

Entwicklung eines Ammoniak-Generators zur Bereitstellung des
Reduktionsmittels für die katalysierte NO_x-Verminderung in
sauerstoffreichen Kraftfahrzeug-Abgasen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie
der
Universität Karlsruhe
angenommene
Dissertation

von
Diplom-Chemiker
Dirk Stieger
aus Weingarten / Württemberg

Dekan: Prof. Dr. M. Ballauff

Erster Gutachter: Prof. Dr. W. Weisweiler

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. D. Fenske

Tag der mündlichen Prüfung: 12.05.2000

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 1996 bis November 1999 am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH).

Herrn Prof. Dr. W. Weisweiler danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und für die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Für die ständige Diskussionsbereitschaft danke ich allen Kolleginnen und Kollegen, insbesondere den Herren F. Buchholz, C. Walz, S. Schmitzer, E. Frank, S. Kureti, M. Schneider und O. Görke.

Besonderer Dank gilt Herrn Herberger für seine stete Hilfsbereitschaft bei Aufbau-, Umbau- und Reparaturarbeiten.

Dem Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung (PEF) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

MEINEN ELTERN

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG

1 EINLEITUNG	1
1.1 Einführung	1
1.2 Möglichkeiten zur Minderung der NO _x -Emissionen in sauerstoffreichen Abgasen.....	3
2 STAND DER FORSCHUNG UND TECHNIK	5
3 AUFGABENSTELLUNG	8
4 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	10
4.1 Grundlagen zur Ermittlung thermodynamischer Daten	10
4.2 Grundlagen zur Ermittlung kinetischer Daten	12
4.2.1 Ermittlung kinetischer Daten aus thermoanalytischen Untersuchungen	13
4.2.2 Ermittlung kinetischer Daten aus isothermen Messungen.....	15
4.2.3 Ermittlung kinetischer Daten aus nicht-isothermen Messungen	17
4.3 Grundlagen der Wärmeübertragung.....	18
4.4 Messungen zur Aktivität eines Katalysators.....	20
5 AUSWAHL DER POTENTIELLEN NH ₃ -ABSPALTENDEN SUBSTANZEN	22
5.1 Sich verbrauchende NH ₃ -abgebende Substanzen	22
5.1.1 Ammoniumhydrogencarbonat NH ₄ HCO ₃	22
5.1.2 Ammoniumcarbonat (NH ₄) ₂ CO ₃	23
5.1.3 Ammoniumacetat NH ₄ CH ₃ CO ₂	23
5.1.4 Ammoniumcarbamat NH ₂ CO ₂ NH ₄	23
5.2 Ammoniak-Speichersubstanzen.....	25
5.2.1 Eisen(II)-amminchloride.....	25
5.2.2 Kobalt(II)-amminchloride.....	25
5.2.3 Nickel(II)-amminchloride	26
5.2.4 Kupfer(II)-amminchloride	26

6 VERWENDETE ANALYSEMETHODEN	29
6.1 Thermogravimetrie	29
6.2 Differenz-Scanning-Kalorimetrie	29
6.3 Temperaturprogrammierte Desorption	30
6.4 Nicht dispersive Infrarot-Spektroskopie	30
6.5 Chemilumineszenz	31
6.6 Elementaranalyse	32
6.7 Naßchemische Ammoniak-Analytik	32
7 BEWERTUNG UND SELEKTION DER NH ₃ -ABSPALTENDEN SUBSTANZEN	33
7.1. Experimentelles Vorgehen	33
7.1.1 TG/DSC-Untersuchungen	33
7.1.2 Untersuchungen mittels Temperaturprogrammierter Desorption	35
7.2 Untersuchungen der sich rückstandsfrei zersetzenden Substanzen	35
7.3 Untersuchung der Ammoniak-Speichersubstanzen	38
7.3.1 Untersuchungen zur thermischen Stabilität und Amminierung der Übergangsmetallchloride	38
7.3.2 Ergebnisse der TG-Untersuchungen der Ammoniakate	39
7.3.3 Ergebnisse der TPD-Untersuchungen	43
7.3.4 Ergebnisse der Elementaranalyse	45
7.3.5 Ergebnisse der DSC-Untersuchungen	45
7.4 Diskussion der Ergebnisse	48
8 VERSUCHE ZUR BEREITSTELLUNG DES REDUKTIONSMITTELS MIT DEM AMMONIAK-GENERATOR	53
8.1 Der Ammoniak-Generator	53
8.2 Versuche mit Ammoniumhydrogencarbonat	54
8.3 Versuche mit Ammoniumcarbammat	56
8.3.1 Versuche mit zyklischer Gasentnahme	56
8.3.2 Bestimmung des Gleichgewichtsdrucks von Ammoniumcarbammat	60
8.4 Optimierung des Ammoniak-Generators und Adaption an eine SCR-Anlage	61
8.4.1 Apparativer Aufbau des modifizierten Ammoniak-Generators	62
8.4.2 Versuche zur Bereitstellung von Ammoniak im Zwischenbehälter	63
8.4.3 Apparativer Aufbau der SCR-Anlage und verwendetes Katalysatorsystem	65
8.4.4 Vergleichende Messung des NO _x -Umsatzes bei alternativer Bereitstellung des Reduktionsmittels	67
8.4.5 Bestimmung der Kapazitätsgrenze des Ammoniak-Generators	69

8.5 Diskussion der Ergebnisse	71
9 REAKTORTECHNISCHE MODELLIERUNG DES AMMONIAK-GENERATORS.....	76
9.1 Ermittlung thermodynamischer Daten für den Zerfall von Ammoniumcarbamat.....	76
9.2 Bestimmung formalkinetischer Parameter zum thermischen Zerfall von Ammoniumcarbamat	78
9.2.1 Bestimmung der kinetischen Daten aus isothermen Messungen.....	78
9.2.2 Bestimmung der kinetischen Daten aus nicht-isothermen Messungen.....	82
9.3 Simulation der thermischen Zersetzung von Ammoniumcarbamat.....	83
9.4 Betrachtungen zur Wärmeübertragung vom Heizmedium auf Ammoniumcarbamat	87
9.4.1 Wärmeübergang vom Kühlwasser auf die Reaktorwand.....	90
9.4.2 Wärmeleitung in der Reaktorwand	93
9.4.3 Wärmeübergang von der Reaktorwand auf die Ammoniumcarbamat- Schüttung.....	94
9.4.4 Berechnung des Wärmedurchgangs.....	96
9.4.5 Ermittlung der Wärmeleistung.....	99
9.5 Diskussion der Ergebnisse	101
10 AUSBLICK	107
ANHANG	109
A Toxikologische Betrachtung der untersuchten Ammoniumsalze und Ammoniak	109
A1 Ammoniak.....	109
A2 Ammoniumcarbamat.....	110
A3 Ammoniumhydrogencarbonat	111
A4 Ammoniumcarbonat	112
A5 Ammoniumacetat.....	113
B Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{RW,S}$ von der Oberflächenrauigkeit und dem Oberflächenbedeckungsgrad	115
C Fehleranalyse.....	116
C1 Wiedergabe von Unsicherheiten	116
C2 Lineare Regression.....	117
LITERATURVERZEICHNIS.....	118

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der selektiven katalysierten Reduktion sollen die Emissionen der Stickstoffoxide von Dieselmotoren vermindert werden. Bei der klassischen Variante dieser Methode wird Ammoniak als Reduktionsmittel in den Abgasstrom eingebracht, um die unerwünschten Stickstoffoxide an geeigneten Katalysatoren unter Bildung von möglichst nur Stickstoff und Wasserdampf umzusetzen. Eine unmittelbare Übertragung dieser erfolgreichen Technik auf den Automobilsektor ist allerdings nicht ohne weiteres möglich, da aus sicherheitstechnischen Bedenken die Mitführung von Ammoniakgas vermieden werden soll.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein neuartiges Konzept der Reduktionsmittelerzeugung „on board“ aufgegriffen, bei dem durch den Einsatz von *Feststoffen* das benötigte NH_3 -Gas auf thermolytischem Weg bereitgestellt wird. Zu diesem Zweck wurde eine geeignete Apparatur, ein sogenannter Ammoniak-Generator, entwickelt, der bei Bedarf das Reduktionsmittel freisetzt und somit den SCR-Prozeß ermöglicht.

Zum Betrieb des Ammoniak-Generators bieten sich prinzipiell zwei Substanzklassen an, nämlich sich verbrauchende NH_3 -abgebende Substanzen (z.B. Ammoniumsalze) und regenerierbare NH_3 -Träger (Speicher), die bei Raumtemperatur NH_3 sorbieren und bei höheren Temperaturen wieder abspalten. Die Eignung der Substanzen wird im wesentlichen durch zwei Kriterien beurteilt. Erstens soll das Reduktionsmittel bereits bei möglichst niedrigen Temperaturen freigesetzt werden, so daß eine Beheizung mit der Abwärme des Kühlwassers möglich ist, zweitens soll das Verhältnis von Eigengewicht des Feststoffs zur freizusetzenden Menge an Ammoniak möglichst gering sein, um das zusätzlich mitzuführende Gewicht an Bord des Fahrzeugs niedrig zu halten.

Bei den sich verbrauchenden NH_3 -abgebenden Substanzen werden die Verbindungen Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumacetat sowie Ammoniumcarbammat untersucht. Hierbei wird deutlich, daß sich vor allem Ammoniumcarbammat für den Einsatz im Ammoniak-Generator eignet. Es zersetzt sich bereits bei Temperaturen unterhalb von $110\text{ }^\circ\text{C}$ ausschließlich in die gasförmigen Produkte NH_3 und CO_2 . Außerdem besitzt es mit rund 44 Ma.-% den höchsten NH_3 -Anteil pro Formeleinheit sowie die geringste Zersetzungsenthalpie der untersuchten Ammoniumsalze. Dagegen erweist sich der Betrieb des Ammoniak-Generators mit Ammoniumhydrogencarbonat aufgrund des bei der

Zersetzung freiwerdenden Wassers als wenig praktikabel. Durch die entstehende Feuchtigkeit bildet sich ein Salzbrei (übersättigte Lösung), wodurch das System vor allem am Entnahmeventil zur Verkrustung bzw. Verstopfung neigt. Grundsätzlich wird bei der Verwendung von Ammoniumcarbonat die gleiche Problematik erwartet, da es sich über die Zwischenstufe des Hydrogencarbonats und damit ebenfalls unter Freisetzung von Wasser zersetzt.

Alternativ zu den Ammoniumsalzen werden einige ausgewählte Übergangsmetallchloride, nämlich FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 und CuCl_2 hinsichtlich ihres Ammoniak-Speichervermögens untersucht. Die anhand von thermoanalytischen und elementaranalytischen Methoden nachgewiesenen NH_3 -Mengen liegen bei allen Substanzen unterhalb der laut Literaturangaben erwarteten Werte. Ein Grund für diese Abweichungen könnte in der Art der Amminierung liegen. In der vorliegenden Arbeit wird die Amminierung in statischer NH_3 -Atmosphäre unter erhöhtem Druck durchgeführt, während die Beaufschlagung laut Schrifttum im NH_3 -Gasstrom erfolgte. Außerdem werden die Proben nach der Amminierung im Stickstoffstrom gespült, um physisorbiertes Ammoniak zu entfernen. Dieser Vorgang könnte den NH_3 -Gehalt im Vergleich zu den Literaturangaben ebenfalls vermindern, da dieser Arbeitsschritt in keiner der zitierten Quellen erwähnt wird. Weiterhin ist festzuhalten, daß sich nur die Ni- und Co-Verbindungen als vollständig reversible Ammoniak-Speicher eignen, während beim Eisen(II)- und Kupfer(II)-chlorid nicht mehr die ursprünglich gespeicherte NH_3 -Menge sorbiert wird. Vergleicht man die ermittelten Daten mit den NH_3 -Gehalten der sich verbrauchenden Substanzen, so zeigt sich, daß einzig das amminierte Nickel(II)-chlorid - mit einer freisetzbaren NH_3 -Menge von 23,8 Ma.-% im Temperaturbereich bis $150\text{ }^\circ\text{C}$ - eine ernstzunehmende Alternative zu Ammoniumcarbammat darstellt.

Aufgrund einer Bewertung und Selektion der ausgewählten Substanzen konzentrieren sich die weiterführenden Untersuchungen mit dem Ammoniak-Generator auf Ammoniumcarbammat als NH_3 -Quelle. Neben dem Gleichgewichtsdruck über Ammoniumcarbammat wird die Kapazität des Ammoniak-Generators bestimmt. Anhand von Versuchen unter zyklischer und permanenter Gasentnahme wird ermittelt, wieviel Ammoniak dem Generator in Abhängigkeit von der Anfangsbeladung und der Temperatur entnommen werden kann. Nachteilig beim bisherigen Betrieb des Ammoniak-Generators mit lediglich einem Rezipienten ist die mangelhafte Prognostizierbarkeit der bereitgestellten NH_3 -Menge. Diese nimmt mit fortschreitender Versuchsdauer zu, da das dem Gasgemisch zur Verfügung stehende Volumen aufgrund des sich verbrauchenden Feststoffs ebenfalls zunimmt. Zur Optimierung des Systems wird deshalb ein Zwischenbehälter integriert, in den das Produktgas eingespeist und

bei Bedarf entnommen werden kann. Mit Kenntnis des Gasdrucks (respektive der Temperatur) im Zwischenbehälter kann zu jedem Zeitpunkt die bereitgestellte NH_3 -Menge bestimmt werden.

Einen weiterführenden Arbeitsabschnitt stellt die Adaption des NH_3 -Generators an eine Labor-SCR-Anlage dar. Anhand eines geeigneten Katalysatorsystems werden Aktivitätsmessungen bezüglich der NO_x -Konversion vorgenommen. Es kann gezeigt werden, daß sich Ammoniak durch den mit Ammoniumcarbamat betriebenen Ammoniak-Generator ohne Nachteile substituieren läßt.

