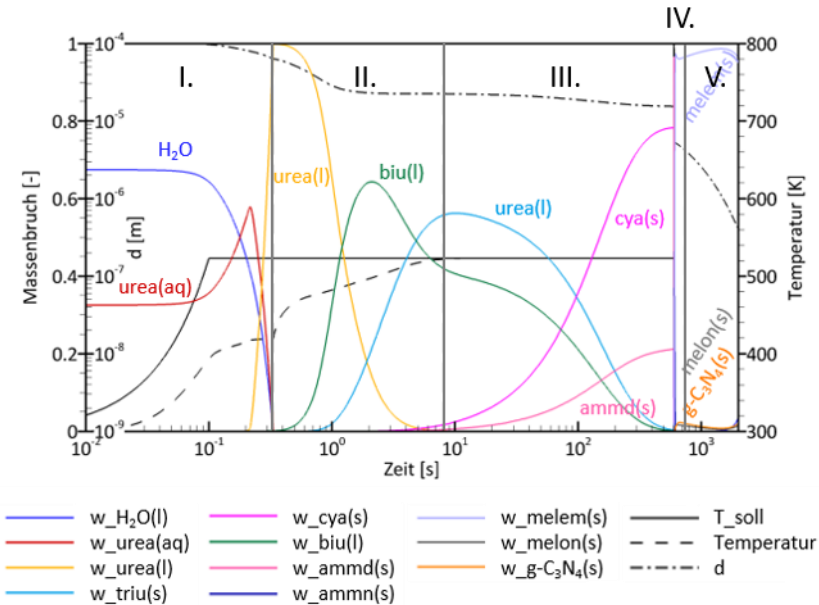


Abbildung 5.5: Durchmesseränderung des Tröpfchens sowie Massenbrüche der festen und flüssigen Spezies bei 250°C Gasttemperatur und 600°C Regenerationstemperatur.

5.5 Regeneration

Der SCR-Katalysator oder ein zusätzlich eingebauter Filter, in dem die HWL-Partikeln sich sammeln, könnte – analog zum Dieselpartikelfilter – in hoher Temperatur regeneriert werden. Um herauszufinden, welche Bedingungen nötig sind, um den Betroffenen Teil des Abgasstranges von den festgesetzten HWL-Partikeln zu befreien, wurde in der Simulation nach 600 s eine Hochtemperaturphase definiert.

Unmittelbar nach der Aufheizung auf die erhöhte Temperatur sinkt der Durchmesser der HWL-Partikel drastisch. Diese Phase wird Regeneration genannt, die von einer längeren Phase gefolgt wird, in der weitere, aber deutlich

langsamere chemische Prozesse ablaufen. Die Regenerationsphase, die mit Nummer IV in Abbildung 5.2 gekennzeichnet ist, dauert 120 s. Partikel, die sich 120 s nach dem Aufheizen im heißen Gas befinden, werden Tertiärpartikel genannt, deren Durchmesser mit d_3 gekennzeichnet ist. Das Ende der Regenerationsphase ist nicht mit physikalischen Merkmalen verbunden, sondern so gewählt, dass in der Regenerationsphase in allen untersuchten Fällen eine vollständige Triuret-Zersetzung und Cyanursäure-Sublimation abläuft. Bei der Regeneration ist der Wärmeübergangskoeffizient deutlich größer als in den ersten drei Verdampfungsphasen, weil der Partikeldurchmesser kleiner und die Gastemperatur höher ist. In DETCHEM wird der Wärmeübergangskoeffizient jedoch als konstant angenommen. Wegen dieser Ungenauigkeit im Modell dauert die Aufheizphase des jeweiligen Partikels etwas länger als im Realfall. Die rasche Durchmessersenkung ist deshalb in der Realität noch schneller als in der Simulation.

Obwohl die Eigenschaften der Sekundärpartikel stark von der Gastemperatur abhängen, verschwinden die Unterschiede nach dem Aufheizen: der Partikeldurchmesser und die Zusammensetzung der Tertiärpartikel sind unabhängig von der Gastemperatur; sie werden ausschließlich von der Regenerations-temperatur bestimmt. Erfolgte die Verdampfung bei niedrigerer Temperatur, enthält der HWL-Partikel am Anfang der Regeneration auch noch Biuret. In diesen Fällen läuft die Reaktion von Biuret zu Triuret am Anfang der Regeneration sehr schnell ab und so beeinträchtigt die abweichende Anfangszusammensetzung die Spezieskonzentrationen in den HWL-Partikeln kurze Zeit nach dem Aufheizen nicht mehr. Dies gilt allerdings nur nach einer gewissen Regenerationszeit, der gewählte Zeitraum für die Regeneration ist deutlich über diesem Zeitintervall. In Abbildung 5.3 werden auch die Durchmesser von Tertiärpartikeln bei 400°C, 500°C beziehungsweise 600°C Regenerationstemperatur dargestellt. Die Unabhängigkeit des Durchmessers von der Gastemperatur kann gut erkannt werden, genauso wie die vernachlässigbare Änderung zwischen der Regeneration bei 500°C und 600°C.

Bei Hochtemperatur fängt nach der Triuret-Zersetzung und Cyanursäure-Sublimation die Zersetzung von Ammelid zu Ammelin und Melem an. Wie weit diese abläuft, hängt von der Regenerationstemperatur ab. Die Zusammensetzung der Tertiärpartikeln bei 400°C, 500°C und 600°C Regenerationstemperatur ist auf der Abbildung 5.6 dargestellt. Bei 400°C verbleibt in 120 s überwiegend Ammelid in der Mischung, bei 500°C und 600°C ist Großteils Melem im Partikel zu finden.

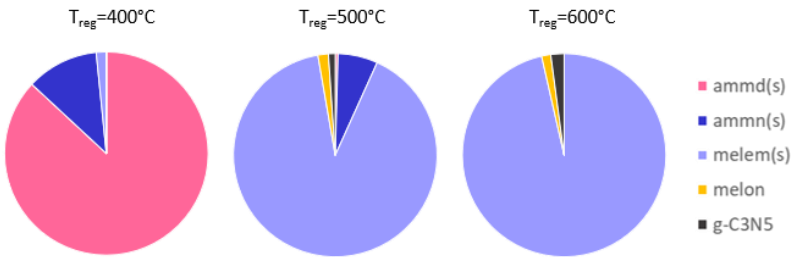


Abbildung 5.6: Partikelzusammensetzung der Tertiärpartikel (120 s nach der Aufheizung) bei 400°C, 500°C und 600°C Regenerationstemperatur.

Trotz der schnellen Durchmessersenkung unmittelbar nach dem Aufheizen ist eine vollständige Eliminierung der HWL-Partikel in technisch relevanten Zeitskalen nicht möglich. Nach der schnellen Regenerationsphase enthält der Partikel über 95% Melem. Solange die anderen Bestandteile wie Melon und Graphit-Kohlenstoff-Nitrid nicht in die Gasphase gehen, ist der Massenverlust des HWL-Partikels deutlich verlangsamt. Reaktionen ausgehend von Tertiärpartikeln wurden getrennt simuliert, da die berechneten Stoffmengen in der Größenordnung des numerischen Rauschens lagen. Die Anfangszusammensetzung und -größe des flüssig-festen Partikels in diesen Simulationen entsprechen den Eigenschaften von Tertiärpartikeln. Aus dem Mechanismus wurden nur die Reaktionen aus der Reaktionskette nach der Ammelid-Bildung beibehalten und bis zu 10^5 s simuliert.

Reaktionen ausgehend von Melem zu Melon und zu Graphit-Kohlenstoff-Nitrid sind homogene Reaktionen, während die Reaktionen, in der Melon und Graphit-Kohlenstoff-Nitrid in die Gasphase übergehen, als Grenzflächenreaktionen modelliert wurden. Die Grenzflächenreaktionen sind schneller, daher laufen die Reaktionen von Melem erst dann ab, wenn der Melon- und Graphit-Kohlenstoff-Nitrid-Gehalt des Partikels bereits abgereagert ist. Diese führen nach kurzer Bildung und Zersetzung von Melon zu einem reinen Graphit-Kohlenstoff-Nitrid-Partikel, der langsam in die Gasphase sublimiert, wie in Abbildung 5.7 zu sehen ist. Der Durchmesser der Graphit-Kohlenstoff-Nitrid-Partikel nach 10^5 s Regenerationszeit ist mit d_4 gekennzeichnet und wurde bei 400°C, 500°C und 600°C Regenerationstemperatur bestimmt. Wie im Diagramm in Abbildung 5.8 dargestellt, sind die Teilchen – trotz der monotonen Gewichtsabnahme der Partikel – auch nach dieser langen Zeit immer noch nicht vollständig sublimiert.