Im Hinblick auf den technischen Einsatz des Ammoniak-Generators soll eine Beheizung mit der Abwärme des Kühlwassers angestrebt werden. Dabei strömt das Kühlwasser durch einen Ringspalt, der den Reaktorraum umgibt. Die Beheizung erfolgt demnach durch indirekten Wärmetausch durch die Reaktorwand. Eine Betrachtung der daran beteiligten Prozesse ergibt, daß der Hauptwiderstand für den Wärmetransport im Wärmeübergang von der Reaktorwand auf die Feststoff-Schüttung liegt. Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Wärmeübergangs auf die Schüttung liegt in der Verkleinerung der Partikeldurchmesser des Ammoniumcarbamats. Für den Praxisbetrieb ist deshalb der Einsatz des Feststoffs in Pulverform einer Befüllung mit Prills oder Pellets vorzuziehen.

Ferner ist die Ermittlung der relevanten thermodynamischen und kinetischen Daten für die Zerfallsreaktion von Ammoniumcarbamat Bestandteil dieser Arbeit. Zur Bestimmung der formalkinetischen Parameter kommt dabei ein isothermes sowie ein nicht-isothermes Verfahren zur Anwendung. Eine Prüfung hinsichtlich der Validität der erhaltenen formalkinetischen Parameter zeigt, daß nur die anhand des nicht-isothermen Verfahrens erzielten Werte eine brauchbare Simulation der experimentellen Beobachtungen im Ammoniak-Generator erlauben. Ausgehend von den ermittelten thermodynamischen Daten wird die Wärmeleistung bestimmt, die zur Zersetzung von Ammoniumcarbamat aufgebracht werden muß, um ausreichende Mengen an Ammoniak zur Reduktion der Stickstoffoxide bereitzustellen. Um praxisnahe Werte für die benötigten NH_3 -Mengen zu erhalten, werden die Stickstoffoxid-Emissionen eines 2,5 Liter TDI-Motors herangezogen. Als Referenz dient der innerhalb der Europäischen Union zur Zertifizierung von Motorabgasen eingesetzte MVEG-Testzyklus. Die Ergebnisse zeigen, daß die Kapazität des Ammoniak-Generators ausreicht, die anfallenden Stickstoffoxide in sieben von acht Betriebspunkten dieses Testzyklus wirksam zu reduzieren.

Das Prinzip des Ammoniak-Generators, betrieben mit Ammoniumcarbamat als NH_3 -Quelle, stellt somit eine ernstzunehmende Alternative zur Reduktionsmittelerzeugung für die Emissionsminderung von Stickstoffoxiden nach dem SCR-Verfahren dar.

1 EINLEITUNG

1.1 Einführung

Aufgrund des steigenden Verkehrsaufkommens in fast allen Teilen der Erde rückt das Kraftfahrzeug durch die Emission umweltbelastender Abgase wie den Stickstoffoxiden (NO und NO₂, kurz NO_x genannt), den Kohlenwasserstoffen (HC) und dem Kohlenmonoxid (CO) zunehmend in den Mittelpunkt öffentlicher Kritik. Rund 60 % des weltweiten Ausstoßes an Stickstoffoxiden entfallen auf die Abgase von Personenkraftwagen (Pkw) und Nutzfahrzeugen (Nfz) /1/. In vielen Fällen entstehen aus den o. g. Primärschadstoffen durch chemische oder photochemische Umwandlungsprozesse Sekundärschadstoffe, die oftmals die Umwelt stärker gefährden als die primären Emissionen. Bekannte Beispiele hierfür sind die Bildung von bodennahem Ozon, das vor allem in den Sommermonaten durch intensive Sonneneinstrahlung entsteht oder die Bildung salpetriger Säure bzw. Salpetersäure aus den Stickstoffoxiden, die bekanntlich Bestandteile des sauren Regen sind /2, 3/.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde in fast allen Industrienationen der Schadstoffausstoß von Kraftfahrzeugen durch gesetzliche Vorschriften begrenzt. So wurden auch für die Mitgliedsländer der Europäischen Union einheitliche Grenzwerte in den sogenannten EURO-Normen festgelegt.

In **Tabelle 1.1** sind die Abgasgrenzwerte für Diesel-Pkw von EURO I aus dem Jahr 1992 bis EURO IV, voraussichtlich ab dem Jahr 2005, zusammengestellt /4/.

Tab. 1.1: Entwicklung der in der EU gültigen Grenzwerte für Diesel-Pkw

	CO [g/km]	HC + NO _x [g/km]	NO _x [g/km]	Partikel [g/km]
EURO I (ab1992)	3,16	1,13	---	0,18
EURO II (IDI)	1,0	0,70	---	0,08
(ab 1996/97) (DI)		0,90		0,10
EURO III (ab 10/2000)	0,64	0,56	0,50	0,05
EURO IV (ab 2005)	0,5	0,30	0,25	0,025

Zur Absenkung der Schadstoff-Emissionen beim Verbrennungsmotor sind prinzipiell motorseitige Maßnahmen (Primärmaßnahmen) sowie Verfahren der Abgasnachbehandlung (Sekundärmaßnahmen) denkbar. Innermotorische Maßnahmen zur Minderung der NO_x -Emission betreffen vor allem die Änderung von Verweilzeit, Temperatur und Kraftstoffhomogenität im Brennraum sowie den Einsatz der Abgasrückführung (AGR) /5, 6/. Diese Maßnahmen sind jedoch häufig mit einem höheren Kraftstoffverbrauch und einer gesteigerten HC-Emission verbunden. Deshalb wurde im Rahmen der EURO I- und EURO II-Norm ein Grenzwert für die Summe dieser Komponenten ($\text{HC} + \text{NO}_x$) definiert. Mit der Einführung direkteinspritzender Dieselmotoren (DI) Anfang der 90er Jahre konnte der Kraftstoffverbrauch deutlich reduziert werden. Um dieser Entwicklung Rechnung zu tragen, wurden für Fahrzeuge mit DI-Motoren höhere Grenzwerte zugelassen als für Pkw mit herkömmlicher indirekter Einspritzung (IDI). Ab dem Jahr 2000 wird sowohl der Summengrenzwert $\text{HC} + \text{NO}_x$ als auch der Grenzwert für die Emission von NO_x gesondert festgelegt.

Durch die weitere Verschärfung der Grenzwerte für Dieselmotorkraftfahrzeuge, wie sie in den Abgasrichtlinien der EURO IV-Norm vorgesehen sind, müssen neben den genannten Primärmaßnahmen unbedingt zusätzliche wirkungsvolle Sekundärmaßnahmen zur Emissionsminderung herangezogen werden.

Für den Ottomotor sind zur Einhaltung der gesetzlich festgelegten Grenzwerte sogenannte Dreiwege-Katalysatoren im Einsatz. Hierbei reduzieren die Abgaskomponenten CO und HC in bewährter Weise die Stickstoffoxide an edelmetallhaltigen Katalysatoren (Pt, Rh, Pd) unter Bildung der Hauptprodukte Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser.

Leider erweist sich die Abgasnachbehandlung beim Dieselmotor als wesentlich schwieriger als beim Ottomotor. Wegen des vergleichsweise hohen Sauerstoffgehalts im Abgas (Betriebsbereich mit Luftzahlen $\lambda > 1$) ist das Potential der im dieselmotorischen Abgas vorhandenen reduzierenden Komponenten (CO, HC) zu gering, um die darin enthaltenen Stickstoffoxide effizient zu entfernen. Dabei gibt der λ -Wert das Verhältnis der in den Verbrennungsraum eingeführten zu der zur vollständigen Verbrennung theoretisch benötigten Luftmenge an /7/. Deshalb rückt angesichts der zu erwartenden Grenzwerte der EURO IV-Norm eine wirksame Emissionsminderung, vor allem hinsichtlich der Stickstoffoxide beim Dieselmotor, in den Mittelpunkt des Interesses.

1.2 Möglichkeiten zur Minderung der NO_x-Emissionen in sauerstoffreichen Abgasen

Zur Minderung der NO_x-Emission in sauerstoffreichen Abgasen bieten sich mehrere Nachbehandlungsmaßnahmen an. Eine Möglichkeit ist das Verfahren der selektiven nicht-katalysierten Reduktion (SNCR). Bei diesem Verfahren wird Ammoniak als Reduktionsmittel eingesetzt. Dieses Verfahren kann allerdings nur dort zur NO_x-Minderung eingesetzt werden, wo Abgastemperaturen von rund 1000 °C vorherrschen, beispielsweise in Anlagen zur Abfallverbrennung. Dabei wird eine Minderung der NO_x-Emission bis zu 65 % erreicht /8/.

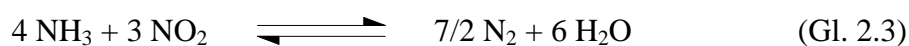
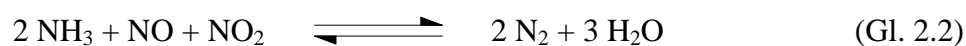
Anstelle von Ammoniak können grundsätzlich auch stickstofffreie Reduktionsmittel eingesetzt werden. Da die Fahrzeughersteller das Mitführen eines zusätzlichen Betriebsstoffs generell als nachteilig bewerten, wird versucht, das Reduktionsmittel aus dem Kraftstoff zu generieren. Dieses sogenannte HC-SCR-Verfahren hat das Ziel, mit Kohlenwasserstoffen (C₂- bis C₅-Olefine) die Stickstoffoxide zu reduzieren. Leider fallen derzeit die Ausbeuten an Reduktionsmittel eher bescheiden aus. Bislang werden mit diesem Verfahren NO_x-Umsätze bis ca. 65 % erreicht /9, 10, 11/.

Ein neuartiges Konzept zur Entfernung von Stickstoffoxiden aus Abgasen von mager betriebenen Otto-Motoren ($\lambda > 1$) stellt der Einsatz von NO_x-Speicher-Reduktionskatalysatoren (NSR) dar. Dieses Verfahren verzichtet sowohl auf Vorrichtungen zur Aufbereitung des Reduktionsmittels (wie etwa bei der HC-SCR) als auch auf die Mitführung eines zusätzlichen Reduktionsmittelbehälters (wie beim NH₃-SCR-Verfahren). Beim NSR-Verfahren wird bei Bedarf das notwendige Reduktionsmittel während kurzer fetter Betriebsphasen ($\lambda < 1$) motorgeneriert zur Verfügung gestellt. Dieses Konzept stellt allerdings zum Teil erhebliche Ansprüche an die Speicherkomponenten, nämlich eine ausreichende und reversible NO_x-Speicherung im relevanten Temperaturbereich, eine Regeneration des Speichers unter moderaten Bedingungen, die den Katalysator nicht schädigen dürfen, sowie ein möglichst neutrales Verhalten gegenüber weiterer Abgaskomponenten, vor allem gegen SO₂ und SO₃. Alle bisher untersuchten Speicherkomponenten bilden mit SO₂ bzw. SO₃ stabile Sulfate, was zum Verlust des NO_x-Speichervermögens durch Sulfatisierung führt. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand ist eine Regeneration durch Zersetzung der Sulfate zwar bei höheren Temperaturen ($T > 650$ °C) möglich, diese könnte jedoch in der Regel zur thermischen Schädigung des Katalysators führen /12/.

Das bislang aussichtsreichste Verfahren zur Verringerung des Gehalts an Stickstoffoxiden im Abgas von Dieselmotoren stellt die selektive katalysierte Reduktion (SCR) dar. Bei der klassischen Variante dieser Methode wird ebenfalls Ammoniak als Reduktionsmittel in den Abgasstrom eingebracht, um die unerwünschten Stickstoffoxide an geeigneten Katalysatoren möglichst vollständig zu Stickstoff und Wasserdampf umzusetzen. Am häufigsten wird dabei V_2O_5 als katalytisch aktive Komponente eingesetzt. Der Katalysator wird auf Wabenkörper aus Cordierit aufgebracht, die zur Vergrößerung der Oberfläche mit durch WO_3 -stabilisiertem TiO_2 (Anatas) beschichtet sind. Die optimale Arbeitstemperatur wird mit $280 - 400\text{ °C}$ angegeben, wobei NO_x -Umsätze bis rund 90 % erzielt werden /13/. Das SCR-Verfahren hat sich in der Vergangenheit zur Minderung des NO_x -Gehalts in den Abgasen von Kraftwerken bestens bewährt. Eine unmittelbare Übertragung dieser erprobten Technik auf den Automobilsektor ist allerdings nicht ohne weiteres möglich, da aus sicherheitstechnischen Bedenken die Mitführung von Ammoniakgas vermieden werden soll. Prinzipiell bietet sich aber die Möglichkeit, das zur Reduktion der Stickstoffoxide benötigte NH_3 auf indirektem Weg im Kraftfahrzeug zur Verfügung zu stellen. Dabei werden toxisch unbedenkliche Substanzen eingesetzt, die erst beim Erhitzen NH_3 freisetzen. In diesem Zusammenhang liegen bisher vor allem praktische Erfahrungen mit der Bereitstellung des Reduktionsmittels durch die Zersetzung von Harnstoff vor /14/.

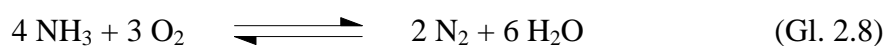
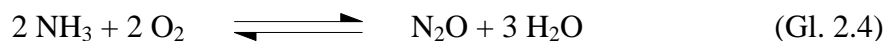
2 STAND DER FORSCHUNG UND TECHNIK

Das Verfahren der selektiven katalysierten Reduktion wird seit etwa Mitte der 80er Jahre in Heizkraftwerken zur Verminderung der NO_x -Emissionen eingesetzt /15/. Dabei werden die im sauerstoffreichen Abgas enthaltenen Stickstoffoxide durch Zugabe von Ammoniak als Reduktionsmittel an geeigneten Katalysatoren zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Dem SCR-Verfahren liegen die folgenden Reaktionen zugrunde:



Neben den Gleichungen 2.1 und 2.3, bei denen Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid jeweils als getrennte Partner mit NH_3 unter Bildung von Stickstoff und Wasser reagieren, können die Stickstoffoxide gemäß Gleichung 2.2 auch simultan mit dem Reduktionsmittel umgesetzt werden, sofern zuvor Anteile von NO zu NO_2 oxidiert wurden (Prinzip der Oxidation vor Reduktion) /16/. Es gilt heute als gesichert, daß die SCR-Reaktion nach einem Eley-Rideal-Mechanismus verläuft. Demnach wird Ammoniak an den aktiven Zentren des Katalysators adsorbiert und reagiert in diesem Zustand mit den Stickstoffoxiden aus der Gasphase /17, 18/.

Allerdings kann es auch zu zahlreichen unerwünschten Nebenreaktionen (Gl. 2.4 bis 2.8) kommen, die unter dem Begriff Ammoniak-Verbrennung zusammengefaßt werden /19/.



In bezug auf die Reinhaltung der Luft ist vor allem die Bildung von Distickstoffoxid, dem sogenannten Lachgas, als äußerst problematisch zu bewerten, weil es ebenfalls als Schadgas einzustufen ist (Gl. 2.4 und Gl. 2.5). Zwar trägt N_2O nicht wie andere Schadgase unmittelbar zur Bildung des sauren Regens und des für den Sommersmog verantwortlichen Ozons bei, gilt aber aufgrund seines Beitrags zur Erwärmung der Erdatmosphäre als Treibhausgas und ist somit unerwünscht.

Die gemäß den Gleichungen 2.6 und 2.7 formulierten Reaktionen führen den gesamten Vorgang des SCR-Verfahrens ad absurdum, da durch sie NO_x nicht vernichtet, sondern erzeugt wird. Die im Fall von Gleichung 2.8 betrachtete Verbrennung (Oxidation) von Ammoniak ist zwar vom ökologischen Standpunkt aus unbedenklich, da nur Stickstoff und Wasser entstehen, erhöht aber den Reduktionsmittelverbrauch und sollte deshalb ebenfalls vermieden werden. Zur vollständigen Reduktion von einem Stoffmengenanteil NO muß ein Stoffmengenanteil NH_3 zugeführt werden (vgl. Gl. 2.1). Eine geringere Dosierung an Reduktionsmittel begrenzt den maximal möglichen Umsatz an Stickstoffoxiden, während ein Überangebot dagegen zum Austritt des Ammoniaks nach dem Katalysator führt (NH_3 -Schlupf).

Ein Transfer dieser Technologie auf den Einsatz im Automobil ist allerdings nur dann möglich, wenn auf die Mitführung von Ammoniak-Gas verzichtet und das Reduktionsmittel aus toxikologisch unbedenklichen Substanzen erzeugt wird. Diesbezüglich wurden in der Vergangenheit eine Reihe stickstoffhaltiger Verbindungen, wie beispielsweise Harnstoff, Guanidinacetat oder Ammoniumformiat untersucht und hinsichtlich ihrer Eignung als Reduktionsmittel überprüft /20/. Dabei wurden alle ausgewählten Substanzen in Form von *wäßrigen* Lösungen eingesetzt.

In diesem Zusammenhang sei vor allem an das $SINO_x^{\text{®}}$ -System erinnert, das nach Firmenangaben bereits ab 2001 zur Serienreife gelangen soll /21/. Dabei wird durch Einspeisung einer wäßrigen Harnstofflösung in das sauerstoffreiche Motorabgas durch thermohydrolytische Spaltung das Reduktionsmittel Ammoniak freigesetzt. Allerdings sind beim Einsatz von Harnstoff bzw. dessen wäßriger Lösungen einige Nachteile zu nennen. Die Zersetzung von Harnstoff verläuft über einen zweistufigen Prozess, wobei im ersten Schritt je ein Mol Ammoniak und Isocyanensäure gebildet werden /22/.



Die in Gleichung 2.9 als Produkt auftretende Isocyanensäure stellt eine äußerst reaktive Verbindung dar, die, je nach Reaktionsführung, zu einer Reihe höhermolekularer Produkte reagieren kann. So entsteht beispielsweise durch Trimerisierung Cyanur- bzw. Isocyanursäure, oder es erfolgt durch Reaktion mit einem weiteren Molekül Harnstoff die Bildung von Biuret. Die Vielfalt der möglichen, teils unerwünschten Zersetzungsprodukte - ausgehend vom Harnstoff - ist bei *Maurer* ausführlich dargestellt /20/.

Im zweiten Schritt läßt sich die entstandene Isocyanensäure in Anwesenheit von Wasser gemäß Gleichung 2.10 zu Ammoniak und CO₂ hydrolysieren.



Außerdem erfolgt die quantitative Harnstoffzersetzung erst bei Temperaturen oberhalb von 200 °C.

Als weiterer Nachteil ist zu nennen, daß Harnstoff mit Wasser bereits bei einer Temperatur von - 11,5 °C ein Eutektikum bildet, was die Wintertauglichkeit im Fahrzeugeinsatz erheblich einschränkt /23/. Des weiteren entfällt beim Einsatz wäßriger Lösungen ein Großteil des zu transportierenden Gewichts auf das Lösungsmittel selbst, was auch zusätzlich das Volumen des Reduktionsmittelbehälters vergrößert.

In jüngster Zeit werden Untersuchungen mit Harnstoff als Trockensubstanz durchgeführt /24/. Im Vergleich zu wäßrigen Harnstofflösungen ist bei der Verwendung von trockenem Harnstoff neben der gesicherten Wintertauglichkeit eine beachtliche Gewichtsersparnis von bis zu rund 60 % zu verzeichnen. Allerdings existieren für den Praxisbetrieb im Kfz-Bereich bislang keine geeigneten Feststoffdosierer. Auch wird die Problematik der thermo-hydrolytischen Bereitstellung von Ammoniak durch den Einsatz von festem Harnstoff keineswegs gelöst.

3 AUFGABENSTELLUNG

Wie einleitend bereits ausgeführt, stellt das SCR-Verfahren in seiner klassischen Variante unter Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel eine der wirksamsten Sekundärmaßnahmen zur Absenkung der NO_x -Emissionen dar. Aus sicherheitstechnischen Gründen sollte bei der Übertragung dieser Technologie auf den Kfz-Sektor auf den direkten Einsatz von NH_3 -Gas verzichtet und das Reduktionsmittel aus NH_3 -abspaltenden Substanzen bereitgestellt werden.

Eine grundsätzliche Möglichkeit, NH_3 für die katalysierte NO_x -Minderung zur Verfügung zu stellen, besteht darin, toxikologisch unbedenkliche *Feststoffe* einzusetzen, die Ammoniak durch chemische Reaktionen freisetzen. Der entscheidende Vorteil einer solchen NH_3 -Erzeugung aus geeigneten Feststoffen besteht in der problemlosen Zuführung der gasförmigen Zersetzungsprodukte zum Abgas. Zur technischen Realisierung dieser "Reduktionsmittelerzeugung on board" bieten sich prinzipiell zwei Substanzklassen an, nämlich sich verbrauchende NH_3 -abgebende Substanzen (z.B. Ammoniumsalze) und regenerierbare NH_3 -Träger (Speicher), die möglichst bei Raumtemperatur Ammoniak sorbieren und dieses bei höheren Temperaturen wieder abspalten. Zu diesem Zweck gilt es, eine geeignete Apparatur, einen sogenannten Ammoniak-Generator, zu entwickeln, der bei Bedarf das Reduktionsmittel freisetzt und somit den SCR-Prozeß ermöglicht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen daher vorrangig folgende Themen bearbeitet werden:

- Auswahl geeigneter NH_3 -abspaltender Substanzen mittels thermoanalytischer Untersuchungen. Die Freisetzung von Ammoniak soll bei möglichst geringen Temperaturen erfolgen, wodurch im Praxisbetrieb eine Beheizung über den Kühlwasserkreislauf oder das Motoröl des Fahrzeuges realisierbar wird
- Bestimmung kinetischer und thermodynamischer Daten über die Zersetzungsreaktion einiger ausgewählter Substanzen, die für Einsatz in der Praxis von Relevanz sind
- Konstruktion, Bau und Inbetriebnahme eines Ammoniak-Generators

Anschließend sollen systematische Untersuchungen anhand geeigneter Substanzen im Ammoniak-Generator hinsichtlich folgender Parameter durchgeführt werden:

- Bestimmung des Systemdrucks als Funktion der Temperatur ohne Gasentnahme
- Ermittlung des zeitlichen Verlaufs von Druck und Temperatur unter zyklischer Gasentnahme
- Bestimmung der maximal möglichen Produktionsleistung von NH_3 bei verschiedenen Temperaturen (Kapazitätsmaximum des Ammoniak-Generators)
- Adaption des Ammoniak-Generators an eine Labor-SCR-Anlage

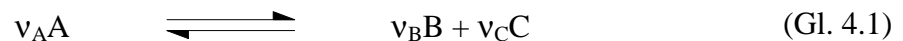
In einem weiteren Arbeitsabschnitt soll der Ammoniak-Generator hinsichtlich der Reaktionsführung optimiert werden. Hierbei soll vor allem die Wärmeübertragung vom Heizmedium auf die Feststoffschüttung eingehend charakterisiert werden, mit dem Ziel, die technisch maximal realisierbare Reaktortemperatur und somit die höchste Reaktorkapazität zu erreichen. Außerdem sollen die anhand des Ammoniak-Generators erzielten Ergebnisse jeweils hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit auf die Praxis im Kraftfahrzeug überprüft werden.

4 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

4.1 Grundlagen zur Ermittlung thermodynamischer Daten

Die Kenntnis der thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten ist für Prognosen über den Ablauf chemischer Reaktionen unverzichtbar, da alle stofflichen Umwandlungen sich nur bis zu dem durch die Thermodynamik gegebenen Gleichgewichtsumsatz vollziehen /25/. Ferner gestattet die Thermodynamik, Aussagen darüber zu treffen in welcher Richtung die Reaktionen freiwillig ablaufen. Außerdem ist die auftretende Wärmetönung, die sich aus der Reaktionsenthalpie ΔH_R ergibt, bei der Auslegung chemischer Anlagen von praktischem Interesse.

Die zentrale physikalisch-chemische Größe zur Berechnung dieser Daten ist die Gleichgewichtskonstante K . Für eine reversible Reaktion eines Edukts A zu den Produkten C und D



läßt sich die Gleichgewichtskonstante mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes formulieren (Gl. 4.2).

$$K = \frac{a_B^{v_B} \cdot a_C^{v_C}}{a_A^{v_A}} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

mit

$$v_i = \text{Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente } i \quad [-]$$

$$a_i = \text{Aktivität der Komponente } i \quad [-]$$

Die v_i sind die stöchiometrischen Koeffizienten, wobei die der Produkte ein positives, die der Edukte ein negatives Vorzeichen tragen. Handelt es sich bei der betrachteten Reaktion um ein heterogenes Gleichgewicht, bei dem A ein reiner Feststoff und B bzw. C gasförmige Komponenten sind, wird die Aktivität a des reinen Feststoffs auf den Wert 1 festgelegt. Somit folgt aus dem Massenwirkungsgesetz für die betrachtete Reaktion:

$$K = a_B^{v_B} \cdot a_C^{v_C} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Durch Normierung der Aktivitäten auf den Zustand der reinen gasförmigen Komponenten bei Standarddruck ($p_0 = 1,013 \text{ bar}$) und unter Annahme eines idealen Verhaltens der Gase erhält man im Gleichgewicht

$$K_{\left(\frac{p}{p_0}\right)} = \left(\frac{p_B}{p_0}\right)^{v_B} \cdot \left(\frac{p_C}{p_0}\right)^{v_C} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Die experimentelle Bestimmung von $K_{(p/p_0)}$ kann dabei über den Gleichgewichtsdampfdruck erfolgen. Als Dampfdruck bezeichnet man denjenigen Druck, den – in einem abgeschlossenen System – ein mit seinem Bodenkörper im Gleichgewicht befindlicher Dampf auf die ihn umschließenden Wände ausübt /7/. Vergrößert man das Volumen das dem Dampf zur Verfügung steht, so bleibt bei konstanter Temperatur der Druck unverändert, solange noch Bodenkörper vorhanden ist. Wird das Volumen dagegen verkleinert, kommt es zur Kondensation des Dampfes, wobei der Druck ebenfalls unverändert bleibt. Somit ist der Dampfdruck einzig von der Temperatur abhängig und steigt mit dieser an.

Aus der Gleichgewichtskonstante $K_{(p/p_0)}$ läßt sich nach Gleichung 4.5 die freie Reaktionsenthalpie ΔG bestimmen.

$$\Delta G = - RT \ln K_{(p/p_0)} \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Des weiteren kann die Reaktionsenthalpie ΔH_R mittels der Beziehung nach *van't Hoff* ermittelt werden (Gl. 4.6), indem man $\ln K_{(p/p_0)}$ gegen die reziproke Temperatur aufträgt.

$$\frac{d \ln K_{\left(\frac{p}{p_0}\right)}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_R}{R} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

Man erhält eine Gerade mit der Steigung $-\Delta H_R / R$, wobei R die ideale Gaskonstante darstellt. Dieses Verfahren ist eine nicht-kalorimetrische Methode zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie /26/. Schließlich kann die bei der Reaktion stattfindende Entropieänderung ΔS unter

Verwendung von ΔG und ΔH durch Umformen der *Gibbs-Helmholtz*-Funktion berechnet werden (Gl. 4.7).

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (\text{Gl. 4.7})$$

4.2 Grundlagen zur Ermittlung kinetischer Daten

Eine Möglichkeit zur Ermittlung der Kinetik einer chemischen Reaktion besteht in der Messung der Konzentration der an der Reaktion beteiligten Substanzen in Abhängigkeit von der Zeit. Die Geschwindigkeit einer Reaktion gemäß Gleichung 4.1 läßt sich wie folgt definieren /25/:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{Gl. 4.8})$$

Die Größe n_i bezeichnet dabei die Stoffmenge der Komponente i . Die kinetische Beschreibung beruht im Idealfall auf dem Mechanismus der betrachteten Reaktion. Ist dieser jedoch noch unbekannt, werden formalkinetische Geschwindigkeitsansätze benutzt, wobei es sich häufig um sogenannte Potenzansätze handelt /25/. Die Geschwindigkeit der durch die Gleichung 4.1 beschriebenen Reaktion würde dann durch Gleichung 4.9 beschrieben:

$$r = k(T) \cdot c_i^{m_i} \quad (\text{Gl.4.9})$$

Hierin wird m_i als Ordnung der Reaktion und c_i als die Konzentration bezüglich der Komponente i bezeichnet. Die Größe $k(T)$ repräsentiert die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, deren Temperaturabhängigkeit durch den *Arrhenius*-Ansatz beschrieben werden kann:

$$k(T) = k_\infty \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 4.10})$$

Dabei bezeichnet man k_∞ als präexponentiellen Faktor und E_A als scheinbare oder *Arrhenius*'sche Aktivierungsenergie.