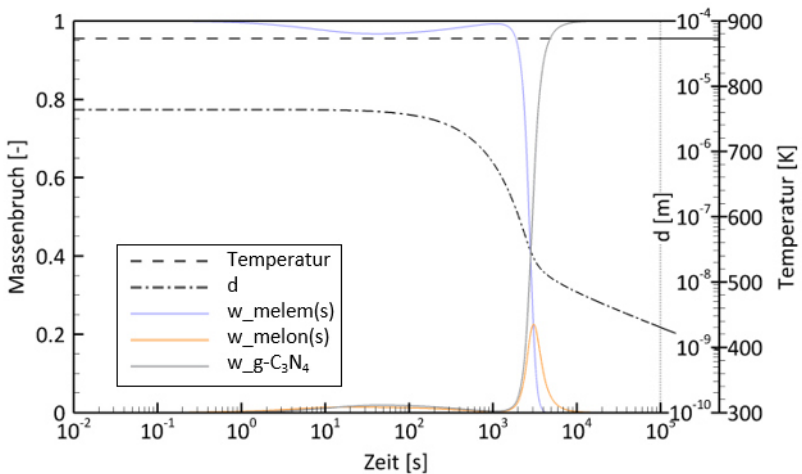


Abbildung 5.7: Langzeitregeneration bei 250°C.

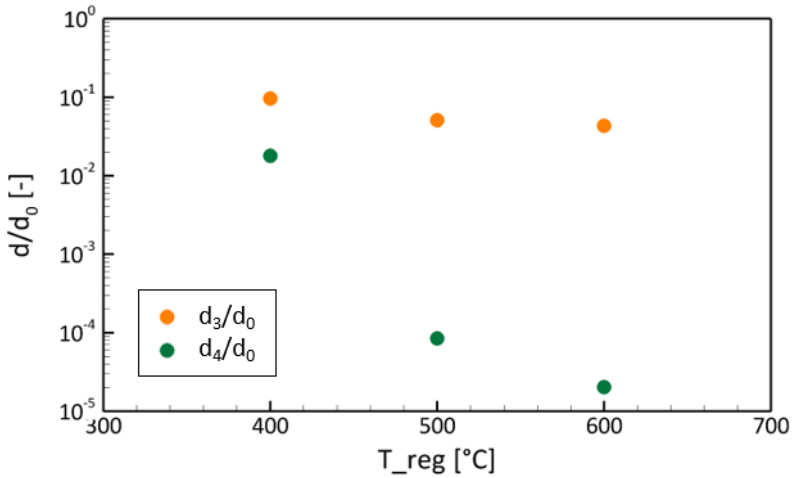


Abbildung 5.8: Spezifische Durchmesser d_3/d_0 und d_4/d_0 abhängig von der Regenerationstemperatur.

Es ist bekannt, dass die Dauer der Katalysatorregeneration in aktuellen technischen Anwendungen innerhalb weniger Minuten realisiert ist und dadurch kann auch die Regeneration von HWL-Partikeln keine längere Zeitspanne in Anspruch nehmen. Daher wurden Langzeitsimulationen nur als interessante Zusatzinformation vorgestellt. Die mit drastischem Gewichtsverlust verbundene Regeneration könnte dennoch ohne großen zusätzlichen Aufwand bei SCR-Systemen eingesetzt werden.

6 Ausblick

Mit den in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Gasphasenreaktionen beziehungsweise HWL-Partikelbildung kann das Modell des Harnstoff-SCR-Systems verfeinert werden. In diesem Kapitel werden die Prozesse vorgestellt, die in der Aufbereitung von Ammoniak eine Schlüsselrolle spielen. Die Eigenschaften des Sprays abhängig von der verwendeten Technologie, von unerwünschten physikalischen Prozessen wie Tropfenaufrall und Filmbildung, werden anschließend kurz erläutert. Auch die Ablagerungsbildung im Abgasstrang durch die thermo-chemische Zersetzung der Harnstoff-Wasser-Lösung wird vorgestellt, die bei der Konstruktion und im Betrieb eine große Herausforderung darstellt. Kapitel 6.3 beschäftigt sich mit der Zukunft der NO_x-Minderung in alternativen Antriebstechnologien.

6.1 Physikalische Phänomene bei der HWL-Dosierung

Um ein genaues Bild von der Freisetzung der Reduktionsmittel zu bekommen, ist ein detailliertes Wissen über das Verhalten der eingespritzten HWL-Tröpfchen im Abgasstrang essentiell. Dies hängt von der Einspritztechnologie ab. Für die HWL-Dosierung in SCR-Systemen werden in erster Linie zwei Technologien angewandt: die luftunterstützte und die druckgesteuerte Einspritzung. Je nach Betriebsparametern und verwendeten Technologien liegt der Durchmesser der eingespritzten Tröpfchen zwischen 10 µm und 160 µm. Im Allgemeinen ist der Tröpfchendurchmesser bei luftunterstützter Einspritzung kleiner, was aufgrund ihrer Größe zu einer stärkeren Mitnahme der Tröpfchen führt, im Vergleich zur druckgesteuerten Einspritzung. Im Gegensatz dazu neigt die druckunterstützte Einspritzung zu größeren Tröpfchen und damit zu einem erhöhten Risiko des Tropfenaufralles an der Wand [107]. Die Sprayqualität wird im Allgemeinen durch Sprayparameter, wie der anfänglichen Strahlgeschwindigkeit, dem Spraywinkel, der Spraypenetration sowie

der Tröpfchengröße und der Geschwindigkeitsverteilung charakterisiert. Die Kenntnis der primären Sprayparameter ist für die Konstruktion von SCR-Systemen und Modellierungsstudien von großer Bedeutung. Zahlreiche optische Methoden sind für die Beschreibung des gebildeten Sprays verfügbar, die dazu dienen, die Auswirkung von Betriebsbedingungen auf das Sprayverhalten zu bewerten. Damit verringert sich das Maß des Sprayaufpralls sowie der Filmbildung und damit das Risiko der Ablagerungsbildung. [32]

Um eine homogen gemischte, turbulente Strömung im Katalysatoreingang zu erreichen, wird vor dem Katalysator häufig ein statischer Mischer eingebaut. Dieser dient auch als zusätzliche Oberfläche zur Verdampfung. Erreicht ein Tröpfchen eine Wand des Abgasrohres oder den Mischer, sind abhängig von Temperatur, Geometrie und kinetischer Energie unterschiedliche Phänomene des Aufpralls zu beobachten. Bei niedriger Temperatur und Weber-Zahl bleibt das Tröpfchen auf der Oberfläche gehaftet. Ist die Weber-Zahl über der kritischen Weber-Zahl, so werden sich beim Aufprall sekundären Tröpfchen bilden, die auch rückprallen. Bei hoher Temperatur unter der kritischen Weber-Zahl läuft der Rückprall je nach genauem Parameter vollständig oder mit Tropfenzerfall ab. [46]

6.2 Ablagerungsbildung durch thermo-chemische Zersetzung von HWL

Ist die Wandtemperatur unterhalb der kritischen Temperatur, so bildet sich ein Flüssigkeitsfilm an der Oberfläche. Wenn die Tröpfchen die Wand benetzen, wird der Wärmeübergang zwischen dem Flüssigkeitsfilm und der Oberfläche deutlich höher als zwischen Gas und Wand. Dies zieht eine örtliche Kühlung der Wand nach sich. Der Flüssigkeitsfilm unterteilt sich in drei Regime: die Akkumulation, die Bewegung stromabwärts an der Wand und die Verdampfung im heißen Abgasstrom. [108] Die Temperatur des Flüssigkeitsfilms steigt nach der Einspritzung stetig und wird durch die Wasserverdampfung immer intensiver. Dadurch nimmt die Harnstoff-Konzentration in der

Lösung zu, die wiederum die Wasserverdampfung verlangsamt, wie in Kapitel 5.3 erläutert. Überschreitet die Konzentration die Sättigungskonzentration, fängt die Auskristallisation des Harnstoffs an. Dies geschieht in den meisten Fällen stromabwärts am Rand des Flüssigkeitsfilms. Die Ablagerung am Film dient auch als Barriere und staut die Flüssigkeit vor sich, was zu einer noch langsameren Verdampfung führt. Wird in den Flüssigkeitsfilm weiterhin HWL nachdosiert, so kann sich ein Teil des wasserlöslichen Harnstoffs wieder im Film lösen. Bei Temperaturen über einer Temperatur von 133°C schmilzt der feste Harnstoff und es bilden sich weitere Zersetzungsprodukte, wie in Kapitel 2.4 detailliert beschrieben. Experimente zeigen, dass die intensivste Ablagerungsbildung, die sogar zur Verstopfung des Abgasrohres führen kann, bei Wandtemperaturen zwischen 150°C und 250°C zu beobachten ist. [99]

Die chemische Zusammensetzung der Ablagerungen auf unterschiedlich temperierter Wand wurden von Tropea und Roisman studiert [109]. Die Ablagerungen an der Wand unter einer Temperatur von 150°C besteht ausschließlich aus Harnstoff. Die festen Harnstoff-Nebenprodukte an der zwischen 150°C und 250°C temperierten Wand wurden als eine Mischung aus Biuret, Triuret, Cyanursäure und Ammelid analysiert. Über einer Temperatur von 250°C bildet sich eine Ablagerung aus Cyanursäure, Ammelid und Ammelin. Die Ergebnisse sind im Einklang mit den eigenen Simulationen über HWL-Partikel.

6.3 Perspektive für zukünftige Antriebstechnologien

Ein Wechsel auf nachhaltige Energiequellen ist in naher Zukunft unvermeidbar, damit die menschliche Wirkung auf die Umwelt auf ein langfristig ertragbares Niveau gesenkt werden kann. Wie sich die neuen Technologien mit Blick auf die Zukunft der Harnstoff-SCR-Systeme auswirken, wird hier kurz zusammengefasst.

Im Transportsektor wird mechanische Energie – Bewegung – benötigt, die zurzeit aus unterschiedlichen primären Energiequellen stammt und von Verbrennungs- oder Elektromotoren umgewandelt wird.

Neben den klassischen Kraftstoffen für Verbrennungsmotoren, wie Diesel, Benzin oder Autogas, gibt es einige Alternativen, mit denen Verbrennungsmotoren betrieben werden können. Dazu gehören unter anderem Methan in komprimiertem oder verflüssigtem Zustand (CNG/LNG), Wasserstoff in komprimierter Form (CGH₂), Alkohole, wie Methanol und Ethanol, und Ether, wie Dimethylether (DME) und Polyoxymethylendimethylether (OME), beziehungsweise hydrierte Pflanzenöle (HVO). Diese Alternativkraftstoffe, aber auch Diesel, Benzin und Autogas sind aus Biomasse produzierbar und in dazu angepassten oder dafür konstruierten Verbrennungsmotoren einsetzbar. [17]

„Grüner“ Strom für Elektromotoren kann entweder mithilfe von erneuerbaren Energiequellen wie Solar-, Wind-, und Wasserenergie oder in Brennstoffzellen erzeugt werden. Die Brennstoffzellen können mit Benzin, Methan, Wasserstoff oder Ethanol betrieben werden, die ebenso aus Biomasse hergestellt werden können. Da die Herausforderung der Speicherung von der Elektrizität heute noch immer nicht komplett gelöst ist, bieten die power-to-gas- und power-to-liquid-Technologien eine Speicherungsalternative. Die so produzierten Kraftstoffe werden wiederum in Verbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen verwertet. [17]

Methan als Energiequelle hat im Vergleich zu den Benzinmotoren den Vorteil, dass sich der CO₂-Ausstoß bei identischem Wirkungsgrad um über 20% reduziert. Wenn die bei der Stromproduktion emittierten CO₂-Mengen seriös verglichen werden, ergibt sich ein erhebliches CO₂-Reduktionspotenzial gegenüber batterieelektrischen Fahrzeugen. [110]

Wasserstoff kann im Wasserspaltungsprozess mithilfe von Strom einfach produziert werden. Die Speicherung von Wasserstoff stellt die Entwickler aktuell noch vor Herausforderungen. [19]

Synthetische Kraftstoffe besitzen gleiche oder sehr ähnliche Eigenschaften wie Treibstoffe aus fossilen Quellen. Im Herstellungsprozess wird aus Biomasse oder mithilfe von Regenerativstrom oder Solarenergie Syngas produziert. Die als Syngas bezeichnete Gasmischung enthält Wasserstoff (H_2) und Kohlenmonoxid (CO), mit der mit Hilfe der gas-to-liquid-Technologie flüssige Kraftstoffe hergestellt werden. Der erhebliche Vorteil von synthetischen Kraftstoffen ist, dass diese in bereits betriebenen Anlagen weiterhin eingesetzt werden können. Dies wäre besonders im Verkehrssektor rentabel, da die Anzahl an Fahrzeugen immens ist. Der vollständige Wechsel auf emissionsarme Technologien in PKWs, wie Elektroautos oder Fahrzeugen mit Brennstoffzellen, ist in der Zukunft zwar möglich, die Umstellung auf erneuerbare Energiequellen durch synthetische Kraftstoffe könnte jedoch ein umweltfreundlicherer Weg für Gebrauchtwagenutzer sein. Auch schlagkräftige alternative Antriebstechnologien in Serienproduktion für schwere Nutzfahrzeuge, wie z.B. Baumaschinen, Landmaschinen oder Schiffe, sind heute noch nicht erreichbar. [111]

In Verbrennungsanlagen, in denen Luft bei der Verbrennung hohen Temperaturen ausgesetzt ist, werden Stickstoffoxide gebildet. Aufgrund dessen werden auch die mit Alternativkraftstoffen betriebenen Verbrennungsmotoren weiterhin NO_x -Minderungstechnologien benötigen. Bei Verbrennung von Wasserstoff ist die Wasserstoff-SCR die naheliegendste Technologie. Die Reduktionsreaktionen laufen nach der Dosierung von Wasserstoff auf einem Katalysator in einer Temperatur zwischen $65^\circ C$ und $200^\circ C$ ab, was den Bedingungen für Anlagen mit niedriger Abgastemperatur und Verbrennung in Magerbetrieb entgegenkommt. Bei der Verwendung anderer Kraftstoffe mit erneuerbaren Quellen in Verbrennungsmotoren ist der Einsatz der Harnstoff-SCR in Abgasnachbehandlungssystemen weiterhin möglich und vernünftig. [112]

7 Zusammenfassung

Die heute gängigen Abgasnachbehandlungssysteme in Dieselfahrzeugen arbeiten größtenteils mit Harnstoff-SCR-Systemen zur Abscheidung von Stickstoffoxiden. Harnstoff, der Vorläufer des Reduktionsmittels für die selektiven Reduktionsreaktionen, wird in Form von wässriger Lösung in den Abgasstrang dosiert. Während der thermo-chemischen Zersetzung der feinen Harnstoff-Wasser-Lösungströpfchen werden Ammoniak und Isocyanensäure freigesetzt, die im SCR-Katalysator mit den Stickstoffoxiden reagieren.