Für eine durch Gleichung 4.1 beschriebene Reaktion kann die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung von A in folgender Weise dargestellt werden:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k(T) \cdot [A]^{m_A} . \quad (\text{Gl. 4.11})$$

Eine solche empirisch bestimmte Formel bezeichnet man auch als das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion [27]. Mit der Formulierung des Geschwindigkeitsgesetzes einer Reaktion verfolgt man drei Ziele:

1. Bei Kenntnis der Zusammensetzung der Reaktionsmischung und nach experimenteller Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten kann die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet werden.
2. Das Geschwindigkeitsgesetz kann Hinweise auf den Mechanismus der Reaktion liefern. Jeder vorgeschlagene Mechanismus muß das beobachtete Geschwindigkeitsgesetz erklären können.
3. Die Reaktion läßt sich nun bezüglich ihrer Reaktionsordnung klassifizieren.

4.2.1 Ermittlung kinetischer Daten aus thermoanalytischen Untersuchungen

Basierend auf den geschilderten Grundlagen wird im folgenden die Ermittlung kinetischer Daten aus thermogravimetrischen Untersuchungen beschrieben. Bei der Thermogravimetrie (TG) wird unter Verwendung einer Thermowaage die Masse oder die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen. Anstelle der Konzentration wird der Umsatz U als dimensionslose Bezugsgröße für den Reaktionsablauf eingeführt; er kann nach Gleichung 4.12 definiert werden als:

$$U(t) = \frac{(m_0 - m(t))}{(m_0 - m_\infty)} , \quad (\text{Gl. 4.12})$$

wobei m_0 die Anfangsmasse, m_∞ die Masse am Ende der Reaktion und $m(t)$ die momentane Masse zum Zeitpunkt t bedeutet. Der Umsatz kann prinzipiell Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Im Fall sich rückstandsfrei zersetzender Substanzen ist der Term $m_\infty = 0$, wodurch sich die Formel für den Umsatz reduziert auf:

$$U(t) = \frac{(m_0 - m(t))}{m_0} \quad (\text{Gl. 4.13})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich als Funktion des Umsatzes darstellen. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet unter Berücksichtigung des Umsatzes nunmehr /76/:

$$\frac{dU}{dt} = k(T) \cdot f(U) \quad (\text{Gl. 4.14})$$

und in seiner integrierten Form:

$$\int_0^U \frac{dU}{f(U)} = k(T) \cdot t = g(U) \quad (\text{Gl. 4.15})$$

In Gleichung 4.15 sind $f(U)$ und $g(U)$ Funktionen, die die Reaktion formalkinetisch beschreiben und vom zugrundeliegenden Mechanismus abhängen. Anhand der in **Tabelle 4.1** aufgeführten Funktionen lassen sich universelle Darstellungen einiger Typen von Zeitgesetzen in Abhängigkeit vom Umsatz erhalten /28, 29, 30/.

Tab. 4.1: Klassifizierung von Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen

Reaktionstyp	Bezeichnung	$f(U)$	$g(U)$
Reaktion 1. Ordnung	O1	$(1-U)$	$-\ln(1-U)$
Reaktion 2. Ordnung	O2	$(1-U)^2$	$(1-U)^{-1}$
Reaktion 3. Ordnung	O3	$(1-U)^3$	$(1-U)^{-2}$
Zweidimensionale Phasengrenzreaktion	R2	$(1-U)^{1/2}$	$1-(1-U)^{1/2}$
Dreidimensionale Phasengrenzreaktion	R3	$(1-U)^{2/3}$	$1-(1-U)^{1/3}$
Eindimensionale Diffusion	D1	U^{-1}	U^2
Zweidimensionale Diffusion	D2	$[-\ln(1-U)]^{-1}$	$(1-U)\ln(1-U)+U$
Dreidimensionale Diffusion	D3	$[1-(1-U)^{1/3}]-1(1-U)^{2/3}$	$[1-(1-U)^{1/3}]^2$

Thermoanalytische Messungen zur Ermittlung kinetischer Informationen lassen sich in zwei wesentliche Arten klassifizieren. Zum einen in isotherme, zum anderen in sogenannte nicht-isotherme Methoden. Im folgenden sollen diese beiden Methoden näher betrachtet werden.

4.2.2 Ermittlung kinetischer Daten aus isothermen Messungen

Bei der Ermittlung kinetischer Daten aus thermogravimetrischen Untersuchungen unter isothermen Bedingungen wird der Umsatz U der jeweiligen Reaktion als Funktion der Zeit untersucht. Da die Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur abhängt, müssen die Messungen für verschiedene Temperaturen möglichst unter Konstanthaltung anderer wesentlicher Parameter, wie beispielsweise Strömungsgeschwindigkeit und -art, Gasatmosphäre, Probenbeschaffenheit und -masse, durchgeführt werden. Aus dem aufgezeichneten Meßsignal, hier also der Restmasse, wird dann der Verlauf des Umsatzes $U(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt.

Anschließend wird überprüft, ob im betrachteten Temperaturbereich eine Änderung des Mechanismus bei der untersuchten Reaktion vorliegt oder mit anderen Worten, ob stets das gleiche Zeitgesetz bei den Einzelmeßreihen befolgt wird. Ist das der Fall, so spricht man von einer isokinetischen Meßreihe. Diese Überprüfung kann z.B. dadurch geschehen, daß man die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten $U(t)$ -Kurven normiert, indem man die Zeit t auf die Halbwertszeit $t_{0,5}$ bezieht, bei der der Umsatz $U = 0,5$ beträgt. Im Fall einer isokinetischen Meßreihe ergeben sich für das betrachtete Temperaturintervall bei der Auftragung von $U = U(t/t_{0,5})$ identische Kurven.

Des weiteren lassen sich die in Tabelle 4.1 aufgeführten Gleichungen der verschiedenen Zeitgesetze in universeller Form graphisch darstellen. Dazu werden die Funktionswerte $g(U)$ auf den Wert $g(U = 0,5)$ normiert [31]. Man erhält somit folgenden Ausdruck:

$$g_n(U) = \frac{g(U)}{g(U = 0,5)} = \frac{t}{t_{0,5}} \quad . \quad (\text{Gl. 4.16})$$

In **Abbildung 4.1** ist der nach Gleichung 4.16 berechnete Umsatz U als Funktion der reduzierten Zeiten $t/t_{0,5}$ im Bereich von 0 bis 3, für einige ausgewählte und in Tabelle 4.1 zusammengefaßte Zeitgesetze wiedergegeben.

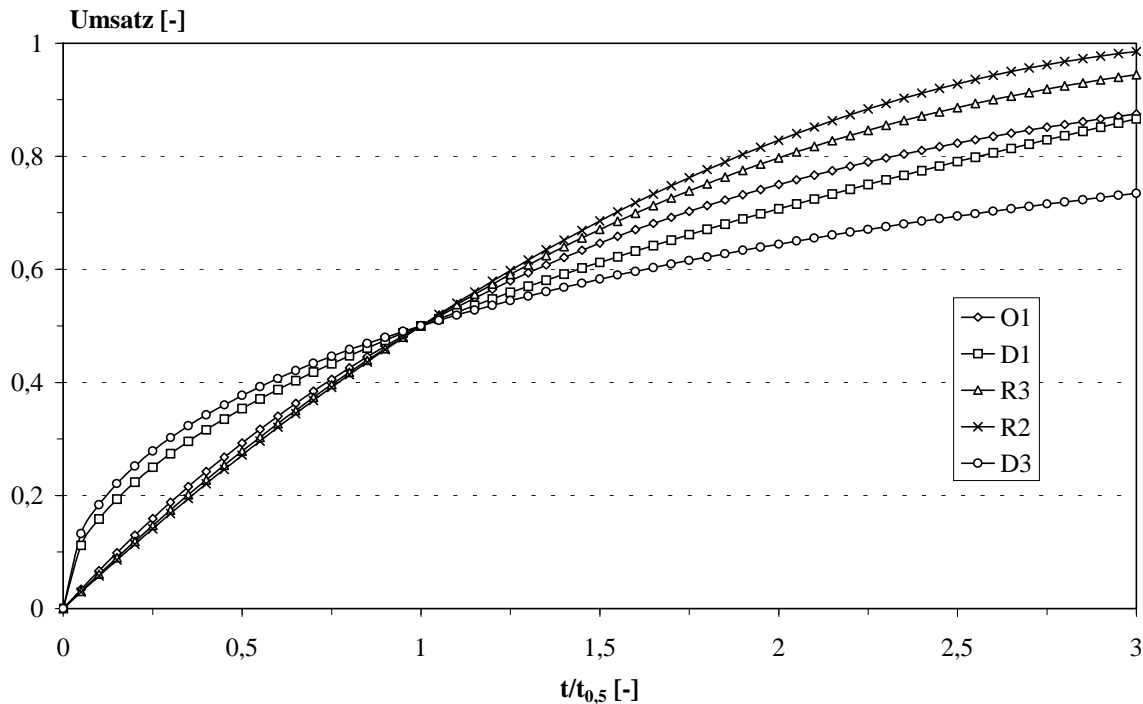


Abb. 4.1: Umsatz U als Funktion der reduzierten Zeit $t/t_{0,5}$, errechnet für ausgewählte Zeitgesetze heterogener Reaktionen (vgl. Tab. 4.1)

Für Reaktionen zweiter und dritter Ordnung (O2, O3) erhält man physikalisch sinnlose Lösungen, da in diesen Fällen negative Umsätze berechnet werden /31/. Bei den in Abbildung 4.1 dargestellten Kurven handelt es sich ausnahmslos um sogenannte dezeleratorische $U(t)$ -Funktionen /30/. Charakteristisch für diesen Funktionstyp ist, daß zu Beginn der Reaktion die Umsatzgeschwindigkeit am größten ist und mit zunehmendem Umsatz stetig abnimmt.

Vergleicht man nun die experimentell ermittelten Verläufe der $U(t/t_{0,5})$ -Kurven mit den gemäß Gleichung 4.16 berechneten Kurven, kann die Ordnung der Reaktion und somit das zugrundeliegende Zeitgesetz bestimmt werden.

Aus dem Zeitgesetz und den ermittelten Daten für den Umsatz als Funktion der Zeit (Gl. 4.14 und 4.15) lassen sich nun die Reaktionsordnung, die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor bestimmen.

4.2.3 Ermittlung kinetischer Daten aus nicht-isothermen Messungen

Bei der Durchführung nicht-isothermer Messungen wird der Umsatz U der betrachteten Reaktion als Funktion der Temperatur bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit β gemessen. Dabei ist die Aufheizgeschwindigkeit definiert als:

$$\beta = \frac{dT}{dt} . \quad (\text{Gl. 4.17})$$

Alle wesentlichen Parameter, wie Art und Durchfluß des Inertgases, Menge und Beschaffenheit der Probe müssen möglichst konstant gehalten werden. Als Meßgröße wird die Restmasse der Probe bestimmt. Unter Berücksichtigung der Aufheizgeschwindigkeit kann das Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion n -ter Ordnung (Gl. 4.14) in Gleichung 4.18 überführt werden /32/:

$$\frac{dU}{dT} = \frac{k_{\infty}}{\beta} \cdot f(U) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) . \quad (\text{Gl. 4.18})$$

So lautet das Integral nach Separation der Variablen:

$$\int_0^U \frac{dU}{f(U)} = \frac{k_{\infty}}{\beta} \cdot \int_0^T \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dT , \quad (\text{Gl. 4.19})$$

wobei hier das Exponentialintegral nicht geschlossen lösbar ist. Um trotzdem eine Lösung zu erhalten, bedient man sich numerischer Näherungsverfahren, beispielsweise dem Runge-Kutta-Verfahren /33/.

Das Prinzip dieses Verfahrens besteht darin, durch Vorgabe ausgewählter Funktionsparameter, auch Stützwerte genannt, die Funktionswerte zu ermitteln /34, 35/. Als Stützwerte für die Berechnung werden die Aktivierungsenergie, die Reaktionsordnung und der präexponentielle Faktor benutzt. Anschließend werden aus dem Minimum der Summe der Abweichungen (Gl. 4.20) zwischen thermogravimetrisch bestimmtem und aus dem Geschwindigkeitsgesetz berechnetem Umsatz die optimalen Werte für die Größen E_A , n und k_{∞} berechnet.

$$\text{SSQ} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (U_{\text{exp}_i} - U_{\text{ber}_i})^2 = \text{Min} \quad (\text{Gl. 4.20})$$

mit

$$U_{\text{ber}_i} = f(E_A, n, k_\infty)$$

SSQ = sum of squares (Summe der Abweichungen)

U_{exp} = experimentell ermittelter Umsatz

U_{ber} = durch numerische Integration berechneter Umsatz

4.3 Grundlagen der Wärmeübertragung

In der Technik ist die Wärmeübertragung bei Auslegung, Bau und Betrieb einer Vielzahl von Anlagen, beispielsweise von Wärmeaustauschern, Verdampfern, Kühlern oder Anwärmern von zentraler Bedeutung. Die meisten chemischen Reaktionen verlangen bei ihrer Durchführung eine definierte Wärmezu- bzw. -abfuhr. Sind Wärmeträger und Reaktionsgut durch eine Wand voneinander getrennt, so liegt ein Wärmedurchgangsproblem vor, bei dem die Wärme von einem fluiden Wärmeträger an die Wand übertragen, durch diese geleitet und auf der anderen Seite an ein anderes Medium (Fluid oder Feststoffschüttung) übertragen wird. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einem indirekten Wärmeaustausch. In **Abbildung 4.2** ist dieser Vorgang schematisch dargestellt.