Homogene Gasphasenreaktionen von Ammoniak beziehungsweise Isocyanensäure mit den Abgaskomponenten wurden in dieser Arbeit untersucht. Reaktionen, die zwischen der Dosierstelle der Harnstoff-Wasser-Lösung und dem Eingang des Katalysators ablaufen, können die Randbedingungen des katalytischen Abscheidungsprozesses verändern; besonders unter erhöhter Temperatur und Druck, die für „pre-turbine“ und „closed-coupled“ Anordnungen repräsentative Parameter sind. Der Fokus dieser Studie liegt auf dem Effekt von NO_2 und erhöhtem Druck auf die Reaktionen in einer $\text{NH}_3/\text{NO}_x/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Mischung unter abgasrelevanten Bedingungen in Abhängigkeit von der Gastemperatur. Ein weiteres Ziel der Arbeit war die homogenen Reaktionen von Isocyanensäure mit anderen Abgaskomponenten zu erfassen. Da dafür kein geeigneter Mechanismus zur Verfügung stand, wurde im Rahmen dieser Arbeit einer entwickelt, mit Experimenten aus der Literatur validiert und für die weiteren Simulationen verwendet. Die Vorstellung des Entwicklungsprozesses sowie der Simulationsergebnisse sind ebenfalls Teil der Arbeit.

Im Laufe der thermo-chemischen Zersetzung gehen die feinen HWL-Tröpfchen nicht rückstandslos in die Gasphase über. Der Zersetzungsprozess, fokussiert auf die chemischen Reaktionen in der flüssig-festen Phase, wurde bei unterschiedlichen Gastemperaturen simuliert. Die Eigenschaften des zurückgebliebenen Restes und dessen mögliche Eliminierung in die Gasphase durch eine Hochtemperaturphase wurde ebenfalls untersucht.

Die Experimente für die Gasphasenreaktionen in der $\text{NH}_3/\text{NO}_x/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Mischung wurden in einem Gegenstromreaktor durchgeführt. Als Messungsbedingungen wurden mittlerer Temperaturbereich, von 473 K bis 923 K, 1 bar, 3 bar beziehungsweise 5 bar Druck und einem Gesamtvolumenstrom von 12,66 L/min gewählt. In der Gasmischung wurden die Konzentrationen von Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Ammoniak variiert, während der Sauerstoff- und Wasseranteil in allen Fällen konstant bei 10% beziehungsweise bei 5% lag. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet.

Die Simulation der Gasphasenreaktionen wurde wegen seiner größeren numerischen Stabilität in DETCHEM mit idealem Batch-Reaktormodell durchgeführt und danach auf das analoge ideale Strömungsrohr-Reaktormodell umgerechnet, um die Umsätze entlang der Reaktorzone zu bekommen. Nach ausführlicher Literaturrecherche über NH_3/NO_x -Mechanismen und dem Vergleich mit den Simulationsergebnissen wurde ein Mechanismus von Glarborg [64] gewählt und im Weiteren verwendet. Für ein besseres Verständnis der ablaufenden Prozesse wurde eine Reaktionsflussanalyse sowie eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt.

Mithilfe von numerischer Modellierung und experimentellen Untersuchungen werden geklärt, dass die Anwesenheit von NO_2 einen Reaktionspfad von NH_3 via H_2NO zu NO ermöglicht, der die für die NO_x -Reduktion zu einem optimalen NH_3 - NO_x -Verhältnis verschiebt. Dieser Effekt tritt bei höherer Temperatur und bei erhöhtem Druck vermehrt auf. In Niedertemperaturzonen verschiebt sich das NO/NO_2 -Verhältnis in Richtung NO hin zum thermodynamischen Gleichgewicht. Damit wird die für die schnelle SCR-Reaktionen eingestellte, optimale 1:1-Relation durch die Reduktion von NO_2 verändert. Bei einer detaillierten Modellierung von Harnstoff-SCR Systemen sollten diese neuen Zusammenhänge berücksichtigt werden, damit die Eduktkonzentrationen für die SCR-Reaktionen in der Gasmischung am Katalysatoreingang richtig angegeben werden können. Dadurch kann für eine effektive NO_x -Reduktion die Dosierung der Harnstoff-Wasser-Lösung und die Oxidation von NO im Abgasstrang von Dieselfahrzeugen genauer eingestellt werden.

Für die Modellierung von Reaktionen mit Isocyanensäure wurde ein eigener kinetischer Mechanismus entwickelt. Die Entwicklung war ein iterativer Prozess, in dem das Basismodell mit Reaktionen ergänzt wurde, die Parameter der sensitivsten Reaktionen zu Parametern aus anderen Quellen modifiziert wurden, um bereits veröffentlichte Experimente genau wiederzugeben.

Simulationen der Reaktionen von Isocyanensäure mit anderen Abgaskomponenten zeigten, dass die Anwesenheit von Isocyanensäure die NO_x -Minderung in der Gasphase über einer Temperatur von 900 K begünstigt; dennoch ist die Reduktion mit einer höheren N_2O -Emission verbunden. Die N_2O -Bildung wird durch Reaktionen mit NO_2 weiter verstärkt. Da die Messkampagne für Evaluierungsexperimente im mittleren Temperaturbereich für den selbst entwickelten Mechanismus nicht zustande kam, können weitere und sichere Aussagen erst nach der Validierung des verwendeten Mechanismus getroffen werden.

Für die Simulation der thermo-chemischen Zersetzung von HWL-Einzeltröpfchen in heißem Gasstrom wurde das MPTR-Tool von DETCHEM mit dem Tischer-Kuntz-Mechanismus verwendet. Das OD-Modell setzt eine homogene Temperatur- und Konzentrationsverteilung in der Gasphase sowie in der flüssig-festen Phase voraus, was für die Modellierung der ablaufenden Prozesse eine ausreichende Näherung ist. Der Wärmeübergangskoeffizient wurde aus der Nusselt-Zahl berechnet und damit ein realistisches Temperaturprofil in der Aufheizphase erzielt.

In der Studie über HWL-Partikel konnte festgestellt werden, dass deren Größe und Zusammensetzung nach der Wasserverdampfungs- und Harnstoffzersetzungphase stark von der Gastemperatur abhängen. Innerhalb von zwei Minuten nach dem Aufheizen in den Hochtemperaturbereich (400-600°C) sinkt der Durchmesser des verbleibenden flüssig-festen Partikels der HWL-Tröpfchen drastisch, eine vollständige Eliminierung ist jedoch innerhalb technisch relevanten Zeitskalen nicht möglich. Für die Handhabung der HWL-Partikelemission der Harnstoff-SCR-Systeme bieten diese detaillierten Ergebnisse eine erhebliche Hilfe.

Danksagung

„Ich habe meine Freude an Deinen Gesetzen“ – dieser Satz aus dem Psalm 119 bestätigte mich in meiner Entscheidung zu meinem Studienfach. Und auch dieser Satz begleitete mich auf dem langen, mit vielen Umwegen und mit mehreren Pausen belebten Weg meiner Promotion. Die wissenschaftlichen Ergebnisse dieses Weges sind in der vorliegenden Arbeit zusammengefasst – Zusammenhänge und neues Wissen an denen ich meine Freude hatte. Doch gab mir die Promotionszeit viel mehr als neue Kenntnisse, und dafür bin ich neben den fachlichen Fortschritten auch sehr dankbar.

Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann möchte ich mich für die Möglichkeit der Promotion und für die fachliche sowie menschliche Unterstützung bedanken. Prof. Dr. Matthias Olzmann danke ich für die Übernahme des Korreferats. Ich danke allen Kollegen von dem Institut der Technischen Chemie und Polymerchemie des Karlsruhe Instituts für Technologie für die fruchtbare und nette Zusammenarbeit sowie die lockere Arbeitsatmosphäre. Besonders Dank gilt an Dr. Steffen Tischer, Dr. Matthias Hettel und Dr. Lubow Maier für die fachliche Unterstützung. Danke an meiner „Doktorschwester“ Dr. Marion Börnhorst für wissenschaftliche und nichtwissenschaftliche Diskussionen und für ihre Motivation. Deniz Zengel bin ich dankbar für die Durchführung der Experimente. Ursula Schwald danke ich für ihr Zuhören, das mir in schwierigen Phasen sehr half. Martin Spoo bin ich dankbar für seine Hilfsbereitschaft bei IT-Angelegenheiten und auch für seine Freundschaft. Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeiten durch SFB/TRR 150. Ein großes Dankeschön verdienen Katharina und Manuel Magin sowie Dr. Corina Janzer für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

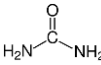
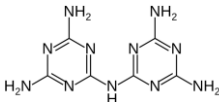
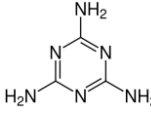
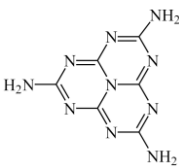
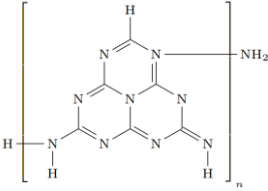
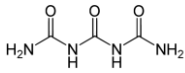
Robert, dir danke ich für deine Unterstützung aller Art und Euch, Botond, Miklós und László, dass ihr mich über das Wesentliche lehrt.

Karlsruhe, im Oktober 2022

Anhang

Tabelle A.1: Summen- und Strukturformel von chemischen Verbindungen, die in Harnstoff-Zersetzungsreaktionen mit von dem chemischen Formel abweichenden Symbol hingewiesen werden.

Spezies	Symbol	Summenformel	Strukturformel
Ammelid	Ammd	$C_3H_4N_4O_2$	
Ammelin	Ammn	$C_3H_5N_5O$	
Biuret	biu	$HN(CONH_2)_2$	
Cyanursäure	cya		
Dicyandiamid	Dcd	$C_2H_4N_4$	
Graphit-Kohlenstoff-Nitrid	g-C ₃ N ₄	g-C ₃ N ₄	

Harnstoff	urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	
Melam	Melam	$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_{11}$	
Melamin	Mela	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	
Melem	Melem	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{10}$	
Melon	Melon	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_9$	
Triuret	Triu		

Literaturverzeichnis

1. Press Service of Directorate General for Communication European Parliament, *Fit for 55: Parliament agrees to higher EU carbon sink ambitions by 2030*, J.D. Guillot and T. Haahr. European Parliament, 2022.
2. Canzler, D.W., Doll, D.C., Grube, D.T. and Stolten, P.D.D., *EU-Parlament stimmt für Verbrennerverbot*, in *www.sciencemediacenter.de*, Science Media Center Germany gGmbH, Heidelberg, 2022. [zitiert am 09.06.2022].
3. Doll, C. and Wietschel, M., *Statement zum Beschluss des EU-Parlaments zum Ausstieg aus dem Verbrennungsmotor für neue Pkw und leichte Nutzfahrzeuge bis 2035*, in *www.isi.fraunhofer.de*, Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung, Karlsruhe 2022. [zitiert am 09.06.2022].
4. Skalska, K., Miller, J.S. and Ledakowicz, S., *Trends in NOx abatement: A review*. Science of The Total Environment, 2010. 408(19), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.001>.
5. Jörß, W., Emele, L., Scheffler, M., Cook, V., Theloke, J., Thiruchittampalam, B., Dünnebeil, F. and Knörr, W., *Luftqualität 2020/2030: Weiterentwicklung von Prognosen für Luftschadstoffe unter Berücksichtigung von Klimastrategien*. Umweltbundesamt, 2014. p. 380.
6. Merker, G.P., Schwarz, C., 2009, Y., Title:, Title:, S., Published:, P., Publisher:, 619, N.o.P., ISBN: and DOI:, *Grundlagen Verbrennungsmotoren*. ATZ/MTZ-Fachbuch. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009. p. 619.
7. Oberfeld, G., *Auswirkungen der Luftschadstoffe auf die menschliche Gesundheit*. Amt der Salzburger Landesregierung, Landessanitätsdirektion, Referat Umweltmedizin, 2005.
8. Poetschke, F., *Stickstoffdioxid – gesundheitliche Bedeutung und die Rolle von Grenzwerten*, Umweltbundesamt, 2019, Dessau-Roßlau

9. Schneidemesser, E.v. and Saar, D., *Landwirtschaft, Ammoniak und Luftverschmutzung*, I.F.S. 1/2016, 2016, Potsdam p. 6
10. Hüttemann, U., *Feinstaub und die gesundheitlichen Folgen*. Gesundheitswesen, 2006. 68(03), DOI: 10.1055/s-2006-939622.
11. Börnhorst, M., *Urea-Water Sprays in NOx Emission Control Systems: Interaction with Solid Walls and Deposit Formation*. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2020. p. 249.
12. Wieler, J. *Euro 6d: Was hinter der Abgasnorm steckt und ab wann sie gilt*. 2021 04/02/2021 [zitiert am 06/12/2021]; Available from: <https://www.adac.de/rund-ums-fahrzeug/auto-kaufen-verkaufen/neuwagenkauf/euro-6d-temp-modelle/>.
13. Wang, T., *Chapter Two - Coal-fired power plants emission standards*, in *Advances in Ultra-Low Emission Control Technologies for Coal-Fired Power Plants*, Y. Zhang, et al., Editors. Woodhead Publishing, 2019. p. 25-38.
14. World Bank Group, *Engine Emission Standards*, in *Stationary engines*, Stationary engines, 2006.
15. Dr. Fatih Birol (ed.), *Energy and Air Pollution*, I.E. Agency, 2016, Paris
16. Reif, K., *Abgastechnik für Verbrennungsmotoren*. Bosch Fachinformation Automobil. Springer, Wiesbaden, 2015.
17. Tschöke, H., Mollenhauer, K. and Maier, R., *Handbuch Dieselmotoren*. Springer Reference Technik. Springer, Wiesbaden, 2018.
18. Deutschmann, O. and Grunwaldt, J.-D., *Abgasnachbehandlung in mobilen Systemen: Stand der Technik, Herausforderungen und Perspektiven Exhaust Gas Aftertreatment in Mobile Systems: Status, Challenges, and Perspectives*. Chemie Ingenieur Technik, 2013. 85(5), DOI: 10.1002/cite.201200188.
19. Strauß, K., *Kraftwerkstechnik: zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*. Springer Berlin, 2016.
20. Brack, W., Heine, B., Birkhold, F., Kruse, M., Schoch, G., Tischer, S. and Deutschmann, O., *Kinetic modeling of urea decomposition based on systematic thermogravimetric analyses of urea and its most*

- important by-products*. Chemical Engineering Science, 2014. 106(0), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2013.11.013>.
21. Günter, T., Pesek, J., Schäfer, K., Bertótiné Abai, A., Casapu, M., Deutschmann, O. and Grunwaldt, J.-D., *Cu-SSZ-13 as pre-turbine NOx-removal-catalyst: Impact of pressure and catalyst poisons*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. 198, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.005>.
 22. Koebel, M., Elsener, M. and Madia, G., *Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO2 at Low Temperatures*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. 40(1), DOI: 10.1021/ie000551y.
 23. Nova, I. and Tronconi, E., *Urea-SCR Technology for DeNOx After Treatment of Diesel Exhausts*. Springer, New York, 2014. p. 715.
 24. Friebel, J. and Köpsel, R.F.W., *The fate of nitrogen during pyrolysis of German low rank coals — a parameter study*. Fuel, 1999. 78(8), DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00008-3.
 25. Sterner, T. and Turnheim, B., *Innovation and diffusion of environmental technology: Industrial NOx abatement in Sweden under refunded emission payments*. Ecological Economics, 2009. 68(12), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2009.06.028>.
 26. Chen, J.-M. and Ma, J.-F., *Abiotic and Biological Mechanisms of Nitric Oxide Removal from Waste Air in Biotrickling Filters*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2006. 56(1), DOI: 10.1080/10473289.2006.10464433.
 27. Gómez-García, M.A., Pitchon, V. and Kiennemann, A., *Pollution by nitrogen oxides: an approach to NOx abatement by using sorbing catalytic materials*. Environment International, 2005. 31(3), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.09.006>.
 28. Heck, R.M., *Catalytic abatement of nitrogen oxides—stationary applications*. Catalysis Today, 1999. 53(4), DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00139-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00139-X).
 29. Romero, C.E. and Wang, X., *Chapter Three - Key technologies for ultra-low emissions from coal-fired power plants*, in *Advances in Ultra-Low*