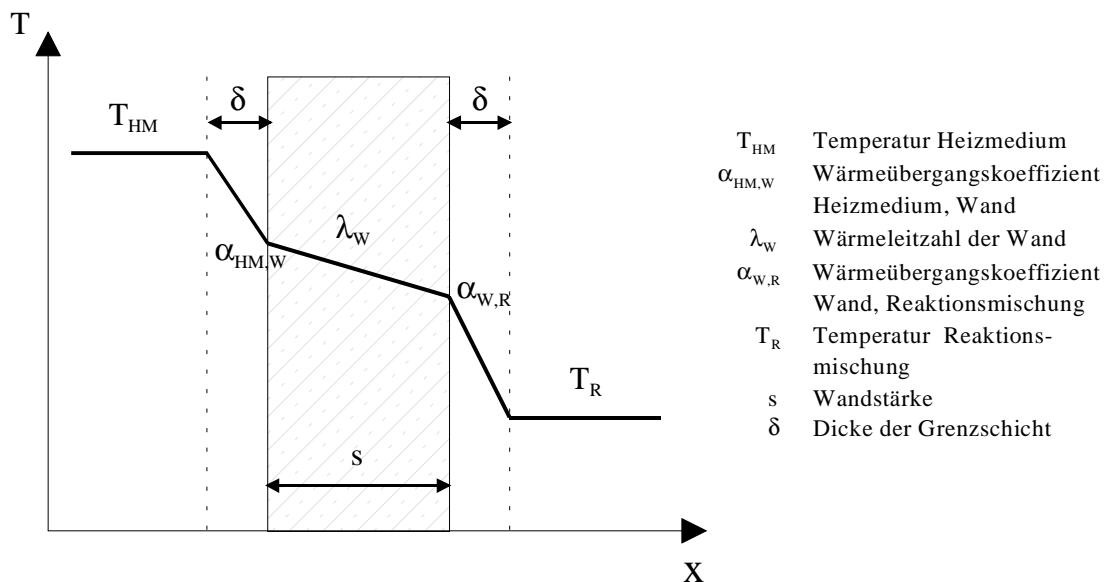


Abb. 4.2: Wärmedurchgang von einem fluiden Medium durch eine Wand auf die Reaktionsmischung

Zur praktischen Berechnung der Wärmeübertragung muß der Wärmedurchgangskoeffizient κ ermittelt werden. Dieser setzt sich aus den beteiligten Teilprozessen wie folgt zusammen (Gl. 4.21).

$$\kappa = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{HM,W}}} + \frac{s}{\lambda_{\text{W}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{W,R}}}} \quad (\text{Gl. 4.21})$$

mit

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{HM,W}} &= \text{Wärmeübergangskoeffizient Heizmedium - Wand} && [\text{W/m}^2 \cdot \text{K}] \\ \alpha_{\text{W,R}} &= \text{Wärmeübergangskoeffizient Wand - Reaktionsgut} && [\text{W/m}^2 \cdot \text{K}] \\ \lambda_{\text{W}} &= \text{Wärmeleitfähigkeit der Wand} && [\text{W/m} \cdot \text{K}] \\ s &= \text{Wanddicke} && [\text{m}] \end{aligned}$$

λ_{W} und s stellen Material- bzw. Apparatekonstanten dar und sind somit gegeben. Der Wärmedurchgangskoeffizient ist immer kleiner als der kleinste der drei Summanden im Nenner.

Der durch die Wand hindurchtretende Wärmestrom \dot{Q} läßt sich nunmehr nach Gleichung 4.22 bestimmen, wobei A die Wärmeaustauschfläche bezeichnet.

$$\dot{Q} = \kappa \cdot A \cdot (T_{\text{HM}} - T_{\text{R}}) \quad (\text{Gl. 4.22})$$

Für Flüssigkeiten läßt sich der Wärmeübergangskoeffizient mittels Gleichungen berechnen, die sich dimensionsloser Kennzahlen bedienen. Der Wärmeübergang ($\alpha_{\text{HM,W}}$) läßt sich bei erzwungener Strömung durch folgende dimensionslose Beziehung beschreiben /25/:

$$\text{Nu} = f(\text{Re}, \text{Pr}) \quad (\text{Gl. 4.23})$$

Demnach ist die Nusselt-Zahl eine Funktion der Reynolds- und der Prandtl-Zahl. Die Nusselt-Zahl Nu stellt einen dimensionslosen Wärmeübergangskoeffizienten dar, der wie folgt definiert ist:

$$\text{Nu} = \frac{\alpha_{\text{HM,W}} \cdot \ell}{\lambda_{\text{HM}}} \quad (\text{Gl. 4.24})$$

Die Reynolds-Zahl Re beschreibt das Verhältnis zwischen Trägheits- und Reibungskraft. Anhand ihres Zahlenwertes läßt sich die Art der Strömung des durch äußere Kräfte bewegten Fluids charakterisieren. Bei der Strömung des Fluids durch ein Kreisrohr gilt diese für Werte $\text{Re} < 2300$ als rein laminar, für $2300 < \text{Re} < 10^4$ ist sie in einem laminar-turbulenten Übergangsbereich und für $\text{Re} > 10^4$ liegen rein turbulente Strömungsverhältnisse vor.

$$\text{Re} = \frac{u_{\text{HM}} \cdot \ell}{\nu_{\text{HM}}} \quad (\text{Gl. 4.25})$$

Mit der Prandtl-Zahl Pr wird die physikalische Beschaffenheit des Fluids erfaßt. Sie beschreibt das Verhältnis von Impulstransport durch Reibung und dem Wärmetransport durch Leitung.

$$\text{Pr} = \frac{\eta_{\text{HM}} \cdot c_p}{\lambda_{\text{HM}}} \quad (\text{Gl. 4.26})$$

Dabei bedeuten:

$\alpha_{\text{HM,W}}$	= Wärmeübergangskoeffizient Heizmedium - Wand	[W/m ² ·K]
λ_{HM}	= Wärmeleitfähigkeit des Heizmediums	[W/m·K]
ℓ	= Charakteristische Länge	[m]
ν_{HM}	= Kinematische Viskosität des Heizmediums	[m ² /s]
u_{HM}	= Strömungsgeschwindigkeit des Heizmediums	[m/s]
η_{HM}	= Dynamische Viskosität des Heizmediums	[kg/m·s]
c_p	= Spezifische Wärmekapazität	[kJ/kg·K]

Anzumerken ist, daß in jedem Einzelfall die Wahl der charakteristischen Länge sowie die Bezugstemperatur der Stoffwerte anzugeben sind.

4.4 Messungen zur Aktivität eines Katalysators

Wie in Kapitel 3 bereits erwähnt, stellt ein Ziel dieser Arbeit die Adaption des Ammoniak-Generators an eine SCR-Laboranlage dar. Zur Beurteilung der Funktion des NH₃-Generators werden an einem geeigneten Katalysatorsystem vergleichende Aktivitätsmessungen bezüglich der NO_x-Konversion vorgenommen, wobei das Reduktionsmittel einerseits durch eine handelsübliche NH₃-Gasflasche und andererseits durch den mit einer NH₃-abspaltenden Substanz befüllten Ammoniak-Generator bereitgestellt wird. Als wichtigstes Kriterium zur Beurteilung der Substituierbarkeit der NH₃-Quellen wird hierbei der NO_x-Umsatz herangezogen.

Der Umsatz ist die während der Reaktionsdauer umgesetzte Menge einer bestimmten Komponente, ausgedrückt in Bruchteilen (bzw. in Prozenten) der eingesetzten Menge dieser Komponente. Bei volumenbeständigen Reaktionen ist der Umsatz wie folgt definiert:

$$U_i = \frac{c_{i,\text{ein}} - c_{i,\text{aus}}}{c_{i,\text{ein}}} \quad (\text{Gl. 4.27})$$

mit

$c_{i,\text{ein}}$ = Eingangskonzentration der Komponente i

$c_{i,\text{aus}}$ = Ausgangskonzentration der Komponente i

Der Umsatz ist also eine dimensionslose, von der eingesetzten Stoffmenge unabhängige Größe.

Als Maß für das Verhältnis der Eingangskonzentrationen der Reaktanden wird das Feedverhältnis α eingeführt. Im Fall der selektiven katalysierten Reduktion von Stickstoffoxiden mit NH_3 beschreibt α das Verhältnis der Eingangskonzentrationen von Ammoniak und NO_x .

$$\alpha = \frac{c_{\text{NH}_3,\text{ein}}}{c_{\text{NO}_x,\text{ein}}} \quad (\text{Gl. 4.28})$$

Bei stöchiometrischer Dosierung von NH_3 und NO_x ist $\alpha = 1$. Der angelsächsische Ausdruck „Feed“ ist zum terminus technicus geworden.

Weiterhin wird als Maß für die Reaktorbelastung die Raumgeschwindigkeit S.V. (engl.: space velocity) benutzt /36/. Darunter versteht man den einem Reaktor zugeführten Volumenstrom \dot{V} bezogen auf die Volumeneinheit des Reaktionsvolumens oder, wie in diesem Fall, die Volumeneinheit des Katalysators V_{Kat} . Als Einheit ergibt sich aus den eingesetzten Größen eine reziproke Zeit [h^{-1}].

$$\text{S.V.} = \frac{\dot{V}}{V_{\text{Kat}}} \quad (\text{Gl. 4.29})$$

mit

$$\begin{aligned} \dot{V} &= \text{Gasvolumenstrom} & [\text{m}^3/\text{h}] \\ V_{\text{Kat}} &= \text{Katalysatorvolumen} & [\text{m}^3] \end{aligned}$$

5 AUSWAHL DER POTENTIELLEN NH₃-ABSPALTENDEN SUBSTANZEN

Die Anwendung der SCR-Technik zur NO_x-Minderung im Abgas von Dieselmotoren ist sicherheitstechnisch unbedenklich, wenn das benötigte Reduktionsmittel Ammoniak an Bord des Fahrzeugs generiert und sodann durch Reaktion am Katalysator verbraucht wird. Dazu bieten sich prinzipiell zwei Substanzklassen an, nämlich sich verbrauchende NH₃-freisetzende Substanzen und regenerierbare NH₃-Träger (Speicher). Die Substanzen sollten das Reduktionsmittel bereits bei relativ niedrigen Temperaturen freisetzen, so daß eine Beheizung mit der Abwärme des Kühlwassers oder des Motorenöls möglich ist. Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Auswahl der Substanzen stellt das Verhältnis von Eigengewicht des Feststoffs zur freizusetzenden Menge an Ammoniak dar. Dieses sollte möglichst gering sein, um das zusätzliche Gewicht durch die Mitführung des NH₃-Generators an Bord des Fahrzeugs so gering wie möglich zu halten. Im folgenden wird eine Auswahl der in Frage kommenden Substanzen beider Stoffklassen vorgestellt.

5.1 Sich verbrauchende NH₃-abgebende Substanzen

Bei den sich verbrauchenden NH₃-abgebenden Substanzen stellen die Ammoniumsalze der Kohlensäure (H₂CO₃), der Essigsäure (CH₃COOH) sowie der Carbaminsäure (H₂NCOOH) potentielle Ammoniak-Quellen mit relativ niedrigen Zersetzungstemperaturen dar.

5.1.1 Ammoniumhydrogencarbonat NH₄HCO₃

Hydrogencarbonat (HCO₃⁻) ist die einfach deprotonierte Form der im freien Zustand nicht stabilen Kohlensäure /37/. Die entsprechende Ammoniumverbindung ist thermisch leicht zersetzbar und liefert gemäß der folgenden Reaktionsgleichung ausschließlich gasförmige Produkte. Ein fester Rückstand sollte demnach nicht auftreten. Die Zersetzungstemperatur liegt laut Literatur bei ca. 60 °C /7/.

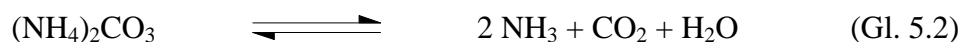


Die Herstellung von Ammoniumhydrogencarbonat kann durch die Vereinigung gleicher Volumenströme von NH_3 , CO_2 und Wasser erfolgen und entspricht somit der Rückreaktion gemäß Gleichung 5.1.

5.1.2 Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Analog der Gewinnung von Ammoniumhydrogencarbonat läßt sich das Ammoniumcarbonat ebenfalls aus den gasförmigen Bestandteilen herstellen. Alternativ ist die Behandlung des Ammoniumhydrogencarbonats mit NH_3 zu nennen. Eine ausführliche Übersicht der verschiedenen Herstellungsmöglichkeiten ist in /23/ gegeben.

Die Bruttoreaktion der rückstandsfreien Thermolyse von Ammoniumcarbonat läßt sich wie folgt formulieren:



Der Zersetzungsprozeß beginnt bei einer Temperatur von 58°C /7/. Die thermolytische Zersetzung von Ammoniumcarbonat verläuft allerdings über einen zweistufigen Prozeß, der Ammoniumhydrogencarbonat als Intermediat beinhaltet. Der weitere Zerfall verläuft gemäß Gleichung 5.1.

5.1.3 Ammoniumacetat $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$

Die übliche Methode zur Herstellung von $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ besteht darin, eine Mischung aus einer wäßrigen Ammoniaklösung und Eisessig im trockenen NH_3 -Strom einzudampfen. Anschließend wird das erhaltene Salz über CaO unter Ammoniak-Atmosphäre getrocknet. Beim Erhitzen schmilzt Ammoniumacetat bei ca. 116°C , und bei weiterer Erwärmung ist eine rückstandsfreie Zersetzung unter NH_3 -Entwicklung zu beobachten. Entgegen dem Verhalten der anderen betrachteten Substanzen ist anstelle des typischen Ammoniakgeruchs der Geruch von Essigsäure feststellbar.

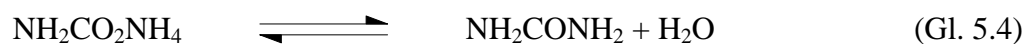
5.1.4 Ammoniumcarbammat $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$

Beim Ammoniumcarbammat handelt es sich um das Ammoniumsalz der Carbaminsäure (H_2NCOOH), die in freiem Zustand nicht bekannt ist /38/. Ammoniumcarbammat entsteht durch direkte Reaktion von Ammoniakgas und CO_2 im Volumenverhältnis 2:1 unter Ausschluß von Wasser. Der Feststoff stellt eine wichtige Zwischenstufe bei der Herstellung

von Harnstoff dar. An Luft ist Ammoniumcarbamat die flüchtigste Verbindung aus NH_3 und CO_2 . Die Substanz zerfällt bei Temperaturen oberhalb von $60\text{ }^\circ\text{C}$ in Ammoniak und CO_2 (Gl. 5.3).