- Emission Control Technologies for Coal-Fired Power Plants*, Y. Zhang, et al., Editors. Woodhead Publishing, 2019. p. 39-79.
30. Sun Mok, Y. and Young Yoon, E., *Effect of Ozone Injection on the Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides*. *Ozone: Science & Engineering*, 2006. 28(2), DOI: 10.1080/01919510600559278.
 31. Kasuya, F., Glarborg, P., Johnsson, J.E. and Dam-Johansen, K., *The thermal DeNO_x process: Influence of partial pressures and temperature*. *Chemical Engineering Science*, 1995. 50(9), DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00008-5](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(95)00008-5).
 32. Börnhorst, M. and Deutschmann, O., *Advances and challenges of ammonia delivery by urea-water sprays in SCR systems*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2021. 87, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100949>.
 33. Lyon, R.K. and Benn, D., *Kinetics of the NO-NH₃-O₂ reaction*. *Symposium (International) on Combustion*, 1979. 17(1), DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0082-0784\(79\)80060-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0082-0784(79)80060-0).
 34. Miller, J.A. and Bowman, C.T., *Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1989. 15(4), DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0360-1285\(89\)90017-8](http://dx.doi.org/10.1016/0360-1285(89)90017-8).
 35. Kjaergaard, K., Glarborg, P., Dam-Johansen, K. and Miller, J.A., *Pressure effects on the thermal de-NO_x process*. *Symposium (International) on Combustion*, 1996. 26(2), DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80030-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80030-0).
 36. Alzueta, M.U., Røjel, H., Kristensen, P.G., Glarborg, P. and Dam-Johansen, K., *Laboratory Study of the CO/NH₃/NO/O₂ System: Implications for Hybrid Reburn/SNCR Strategies*. *Energy & Fuels*, 1997. 11(3), DOI: 10.1021/ef960140n.
 37. Bae, S.W., Roh, S.A. and Kim, S.D., *NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction (SNCR) process*. *Chemosphere*, 2006. 65(1), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.040>.

38. Li, H., Han, K., Liu, H. and Lu, C., *Experimental and Modeling Study on de-NO_x Characteristics of Selective Non-catalytic Reduction in O₂/CO₂ Atmosphere*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2014. 22(8), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2014.06.002>.
39. Cao, Q., Liu, H., Wu, S.H., Zhao, L.P. and Huang, X. *Kinetic Study of Promoted SNCR Process by Different Gas Additives*. in 2008 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. 2008.
40. Wu, S., Cao, Q., Liu, H., An, Q. and Huang, X., *Experimental and Modeling Study of the Effects of Gas Additives on the Thermal DeNO_x Process*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010. 18(1), DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60335-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60335-3).
41. Silver, J.A., *The effect of sulfur on the thermal DeNO_x process*. Combustion and Flame, 1983. 53(1), DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180\(83\)90002-0](http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180(83)90002-0).
42. Hou, X., Zhang, H., Pilawska, M., Lu, J. and Yue, G., *The formation of N₂O during the reduction of NO by NH₃*. Fuel, 2008. 87(15–16), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.05.009>.
43. Caton, J. and Xia, Z., *The Selective Non-Catalytic Removal (SNCR) of Nitric Oxides From Engine Exhaust Streams: Comparison of Three Processes*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of The Asme, 2004. 126, DOI: 10.1115/1.1688366.
44. Chen, S.L., Cole, J.A., Heap, M.P., Kramlich, J.C., McCarthy, J.M. and Pershing, D.W., *Advanced NO_x reduction processes using-NH and -CN compounds in conjunction with staged air addition*. Symposium (International) on Combustion, 1989. 22(1), DOI: 10.1016/S0082-0784(89)80124-9.
45. Brouwer, J., Heap, M.P., Pershing, D.W. and Smith, P.J., *A model for prediction of selective noncatalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia, urea, and cyanuric acid with mixing limitations in the presence of co*. Symposium (International) on Combustion, 1996. 26(2), DOI: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80036-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80036-1).
46. Börnhorst, M. and Deutschmann, O., *Single droplet impingement of urea water solution on a heated substrate*. International Journal of

- Heat and Fluid Flow, 2018. 69, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2017.10.007>.
47. Kuhn, C., Schweigert, D., Kuntz, C. and Börnhorst, M., *Single droplet impingement of urea water solution on heated porous surfaces*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021. 181, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121836>.
48. Rood, S., Eslava, S., Manigrasso, A. and Bannister, C., *Recent advances in gasoline three-way catalyst formulation: A review*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, 2019. 234(4), DOI: [10.1177/0954407019859822](https://doi.org/10.1177/0954407019859822).
49. Kuntz, C., Kuhn, C., Weickenmeier, H., Tischer, S., Börnhorst, M. and Deutschmann, O., *Kinetic modeling and simulation of high-temperature by-product formation from urea decomposition*. Chemical Engineering Science, 2021. 246, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116876>.
50. Deutschmann, O., Tischer, S., Correa, C., Chatterjee, D., Kleditzsch, S., Janardhanan, V., Mladenov, N., Minh, H.D., Karadeniz, H. and Hettel, M., *DETCHEM User Manual Version 2.5* STZ 240 Simulation of Reactive Flows, Germany, 2014.
51. Lyon, R.K., *The NH₃-NO-O₂ reaction*. International Journal of Chemical Kinetics, 1976. 8(2), DOI: [10.1002/kin.550080213](https://doi.org/10.1002/kin.550080213).
52. Lyon, R.K., *Thermal DeNO_x Controlling nitrogen oxides emissions by a noncatalytic process*. Environmental Science & Technology, 1987. 21(3), DOI: [10.1021/es00157a002](https://doi.org/10.1021/es00157a002).
53. Caton, J.A. and Siebers, D.L., *Comparison of Nitric Oxide Removal by Cyanuric Acid and by Ammonia*. Combustion Science and Technology, 1989. 65(4-6), DOI: [10.1080/00102208908924054](https://doi.org/10.1080/00102208908924054).
54. Glarborg, P., Dam-Johansen, K. and Miller, J.A., *The reaction of ammonia with nitrogen dioxide in a flow reactor: Implications for the NH₂ + NO₂ reaction*. International Journal of Chemical Kinetics, 1995. 27(12), DOI: [10.1002/kin.550271207](https://doi.org/10.1002/kin.550271207).

55. Miller, J.A. and Glarborg, P., *Modeling the Thermal De-NO_x Process: Closing in on a Final Solution*. International Journal of Chemical Kinetics, 1999. 31(11).
56. Skreiberg, Ø., Kilpinen, P. and Glarborg, P., *Ammonia chemistry below 1400 K under fuel-rich conditions in a flow reactor*. Combustion and Flame, 2004. 136(4), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2003.12.008>.
57. Klippenstein, S.J., Harding, L.B., Glarborg, P. and Miller, J.A., *The role of NNH in NO formation and control*. Combustion and Flame, 2011. 158(4), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.12.013>.
58. Song, Y., Hashemi, H., Christensen, J.M., Zou, C., Marshall, P. and Glarborg, P., *Ammonia oxidation at high pressure and intermediate temperatures*. Fuel, 2016. 181, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.100>.
59. Glarborg, P., Dam-Johansen, K., Miller, J.A., Kee, R.J. and Coltrin, M.E., *Modeling the thermal DENO_x process in flow reactors. Surface effects and Nitrous Oxide formation*. International Journal of Chemical Kinetics, 1994. 26(4), DOI: 10.1002/kin.550260405.
60. Vilas, E. and Glarborg, P., *The selective non-catalytic reduction of NO with ammonia at high oxygen concentration*, 2004, DTU, Kgs. Lyngby
61. Konnov, A.A. and Ruyck, J.D., *Kinetic Modeling of Nitrogen Oxides Decomposition at Flame Temperatures*. Combustion Science and Technology, 1999. 149(1-6), DOI: 10.1080/00102209908952099.
62. Konnov, A.A., Zhu, J.N., Bromly, J.H. and Zhang, D.-k., *The effect of NO and NO₂ on the partial oxidation of methane: experiments and modeling*. Proceedings of the Combustion Institute, 2005. 30(1), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2004.07.012>.
63. Warnatz, J., *Rate Coefficients in the C/H/O System*, in *Combustion Chemistry*, W.C. Gardiner, Editor. Springer US, New York, NY, 1984. p. 197-360.
64. Glarborg, P., Miller, J.A., Ruscic, B. and Klippenstein, S.J., *Modeling nitrogen chemistry in combustion*. Progress in Energy and