Beim Erhitzen von Ammoniumcarbamat in einem abgeschlossenen System läßt sich bei Temperaturen oberhalb von ca. $130\text{ }^\circ\text{C}$ eine merkliche Umwandlung zum Harnstoff beobachten /39/.



Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur stark zu, wobei das beim Übergang vom Ammoniumcarbamat zum Harnstoff gebildete Wasser autokatalytisch wirkt. Die katalytische Wirkung des Wassers besteht in der Erniedrigung des Schmelzpunkts, da die Umwandlung des Ammoniumcarbamat mit nennenswerter Geschwindigkeit nur in flüssiger Phase stattfindet. Die Literaturangaben bezüglich thermodynamischer Daten wie der Zersetzungsenthalpie ΔH_R , der freien Enthalpie ΔG oder der Entropie ΔS weichen stark voneinander ab (vgl. **Tab. 5.1**).

Tab. 5.1: Auswahl von Literaturdaten zu den thermodynamischen Größen für den Zerfall von Ammoniumcarbammat nach Gl. 5.3

Quelle	ΔH_R [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]	ΔS [J/mol·K]
Lange's Handbook of Chemistry /40/	644,4	447,6	133,3
Joncich et al. /41/	156,3	20,6	454,7
Clark/Hetherington /42/	175,5	-	-

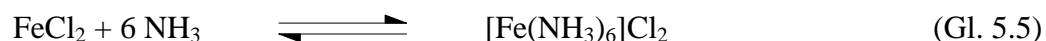
In Deutschland beträgt, aufgrund der bisher geringen Nachfrage, die Produktion von Ammoniumcarbammat (ohne Berücksichtigung der als Nebenprodukt bei der Harnstoff-Produktion anfallenden Menge) lediglich rund 1000 t/a. Ammoniumcarbammat wird im wesentlichen von der Kosmetikindustrie und bei der Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln weiterverarbeitet /43/.

5.2 Ammoniak-Speichersubstanzen

Die Speichersubstanzen sollen NH_3 bereits bei Raumtemperatur sorbieren und bei höheren Temperaturen wieder abspalten. Dadurch ist es möglich, das als Reduktionsmittel benötigte Ammoniak ohne weitere gasförmige Nebenprodukte freizusetzen. In diesem Zusammenhang wird bislang vom Einsatz einiger Erdalkali-Halogenide, vor allem von den Amminen des Strontiumchlorids, berichtet /44/. Als weitere möglicherweise geeignete Vertreter dieser Variante werden im Rahmen dieser Arbeit Substanzen aus der Gruppe der Übergangsmetallchloride untersucht.

5.2.1 Eisen(II)-amminchloride

In der Literatur wird über die Existenz einer Vielzahl verschiedener Ammoniakate des Eisen(II)-chlorids berichtet. Für die Anwendung in der vorliegenden Arbeit sind dabei drei von besonderem Interesse, nämlich das Hexammin $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, das Diammin $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ und das Monammin $[\text{Fe}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$. Das Hexammin läßt sich laut Literaturangaben direkt durch Überleiten von NH_3 über wasserfreies FeCl_2 bei Raumtemperatur darstellen /45/.



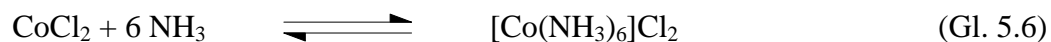
Die Amminierung erfolgt unter starker Volumenzunahme und Wärmeentwicklung. Durch Thermolyse baut sich das Hexammin bei einer Temperatur von etwa 120°C zum Diammin ab, welches bei 260°C ein weiteres NH_3 -Molekül abgibt. Die vollständige Deamminierung des Monammins erfolgt schließlich bei rund 320°C /46/. Weiterhin wird berichtet, daß der Deamminierungsprozeß bis zu einer Temperatur von rund 300°C vollständig reversibel ist. Bei höheren Temperaturen ist eine erneute Amminierung nicht mehr möglich, da eine Zersetzung des FeCl_2 eintritt /47/.

Die Wärmetönung der Hinreaktion nach Gleichung 5.5 beträgt $367,7 \text{ kJ/mol}$, entsprechend $61,3 \text{ kJ/mol}$ pro Mol NH_3 /45/.

5.2.2 Kobalt(II)-amminchloride

Beim System $\text{CoCl}_2\text{-NH}_3$ sind im relevanten Temperaturbereich, analog dem Eisen(II)-chlorid, drei stabile Ammoniakate bekannt und zwar $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ sowie

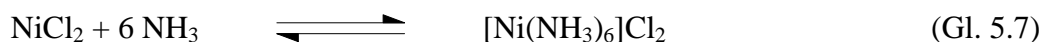
[Co(NH₃)₆]Cl₂). Das Hexammin kann durch Einwirken von NH₃-Gas auf trockenes CoCl₂ bei Raumtemperatur hergestellt werden /48/.



Das Di- und das Monammin sind durch Thermolyse der höheren Ammine darstellbar /49/. Der Literaturwert der Bildungsenthalpie für [Co(NH₃)₆]Cl₂ aus CoCl₂ und NH₃ beträgt 398 kJ/mol /50/

5.2.3 Nickel(II)-amminchloride

Bei den Amminen des Nickel(II)-chlorids ist ebenfalls das bei Raumtemperatur durch Überleiten von NH₃-Gas herstellbare Hexammin sowie seine durch thermischen Abbau darstellbaren niederen Homologen von Interesse.



Allerdings sind die in der Literatur angegebenen Temperaturen der jeweiligen Deamminierungsstufen als auch die Angaben bezüglich der Abbauprodukte äußerst widersprüchlich. So berichten *Biltz et al.*, daß sich das Hexammin bis zu Temperaturen von 175 °C als stabil erweist. Ab dieser Temperatur erfolgt der thermische Abbau zum Diammin, worauf bei 311 °C ein weiteres NH₃-Molekül abgespalten wird und sich das Monammin bildet /51/. Nach *George* und *Wendtland* findet die Deamminierung des Hexammins in einem zweistufigen Prozeß statt, wobei der Abbau zum Diammin bereits bei Temperaturen um 85 °C beginnt, welches ab 175 °C die letzten beiden NH₃-Moleküle freisetzt. Eine Bildung des Monammins wird hierbei nicht beobachtet /52/. *Friker* bestätigt mit seinen Ergebnissen den zweistufigen Deamminierungsprozeß, ausgehend vom Hexammin über das Diammin zum NiCl₂. Allerdings beginnt hier die Zersetzung erst bei Temperaturen um 100 °C /53/.

Hinsichtlich der Dissoziationswärmern bei der Deamminierung herrscht im Schrifttum weitgehende Übereinstimmung. Die Angaben hierfür liegen zwischen rund 65 und 69 kJ/mol NH₃ /54/.

5.2.4 Kupfer(II)-amminchloride

Bei den Amminen des Kupfer(II)-chlorids ist ebenfalls eine Vielzahl unterschiedlicher Stöchiometrien bekannt. Die wichtigsten sind dabei das Hexammin, das Pentammin, das

Tetrammin sowie das Diammin. Ein Monammin des CuCl_2 ist hingegen nicht bekannt. Das Hexammin ist allerdings nur durch thermischen Abbau des Decamins herstellbar. Läßt man dagegen trockenes Ammoniak-Gas auf CuCl_2 bei Raumtemperatur einwirken, so werden nur 5,76 mol NH_3 aufgenommen /55/.



Die Literaturangaben über die Temperatur, bei der die Deamminierung erfolgt, sind teilweise widersprüchlich. So berichtet *Ephraim* /55/, daß bei einer Temperatur von 103 °C bei Atmosphärendruck die Deamminierung vom Hexammin zum Pentammin erfolgt, während *Bouzat* /56/ bereits bei 90 °C die Deamminierung zu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ beobachtet. Auch beim thermischen Abbau zum Diammin aus den höheren Homologen weichen die angegebenen Temperaturen deutlich voneinander ab. Dabei wird ein Temperaturbereich von 124 °C bis 150 °C für die Herstellung aus dem Hexammin und eine Deamminierungstemperatur von 135 – 140 °C ausgehend vom Tetrammin angegeben /57/.

Die angegebenen Werte für die Bildungswärme des Hexamins aus CuCl_2 und NH_3 weichen ebenfalls deutlich voneinander ab und liegen zwischen 280,9 kJ/mol /55/ und 396,2 kJ/mol /56/. Einig sind sich die genannten Autoren allerdings in der Tatsache, daß sich das Tetrammin nicht direkt aus CuCl_2 und NH_3 darstellen läßt, da sich unmittelbar das Hexammin (bzw. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{5,76}]\text{Cl}_2$) bildet.

Aufgrund der Bemühungen, das Gewicht von Kraftfahrzeugen so gering wie möglich zu halten, ist es von Interesse, wie groß der Massenanteil an Ammoniak pro Formeleinheit der Substanzen ist. In **Tabelle 5.2** ist dazu der NH_3 -Anteil in Ma.-% sowohl für die Ammoniumsalze als auch für die NH_3 -Speichersubstanzen aufgeführt. Bei den NH_3 -Speichern wird dabei jeweils vom Hexammin ausgegangen, da laut Literaturangaben diese Form bei allen betrachteten Substanzen (näherungsweise auch für CuCl_2) bei Raumtemperatur herstellbar und stabil ist.

Tab. 5.2: Ammoniak-Gehalt pro Formeleinheit der jeweiligen NH₃-abgebenden Substanz

Name	Formel	NH ₃ -Gehalt [Ma.-%]
Ammoniumacetat	NH ₄ CH ₃ CO ₂	22,1
Ammoniumcarbamat	H ₂ NCO ₂ NH ₄	43,6
Ammoniumhydrogencarbonat	NH ₄ HCO ₃	21,5
Ammoniumcarbonat	(NH ₄) ₂ CO ₃	35,4
Eisen(II)-hexamminchlorid	[Fe(NH ₃) ₆]Cl ₂	44,6
Kobalt(II)-hexamminchlorid	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₂	44,0
Nickel(II)-hexamminchlorid	[Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂	44,0
Kupfer(II)-hexamminchlorid	[Cu(NH ₃) ₆]Cl ₂	43,1

6 VERWENDETE ANALYSEMETHODEN

6.1 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird mit Hilfe einer Thermowaage die Masse oder die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen. Während der Messung wird die Probe einem zuvor festgelegten Temperaturprogramm unterworfen und die damit verbundene Massenänderung simultan erfaßt. Ein Massenverlust kann beispielsweise aufgrund von Zersetzungsreaktionen eintreten, in deren Verlauf flüchtige Komponenten an die Umgebung abgegeben werden. Ferner kann die Probe durch Aufnahme eines Reaktionspartners aus der sie umgebenden Atmosphäre eine Massenzunahme erfahren, etwa bei einer Oxidation.

Die Aufheizung der Probe erfolgt in einem senkrecht angeordneten Rohrfen, der sich durch eine möglichst homogene Temperaturverteilung im Ofeninneren auszeichnet. Um zu verhindern, daß die Probe während der Messung ihre Position innerhalb des Ofens verändert, wodurch sie in einen Bereich inhomogener Temperaturverteilung gelangen könnte, arbeitet die Waage mit elektromagnetischer Kompensation. Hierbei werden die durch Massenänderung hervorgerufenen Kräfte mit Hilfe von elektromagnetischen Kräften ausgeglichen. Der Betrag der Massenänderung kann direkt aus der zur Kompensation notwendigen Spannung bestimmt werden /32/. Durch die Anordnung des Ofens oberhalb der Waage werden Beeinträchtigungen durch die Konvektion aufsteigender Gase vermieden. Die Temperatur wird mit Thermoelementen gemessen, auf die der aus Al_2O_3 bestehende Tiegel aufgesteckt ist. Die Steuerung der Thermowaage sowie die Datenerfassung übernimmt ein entsprechend ausgestatteter Rechner.

6.2 Differenz-Scanning-Kalorimetrie

Bei der Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC) wird die Differenz der Energiezufuhr zu einer Substanz und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen, während Probe und Referenz mit einer vorgegebenen Aufheizgeschwindigkeit erwärmt werden. Wenn im Verlauf einer Messung eine exotherme Reaktion in der Probe stattfindet, nimmt durch die

freiwerdende Reaktionswärme die Temperatur der Probe stärker zu als die Temperatur der Referenzprobe. Dadurch wird der zwischen Ofen und Probe ausgetauschte Wärmestrom kleiner und zwar im Idealfall genau um den Betrag des durch die Reaktion gerade freigesetzten Wärmestroms. Die Änderung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Ofen ist also ein Maß für den Reaktionswärmestrom. Zur Messung dieser Größe erweist es sich als günstiger, nicht die Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Probe zu messen, sondern diejenige zwischen Probe und Referenz, denn diese ist, thermische Symmetrie im Ofen vorausgesetzt, ein direktes Maß für die Änderung des Wärmestroms zwischen Ofen und Probe.

6.3 Temperaturprogrammierte Desorption

Zur Ermittlung des Speichervermögens eines Festkörpers für ein Adsorptiv wird ergänzend zur Thermogravimetrie die Methode der Temperaturprogrammierten Desorption (TPD) eingesetzt. Dabei wird im allgemeinen der unbeladene Feststoff in den Reaktor eingebracht und mit einem inerten Trägergas gespült. Dem Trägergasstrom wird nun die zu adsorbierende Komponente zudosiert. Die Adsorption erfolgt bei einer konstanten Temperatur, die im folgenden als Adsorptionstemperatur bezeichnet wird. Der Adsorptionsvorgang gilt als beendet, wenn die Ausgangskonzentration des Adsorptivs den Wert der Eingangskonzentration erreicht. Danach wird die Zufuhr des Adsorptivs beendet. Die Desorption wird eingeleitet, indem die Temperatur des Katalysators mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit erhöht wird, während das inerte Trägergas unverändert mit einem konstanten Volumenstrom durch den Reaktor geführt wird.