- Combustion Science, 2018. 67, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.01.002>.
65. Song, S., Hanson, R.K., Bowman, C.T. and Golden, D.M., *Shock tube determination of the overall rate of $\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{products}$ in the thermal De-NO_x temperature window*. International Journal of Chemical Kinetics, 2001. 33(11), DOI: 10.1002/kin.1068.
66. Miller, J.A., Smooke, M.D., Green, R.M. and Kee, R.J., *Kinetic Modeling of the Oxidation of Ammonia in Flames*. Combustion Science and Technology, 1983. 34(1-6), DOI: 10.1080/00102208308923691.
67. Lindstedt, R.P., Lockwood, F.C. and Selim, M.A., *A Detailed Kinetic Study of Ammonia Oxidation*. Combustion Science and Technology, 1995. 108(4-6), DOI: 10.1080/00102209508960400.
68. Duynslaegher, C., Jeanmart, H. and Vandooren, J., *Ammonia combustion at elevated pressure and temperature conditions*. Fuel, 2010. 89(11), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.008>.
69. Mathieu, O. and Petersen, E.L., *Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of Ammonia and related NO_x chemistry*. Combustion and Flame, 2015. 162(3), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.08.022>.
70. Salimian, S., Hanson, R.K. and Kruger, C.H., *High temperature study of the reactions of O and OH with NH₃*. International Journal of Chemical Kinetics, 1984. 16(6), DOI: 10.1002/kin.550160609.
71. Kobayashi, H., Hayakawa, A., Somarathne, K.D., Kunkuma A. and Okafor, Ekenechukwu C., *Science and technology of ammonia combustion*. Proceedings of the Combustion Institute, 2019. 37(1), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.09.029>.
72. Bertótiné Abai, A., Zengel, D., Janzer, C., Maier, L., Grunwaldt, J.-D., Olzmann, M. and Deutschmann, O., *Effect of NO₂ on Gas-Phase Reactions in lean NO_x/NH₃/O₂/H₂O Mixtures at Conditions Relevant for Exhaust Gas Aftertreatment*. SAE Technical Papers, 2021, DOI: 10.4271/2021-01-5005.

73. Lyon, R.K. and Cole, J.A., *A reexamination of the RapreNOx process*. Combustion and Flame, 1990. 82(3), DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(90\)90013-H](https://doi.org/10.1016/0010-2180(90)90013-H).
74. Miller, J.A. and Bowman, C.T., *Kinetic modeling of the reduction of nitric oxide in combustion products by isocyanic acid*. International Journal of Chemical Kinetics, 1991. 23(4), DOI: 10.1002/kin.550230403.
75. Konnov, A.A., *Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism*. Combustion and Flame, 2009. 156(11), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.03.016>.
76. Lamoureux, N., Merhubi, H.E., Pillier, L., de Persis, S. and Desgroux, P., *Modeling of NO formation in low pressure premixed flames*. Combustion and Flame, 2016. 163, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.11.007>.
77. Shrestha, K.P., Seidel, L., Zeuch, T. and Mauss, F., *Kinetic Modeling of NOx Formation and Consumption during Methanol and Ethanol Oxidation*. Combustion Science and Technology, 2019. 191(9), DOI: 10.1080/00102202.2019.1606804.
78. Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriarty, N.W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C.T., Hanson, R.K., Song, S., Jr., W.C.G., Lissianski, V.V. and Qin, Z., *GRI-Mechanism 3.0*, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, 1999.
79. Siebers, D.L. and Caton, J.A., *Removal of nitric oxide from exhaust gas with cyanuric acid*. Combustion and Flame, 1990. 79(1), DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180\(90\)90086-7](http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180(90)90086-7).
80. Glarborg, P., Kristensen, P.G., Jensen, S.H. and Dam-Johansen, K., *A flow reactor study of HNCO oxidation chemistry*. Combustion and Flame, 1994. 98(3), DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90239-9](http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180(94)90239-9).
81. Konnov, A.A. and De Ruyck, J., *Kinetic modeling of the decomposition and flames of hydrazine*. Combustion and Flame, 2001. 124(1–2), DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-2180\(00\)00187-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-2180(00)00187-5).

82. Dyakov, I.V., Konnov, A.A., Ruyck, J.D., Bosschaart, K.J., Brock, E.C.M. and De Goey, L.P.H., *Measurement of adiabatic burning velocity in methane-oxygen-nitrogen mixtures*. Combustion Science and Technology, 2001. 172(1), DOI: 10.1080/00102200108935839.
83. Alzueta, M. and Hernández, J., *Ethanol oxidation and its interaction with nitric oxide*. Energy & Fuels, 2002. 16(1).
84. Marrodán, L., Arnal, Á.J., Millera, Á., Bilbao, R. and Alzueta, M.U., *High-pressure ethanol oxidation and its interaction with NO*. Fuel, 2018. 223.
85. Leplat, N., Dagaut, P., Togbé, C. and Vandooren, J., *Numerical and experimental study of ethanol combustion and oxidation in laminar premixed flames and in jet-stirred reactor*. Combustion and Flame, 2011. 158(4).
86. Schmitt, S., Schwarz, S., Ruwe, L., Horstmann, J., Sabath, F., Maier, L., Deutschmann, O. and Kohse-Höinghaus, K., *Homogeneous conversion of NO_x and NH₃ with CH₄, CO, and C₂H₄ at the diluted conditions of exhaust-gases of lean operated natural gas engines*. International Journal of Chemical Kinetics, 2020. 53, DOI: <https://doi.org/10.1002/kin.21435>.
87. Coppens, F.H.V., De Ruyck, J. and Konnov, A.A., *The effects of composition on burning velocity and nitric oxide formation in laminar premixed flames of CH₄ + H₂ + O₂ + N₂*. Combustion and Flame, 2007. 149(4), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.02.004>.
88. Schaber, P.M., Colson, J., Higgins, S., Thielen, D., Anspach, B. and Brauer, J., *Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel*. Thermochemica Acta, 2004. 424(1), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.018>.
89. Tischer, S., Börnhorst, M., Amsler, J., Schoch, G. and Deutschmann, O., *Thermodynamics and reaction mechanism of urea decomposition*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019. 21(30), DOI: 10.1039/c9cp01529a.
90. Bernhard, A.M., Peitz, D., Elsener, M., Wokaun, A. and Kröcher, O., *Hydrolysis and thermolysis of urea and its decomposition byproducts*

- biuret, cyanuric acid and melamine over anatase TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. 115–116(0), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.013>.
91. Wang, D., Dong, N., Niu, Y. and Hui, S., *A Review of Urea Pyrolysis to Produce NH₃ Used for NO_x Removal*. Journal of Chemistry, 2019. 2019, DOI: 10.1155/2019/6853638.
92. Koebel, M., Elsener, M. and Kleemann, M., *Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines*. Catalysis Today, 2000. 59(3–4), DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00299-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00299-6).
93. Park, J. and Lin, M.C., *A Mass Spectrometric Study of the NH₂ + NO₂ Reaction*. The Journal of Physical Chemistry A, 1997. 101(14), DOI: 10.1021/jp963720u.
94. Musa, S.N.A., Saito, M., Furuhashi, T. and Arai, M., *Evaporation characteristics of a single aqueous urea solution droplet*. Proceedings of the 10th International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, 2006.
95. Wang, T.J., Baek, S.W., Lee, S.Y., Kang, D.H. and Yeo, G.K., *Experimental investigation on evaporation of urea-water-solution droplet for SCR applications*. AIChE Journal, 2009. 55(12), DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.11939>.
96. Wei, L., Youtong, Z. and Asif, M., *Investigation on UWS evaporation for vehicle SCR applications*. AIChE Journal, 2016. 62(3), DOI: 10.1002/aic.15078.
97. Kontin, S., Höfler, A., Koch, R. and Bauer, H.-J. *Heat and Mass Transfer accompanied by Crystallisation of single Particles containing Urea-water-solution*. in ILASS – Europe 2010, 23rd Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems. 2010. Brno, Czech Republic.
98. Surendran, M., Anand, T.N.C. and Bakshi, S., *Experimental investigation of the evaporation behavior of urea-water-solution droplets exposed to a hot air stream*. AIChE Journal, 2020. 66(2), DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.16845>.

99. Brack, W., Heine, B., Birkhold, F., Kruse, M. and Deutschmann, O., *Formation of Urea-Based Deposits in an Exhaust System: Numerical Predictions and Experimental Observations on a Hot Gas Test Bench*. Emission Control Science and Technology, 2016. 2(3), DOI: 10.1007/s40825-016-0042-2.
100. Koebel, M. and Strutz, E.O., *Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003. 42(10), DOI: 10.1021/ie020950o.
101. Birkhold, F., Meingast, U., Wassermann, P. and Deutschmann, O., *Modeling and simulation of the injection of urea-water-solution for automotive SCR DeNOx-systems*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. 70(1–4), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.035>.
102. Surendran, M., Bakshi, S. and Anand, T.N.C., *A computational model for the evaporation of urea-water-solution droplets exposed to a hot air stream*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021. 168, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120878>.
103. Stein, M., Bykov, V., Bertótiné Abai, A., Janzer, C., Maas, U., Deutschmann, O. and Olzmann, M., *A reduced model for the evaporation and decomposition of urea–water solution droplets*. International Journal of Heat and Fluid Flow, 2018. 70, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2018.02.005>.
104. Deutschmann, O., Tischer, S., Correa, C., Chatterjee, D., Kleditzsch, S., Janardhanan, V., Mladenov, N., Minh, H.D., Karadeniz, H. and Hettel, M., *DETCHEM Software Package*, 2014.
105. Wozniak, G., *Zerstäubungstechnik : Prinzipien, Verfahren, Geräte*. VDI-Buch. Springer Berlin, Heidelberg, 2003. p. 176.
106. Nishad, K., Stein, M., Ries, F., Bykov, V., Maas, U., Deutschmann, O., Janicka, J. and Sadiki, A., *Thermal decomposition of a single Adblue® droplet including wall–film formation in turbulent cross-flow in an SCR system*. Energies, 2019. 12(13), DOI: 10.3390/en12132600.

107. Lauer, T., *Preparation of Ammonia from Liquid AdBlue – Modeling Approaches and Future Challenges*. Chemie Ingenieur Technik, 2018. 90(6), DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201700107>.
108. Grout, S., Blaisot, J.-B., Pajot, K. and Osbat, G., *Experimental investigation on the injection of an urea–water solution in hot air stream for the SCR application: Evaporation and spray/wall interaction*. Fuel, 2013. 106, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.022>.
109. Tropea, C. and Roisman, I.V., *Modeling of spray impact on solid surfaces*. 2000. 10(3-5), DOI: 10.1615/AtomizSpr.v10.i3-5.80.
110. Koch, T., *Niemand hat uns bislang widerlegt*, J. Meiners. Peter Schwerdtmann, Stadthagen, <https://www.auto-medienportal.net/artikel/detail/56725>, 2021.
111. Basshuysen, R.v. and Flierl, R., *Erdgas, erneuerbares Methan und E-Kraftstoffe für den Fahrzeugantrieb*. Der Fahrzeugantrieb. Springer Vieweg Wiesbaden, 2015. p. 503.
112. Eßer, E., Schröder, D., Nartova, A.V., Dmitrachkov, A.M. and Kureti, S., *Reduction of NOx by H2 on WOx-Promoted Pt/Al2O3/SiO2 Catalysts Under O2-Rich Conditions*. Catalysis Letters, 2022. 152(6), DOI: 10.1007/s10562-021-03747-w.

Bertótiné Abai, Anna

PERSÖNLICHE ANGABEN

GEBURTSDATUM

29. MAI 1990

GEBURTSORT

TATA (UNGARN)

AUSBILDUNG

2014-2022

PROMOTION

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP)
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Selective katalytische Reduktion von Stickstoffoxiden mittels
Harnstoff-Wasser-Lösung: homogene Gasphasen-reaktionen,
Tropfenverdampfung und Partikelbildung

2012-2014

MASTERSTUDIUM IN MASCHINENBAU (ausgezeichnet)

Technische Universität Budapest (TUB) in Ungarn

Fakultät für Maschinenbau, Vertiefungsrichtung Verfahrenstechnik

Masterthesis: Konstruktion eines Labormodells für ein industrielles
Wasserreinigungssystem

2008-2012

BACHELORSTUDIUM IN MASCHINENBAU (ausgezeichnet)

Technische Universität Budapest (TUB) in Ungarn

Fakultät für Maschinenbau, Vertiefungsrichtung Verfahrenstechnik

1996-2008

GRUNDSCHULE, GYMNASIUM

Schulzentrum Szent Mór, Pécs (Ungarn)

PREISE UND STIPENDIEN

2012

SIEMENS-PREIS, FÜR AUSGEZEICHNETE BACHELORARBEIT
mit Titel Technische Planung eines Biogasreinigungssystems

SS2013

AUSLANDSSEMESTER, MIT ERASMUS STIPENDIUM
am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

BERUFSERFAHRUNG

2014-2022

WISSENSCHAFTLICHE MITARBEITERIN
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP)
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

2013-2014

PRAKTIKANTIN IN FORSCHUNGSPROJEKT
am Lehrstuhl für Strömungslehre

2011

PRAKTIKANTIN IN F+E ABTEILUNG
bei Firma Vivonic, in Sailauf (Deutschland)

2010-2012; 2014

WISSENSCHAFTLICHE HILFSKRAFT MIT LEHRAUFGABEN
am Lehrstuhl für Hydrodynamische Systeme (TUB) und
am Lehrstuhl für Strömungslehre (TUB)

PUBLIKATIONEN

Bertótiné Abai, A., Zengel, D., Janzer, C., Maier, L., Grunwaldt, J.-D., Olzmann, M. and Deutschmann, O., *Effect of NO₂ on Gas-Phase Reactions in lean NO_x/NH₃/O₂/H₂O Mixtures at Conditions Relevant for Exhaust Gas Aftertreatment*. SAE Technical Papers, 2021, DOI: 10.4271/2021-01-5005.

Günter, T., Pesek, J., Schäfer, K., Bertótiné Abai, A., Casapu, M., Deutschmann, O. and Grunwaldt, J.-D., *Cu-SSZ-13 as pre-turbine NO_x-removal-catalyst: Impact of pressure and catalyst poisons*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. 198, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.005>.

Stein, M., Bykov, V., Bertótiné Abai, A., Janzer, C., Maas, U., Deutschmann, O. and Olzmann, M., *A reduced model for the evaporation and decomposition of urea–water solution droplets*. International Journal of Heat and Fluid Flow, 2018. 70, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2018.02.005>.

KONFERENZBEITRÄGEN

VORTRAG

Bertótiné Abai, A. and Deutschmann, O. *Modelling and Numerical Simulation of Multiphase Chemical Reactions in Diesel Aftertreatment Systems*, International Workshop on Near Wall Reactive Flows. 2017. Darmstadt.

POSTER

Bertótiné Abai, A., Börnhorst, M., Tischer, S., Schoch, G. and Deutschmann, O. *Investigation of Deposit Formation in Urea-SCR Systems: Kinetic and Numerical Modeling of Urea Decomposition*, International Combustion Institute Summer School on Near-Wall Reactive Flows. 2016. Bensheim.

Bertótiné Abai, A., Janzer, C., Günter, T. and Deutschmann, O. *Numerical Simulation and Experimental Study of Gas Phase Reactions in Selective Catalytic Reduction Systems of Automotive Applications*, Jahrestreffen Reaktionstechnik. 2017. Würzburg.

Bertótiné Abai, A., Börnhorst, M., Tischer, S. and Deutschmann, O. *Modeling of Interface-Reactions in Urea-SCR System*, International Symposium on Modeling of Exhaust-Gas After-Treatment - MODEGAT V 2017. Bad Herrenalb

Bertótiné Abai, A., Tischer, S. and Deutschmann, O. *Contribution of Urea and its Derivatives to Particulate Emission of Diesel Vehicles*, International Symposium on Modeling of Exhaust-Gas After-Treatment - MODEGAT VII 2022. Bad Herrenalb.