Am Reaktorausgang wird die im Trägergasstrom enthaltene Menge des nunmehr desorbierten Adsorptivs detektiert. Der Desorptionsvorgang ist abgeschlossen, wenn bei einer ausreichend hohen Temperatur kein Adsorptiv mehr im Trägergasstrom nachgewiesen werden kann. Anhand der aufgezeichneten Meßdaten läßt sich die auf dem Träger adsorbierte Stoffmenge bestimmen.

6.4 Nicht dispersive Infrarot-Spektroskopie

Infrarotaktiv sind nur Rotationen und Schwingungen von solchen Molekülen, die entweder ein permanentes Dipolmoment aufweisen oder bei denen sich während des Rotations- bzw.

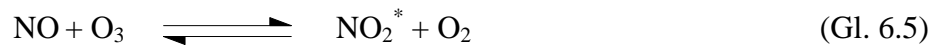
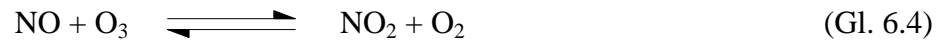
Schwingungsvorgangs das Dipolmoment ändert. Die Aufnahme der Strahlungsenergie erfolgt für jede Molekülarart charakteristisch und entspricht der Anhebung des Moleküls in einen Zustand höherer Rotations- und Schwingungsenergie. Entscheidend ist, daß die Energie der eingestrahlten elektromagnetischen Welle genau der Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand entspricht. Diese Resonanzbedingung wird nur für eine diskrete Frequenz des elektromagnetischen Spektrums erfüllt und führt zur Identifikation des Moleküls.

Die nicht dispersive Infrarot-Spektroskopie (NDIR-Spektroskopie) erhält ihren Namen durch die Tatsache, daß das zur Analyse eingestrahlte elektromagnetische Teilspektrum nicht in seine monochromatischen Bestandteile zerlegt wird /58/. Der erzeugte IR-Strahl wird an einem Strahlenteiler in einen Referenz- und einen Meßstrahl zerlegt. Der Referenzstrahl durchläuft eine Küvette, die mit einem IR-inaktiven Gas gefüllt ist (N_2). Seine Intensität wird dadurch nicht abgeschwächt. Der Meßstrahl wird durch eine Küvette geführt, die das zu untersuchende Probengas enthält. Je nach Konzentration des IR-aktiven Meßgases wird die Intensität, dem *Lambert-Beer'schen* Gesetz folgend, vermindert.

Den Küvetten sind zwei Empfängerammern nachgeschaltet, die eine definierte Konzentration des zu detektierenden Gases beinhalten. Die nach Durchlaufen der Küvetten verbleibende IR-Strahlung wird vom Gas in den Empfängerammern absorbiert, mit einer daraus resultierenden Erwärmung des Gases. Durch die Intensitätsdifferenz der eintretenden Strahlung erwärmt sich das Gas unterschiedlich stark, so daß sich ein Druckgradient zwischen den Kammern ausbildet. Über einen Verbindungskanal, in dem sich ein Strömungsdetektor befindet, kommt es zum Druckausgleich zwischen den Kammern. Die Geschwindigkeit der Ausgleichsströmung wird gemessen und in ein von der Konzentration abhängiges Spannungssignal umgewandelt.

6.5 Chemilumineszenz

Zur Analyse der Stickstoffoxide wird das Chemilumineszenz-Verfahren herangezogen. Dieses Verfahren basiert auf der Reaktion von NO mit Ozon, wobei NO_2 , O_2 (Gl. 6.4) und zu ca. 20 % elektronisch angeregtes NO_2^* entsteht (Gl. 6.5). NO_2^* geht unter Emission elektromagnetischer Strahlung wieder in den Grundzustand über (Gl. 6.6).



Die Intensität der emittierten Strahlung ist proportional zur NO-Konzentration und wird mit einem Photomultiplier gemessen. Zur Bestimmung von NO₂ wird das zu analysierende Meßgas über einen Metallkontakt geleitet, an dem das NO₂ bei ca. 450 °C zu NO reduziert wird. Auf diese Weise kann die gesamte Menge an NO_x bestimmt werden. Die Menge des NO₂ wird aus der Differenz zwischen NO_x und NO berechnet. /59/.

6.6 Elementaranalyse

Bei dem hier eingesetzten Elementaranalysator werden der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt der jeweiligen Probe simultan bestimmt. Die zu analysierende Substanz wird durch Verbrennung bei Temperaturen von ca. 950-1000 °C aufgeschlossen. Dabei entstehen die Oxidationsprodukte CO₂, H₂O, NO und NO₂. Nachfolgend werden die Stickstoffoxide an einem nachgeschalteten Kupferkontakt (Reduktionsrohr) zu elementarem Stickstoff reduziert. Das auf diese Weise erhaltene Gasgemisch wird unter Verwendung von Helium als Trägergas auf eine aus der Gaschromatographie bekannte Trennsäule aufgegeben. Der quantitative Nachweis der einzelnen Gase erfolgt unter Verwendung eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD).

6.7 Naßchemische Ammoniak-Analytik

Zur quantitativen Ammoniak-Bestimmung kommt ein naßchemisches Verfahren nach *Kjeldahl* zum Einsatz. Dabei wird das mittels Thermolyse freigesetzte NH₃-Gas durch einen Absorber geleitet, in dem ein abgemessenes Volumen einer Säurelösung bekannter Konzentration im Überschuß vorgelegt wird. Anschließend wird das Ammoniak indirekt durch Rücktitration der nicht umgesetzten Säure gegen Natronlauge bestimmt. Als Indikator wird Methylrot eingesetzt /60/.

7 BEWERTUNG UND SELEKTION DER NH₃-ABSPALTENDEN SUBSTANZEN

Die Eignung der genannten NH₃-freisetzenden Verbindungen für den Einsatz als Reduktionsmittel-Lieferant an Bord eines Fahrzeugs wird durch eine Reihe von Bedingungen eingeschränkt. An erster Stelle steht hierbei die Forderung, ausreichende Mengen an Ammoniak zur Reduktion der Stickstoffoxide bereitzustellen, ohne jedoch weitere unerwünschte Nebenprodukte freizusetzen. Als ein weiteres Kriterium zur Beurteilung der Substanzen ist der Energieaufwand zu nennen, der mit der Zersetzung verbunden ist. Dieser sollte möglichst gering sein, damit die Reduktionsmittelbereitstellung bei möglichst tiefen Temperaturen erfolgen kann und eine energetisch nachteilige Behandlung der Substanzen überflüssig ist.

Zur Beantwortung der aus diesen Forderungen folgenden Fragen kommen als Analysemethoden sowohl bei den sich rückstandsfrei zersetzenden NH₃-Precursoren als auch bei den reversibel amminierbaren Substanzen die Thermogravimetrie (TG) und die Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC) zur Anwendung. Bei den Ammoniak-Speichermaterialien werden ergänzend die Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) sowie Elementaranalysen durchgeführt. Nachfolgend wird die experimentelle Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung beschrieben.

7.1 Experimentelles Vorgehen

7.1.1 TG/DSC-Untersuchungen

Zur Untersuchung der verschiedenen NH₃-freisetzenden Substanzen werden Versuche in einer Thermowaage durchgeführt, die nicht nur Massenänderungen der Probe, sondern auch die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer Referenzsubstanz (Al₂O₃) erfaßt. Es handelt sich also um ein kombiniertes TG/DSC-Gerät (STA 409, Fa. Netzsch).

Wie in den Abschnitten 6.1 und 6.2 beschrieben, wird bei den TG/DSC-Untersuchungen die zu untersuchende Substanz mit definierter Aufheizgeschwindigkeit erhitzt und die damit verbundene Änderung der Masse (TG) sowie simultan die dabei auftretende Wärmetönung

(DSC) gemessen. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, muß eine Reihe von Parametern konstant gehalten werden, die das Resultat der Messung beeinflussen.

Eine annähernd homogene Temperaturverteilung innerhalb der Probe kann dadurch gewährleistet werden, indem die Einwaage möglichst klein gewählt wird. Die Temperaturhomogenität wird außerdem durch eine niedrige Aufheizgeschwindigkeit und eine kleine Korngröße der Probe begünstigt, weil dadurch die Geschwindigkeit des Wärmeübergangs auf die Probe der Geschwindigkeit des Wärmetransports durch Wärmeleitung innerhalb der Probe angeglichen werden kann. Darüber hinaus sollte die Substanz in einer möglichst dünnen Schicht angeordnet sein. Gasförmige Produkte können so nahezu ungehindert entweichen. Um den Austrag der entstehenden Gase aus dem Probenraum zu verbessern, werden die Messungen in dynamischer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Aufgrund dieser Forderungen werden die in **Tabelle 7.1** aufgeführten Parameter festgelegt.

Tab. 7.1: Bedingungen für die TG/DSC-Messungen

Einwaage	Korngröße	Aufheizgeschwindigkeit	Atmosphäre	Durchfluß N ₂
< 50 mg	< 125 µm	5 K/min	N ₂	50 ml/min

Die tatsächliche Proben temperatur fällt im allgemeinen, selbst bei kleiner Aufheizgeschwindigkeit, geringer aus als die Ofentemperatur. Diese systematische Abweichung wird durch eine Temperaturkalibrierung bestimmt und kann bei nachfolgenden Messungen berücksichtigt werden. Dazu werden Substanzen eingesetzt, die sich durch ein signifikantes DSC-Signal auszeichnen /61/. Zudem wird zur Einstellung der Empfindlichkeit bezüglich der Wärmetönung einer Reaktion eine sogenannte Empfindlichkeitskalibrierung vorgenommen, so daß bei den folgenden Messungen aus der Fläche des DSC-Signals direkt die korrespondierende Wärmetönung ermittelt werden kann. Die hierzu verwendeten Substanzen sind in **Tabelle 7.2** aufgeführt. Bezüglich Aufheizgeschwindigkeit und Umgebungatmosphäre muß darauf geachtet werden, daß die gleichen Bedingungen wie bei den Messungen der zu untersuchenden Proben eingehalten werden. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wird jede Messung dreimal durchgeführt. Mit Hilfe der Meßwerte werden die Kalibrierkurven für die Temperatur- und die Empfindlichkeitsmessung errechnet. Insgesamt liegt die Unsicherheit der ermittelten Wärmetönungen bei 5 %.

Tab. 7.2: Substanzen für die Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung

Substanz	phys.-chem. Vorgang	Temperatur [°C]	Wärmetönung [J/g]
Indium	Schmelzpunkt	156,6	28,5
Zinn	Schmelzpunkt	231,7	60,6
Blei	Schmelzpunkt	327,4	23,6
Zink	Schmelzpunkt	419,6	107,5
Cäsiumchlorid	Phasenumwandlung*	476,0	17,2

* Übergang vom CsCl-Typ in den NaCl-Typ /62/

7.1.2 Untersuchungen mittels Temperaturprogrammierter Desorption

Mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Desorption soll die Zuverlässigkeit der durch Thermogravimetrie ermittelten Ergebnisse überprüft werden. Zur TPD von Ammoniak werden zwischen 20 und 50 mg des jeweiligen ammonierten Übergangsmetallchlorids in den Reaktor eingebracht. Anschließend wird die Temperatur der Probe linear erhöht und das freigesetzte Ammoniak kontinuierlich NDIR-spektrometrisch analysiert (Binos HT 5.3, Leybold-Heraeus). Alle TPD-Experimente werden im Stickstoffstrom von 2 l/min bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min durchgeführt.

7.2 Untersuchungen der sich rückstandsfrei zersetzenden Substanzen

Wie eingangs beschrieben, werden die sich verbrauchenden NH_3 -Precursoren Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumacetat und Ammoniumcarbamat mittels TG/DSC-Messungen hinsichtlich ihres Thermolyseverhaltens untersucht. Die im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Größen sind der Beginn der Zersetzung, gekennzeichnet durch die sogenannte Onset-Temperatur der TG-Kurve sowie die Temperatur, bei der die Zersetzung vollständig ist. Ferner wird aus der Peak-Fläche der DSC-Kurve der mit der Thermolyse verbundene Energieaufwand ermittelt. Die Onset-Temperatur des DSC-Signals kennzeichnet den Beginn eines mit einer Wärmetönung verbundenen Prozesses. Hierbei kann es sich um die Zersetzung selbst oder beispielsweise um ein zuvor eintretendes Schmelzen der Substanz handeln. In den **Abbildung 7.1** bis **7.4** sind die Thermogramme der einzelnen Substanzen wiedergegeben.

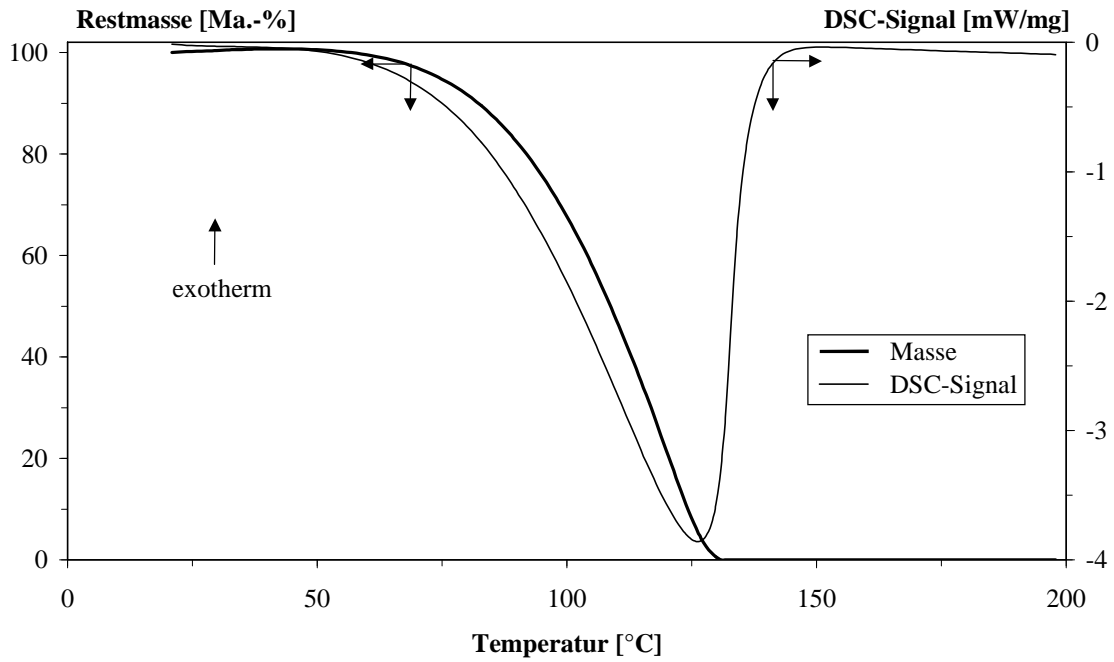


Abb. 7.1: TG/DSC-Aufnahme von Ammoniumhydrogencarbonat

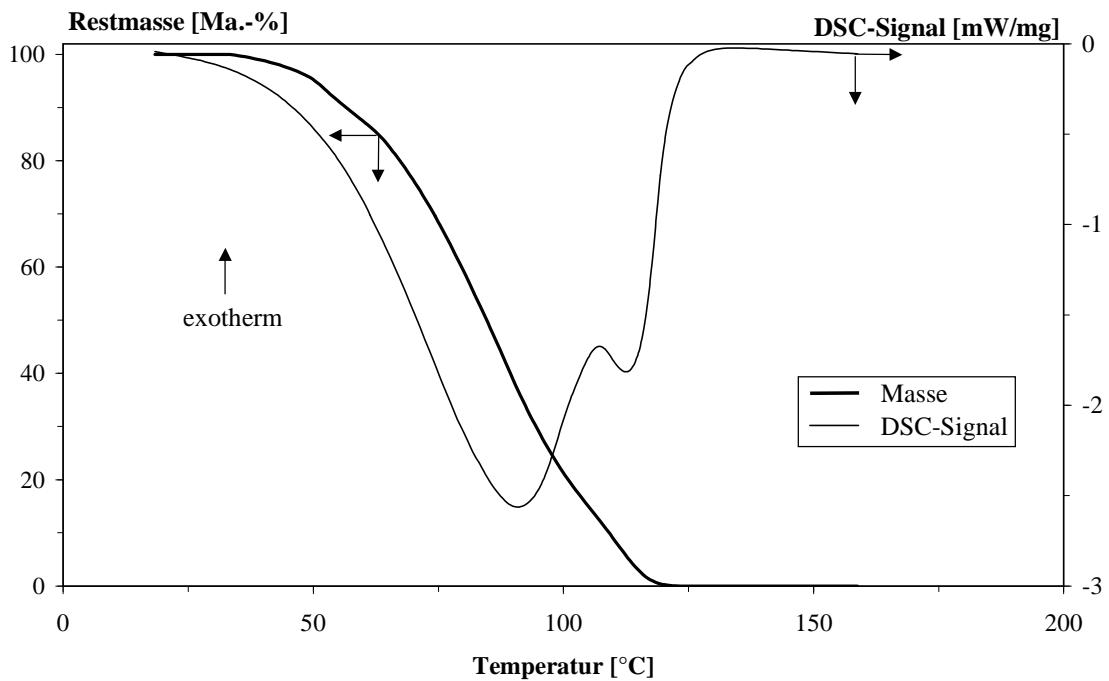


Abb. 7.2: Ergebnisse der TG/DSC-Untersuchungen von Ammoniumcarbonat

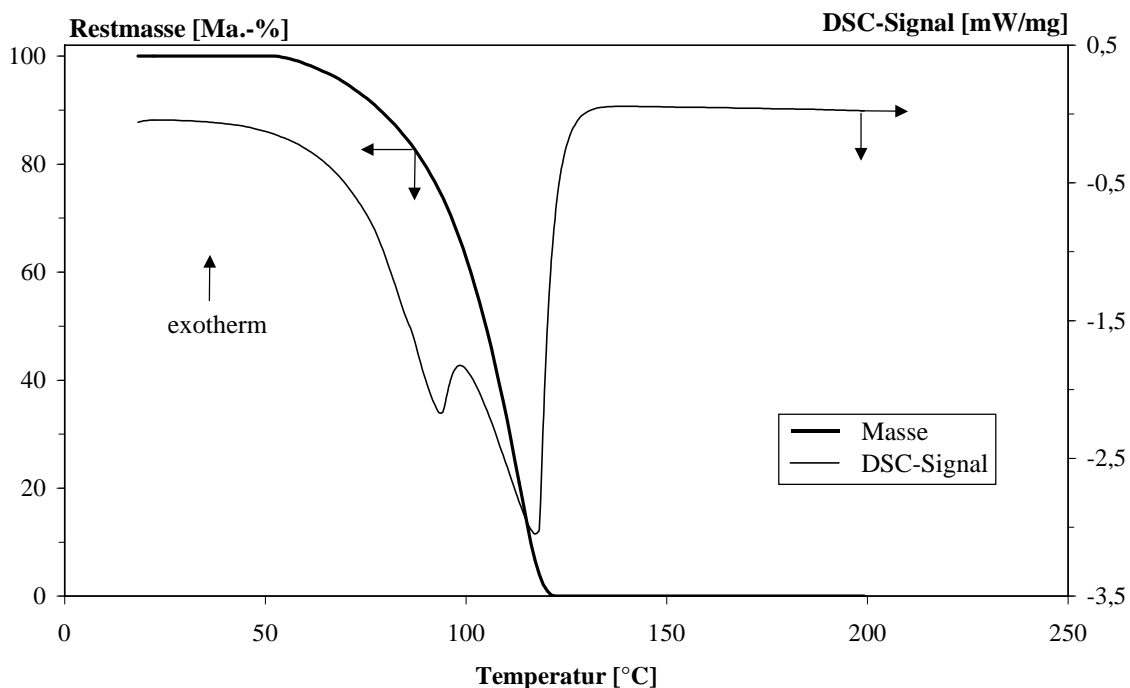


Abb. 7.3: Ergebnisse der TG/DSC-Untersuchungen von Ammoniumacetat

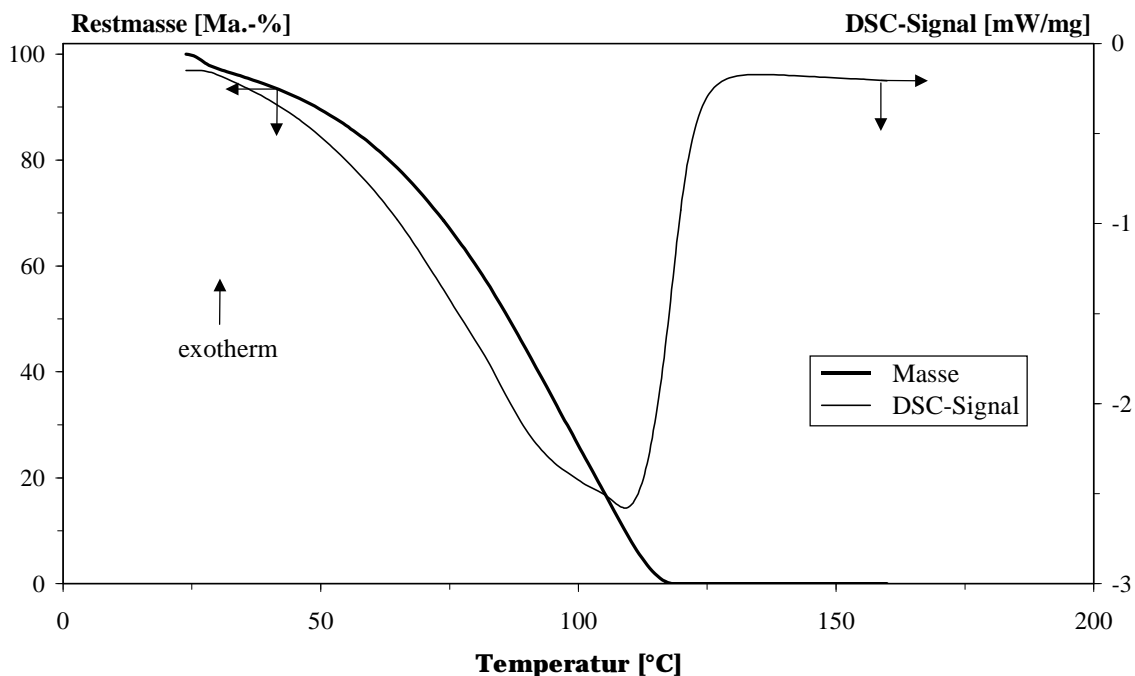


Abb. 7.4: Ergebnisse der TG/DSC-Untersuchungen von Ammoniumcarbamat

Da die Zersetzungstemperatur stark von der Aufheizgeschwindigkeit abhängt, gelten die in **Tabelle 7.3** zusammengefaßten Ergebnissen nur streng für die hier gewählten Bedingungen.

Tab. 7.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der TG/DSC-Untersuchungen für $\beta = 5 \text{ K/min}$

Substanz	TG-Kurve	DSC-Kurve		
	Onset-Temp. [°C]	1. Onset-Temp. [°C]	2. Onset-Temp. [°C]	Wärmetönung [J/g]
NH_4HCO_3	$93,0 \pm 0,1$	$78,6 \pm 0,1$	-	1877
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$63,5 \pm 2,7$	$52,3 \pm 2,2$	$108,0 \pm 3,7$	1993
$\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$	$66,3 \pm 1,4$	$57,7 \pm 1,2$	-	1609
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$96,1 \pm 0,9$	$71,7 \pm 0,5$	$100,2 \pm 1,0$	1632

Die angegebenen Temperaturen stellen Mittelwerte aus je drei Messungen dar und stimmen daher nicht exakt mit den Abbildungen überein, da in diesen jeweils nur eine Messung wiedergegeben ist. Bei den angegebenen Fehlergrenzen handelt es sich um die Standardabweichung des Mittelwerts. Entsprechend den in Abschnitt 6.2 ausgeführten Fehlermöglichkeiten zur Enthalpiekalibrierung sind die angegebenen Wärmetönungen mit einer maximalen Unsicherheit von 5 % behaftet.

7.3 Untersuchung der Ammoniak-Speichersubstanzen

Nachfolgend werden die in Abschnitt 4.2 bereits vorgestellten Übergangsmetallchloride, nämlich FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 sowie CuCl_2 bezüglich ihres NH_3 -Speicherverhaltens untersucht. Ziel ist dabei die Ermittlung der pro Formeleinheit einer jeden Substanz gebundenen Ammoniak-Menge bzw. deren Bereitstellung für die katalytische Reduktion der Stickstoffoxide im dieselmotorischen Abgas. Zunächst jedoch soll das thermische Verhalten der als Referenz verwendeten reinen Substanzen untersucht und die für den weiteren Analysengang notwendige Amminierung beschrieben werden.

7.3.1 Untersuchungen zur thermischen Stabilität und Amminierung der Übergangsmetallchloride

In einer ersten Versuchsreihe werden die reinen Übergangsmetallchloride hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität untersucht. Dazu werden die Proben in der Thermowaage, unter den bereits in Abschnitt 7.1.1 beschriebenen Bedingungen, auf eine Temperatur von 300 °C erhitzt.

Dabei kann in keinem Fall eine Massenabnahme aufgrund von Sublimations- oder Zersetzungsreaktionen festgestellt werden. Anhand der durchgeführten Experimente läßt sich festhalten, daß sich alle untersuchten Chloride im betrachteten Temperaturbereich als thermisch stabil erweisen. Auf eine graphische Darstellung wird daher verzichtet.

Anschließend wird die zur weiteren Versuchsdurchführung erforderliche Amminierung durchgeführt. Dazu werden die Proben in einen Druckbehälter eingebracht und über eine in der Praxis noch akzeptablen Dauer von 12 Stunden bei Raumtemperatur einer NH_3 -Atmosphäre mit einem Druck von $p_{\text{NH}_3} = 3 \text{ bar}$ ausgesetzt. Um die ausschließlich durch Chemisorption gebundene NH_3 -Menge zu ermitteln, werden die Substanzen anschließend in einen Rohrreaktor überführt und im Stickstoffstrom (2 l/min) bei Raumtemperatur so lange gespült, bis am Reaktorausgang kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden kann.

7.3.2 Ergebnisse der TG-Untersuchungen der Ammoniakate

In der folgenden Versuchsreihe werden nun die amminierten Metallchloride mittels thermogravimetrischer Untersuchungen charakterisiert. In den **Abbildungen 7.5 bis 7.8** sind die Thermogramme für die Deamminierung der eingesetzten Substanzen $[\text{X}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) wiedergegeben. Neben den TG-Kurven sind in den Abbildungen die DTG-Signale enthalten, da anhand dieser Signale Veränderungen in den TG-Kurven besser identifizierbar sind. Das DTG-Signal (DTG = Differenz-Thermogravimetrie) ist dabei die zeitliche Ableitung der TG-Kurve. Zur vollständigen Deamminierung werden die Eisen-, Nickel- und Kobaltverbindungen bis zu einer Temperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$, das Kupfersalz bis $350 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt.

Beim $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ ist ein zweistufiger Zersetzungsprozeß zu beobachten (**Abb. 7.5**). Die erste Stufe beginnt bei rund $85 \text{ }^\circ\text{C}$ und ist bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschlossen, die zweite erfolgt in einem Temperaturbereich von 230 bis $275 \text{ }^\circ\text{C}$. Der gesamte Massenverlust* beträgt etwa 39 Ma.-% .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ zeichnet sich sogar durch einen dreistufigen Deamminierungsprozeß aus, wobei die erste Stufe bereits unterhalb von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ beendet ist (vgl. **Abb. 7.6**). Die zweite und dritte NH_3 -Abspaltung tritt zwischen 150 und $210 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. zwischen 220 und $260 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. Der durch die Reaktion gemessene Massenverlust beläuft sich auf rund 30 Ma.-% .

* Die Massenverluste der einzelnen Stufen sind in Tabelle 7.4 zusammengefaßt

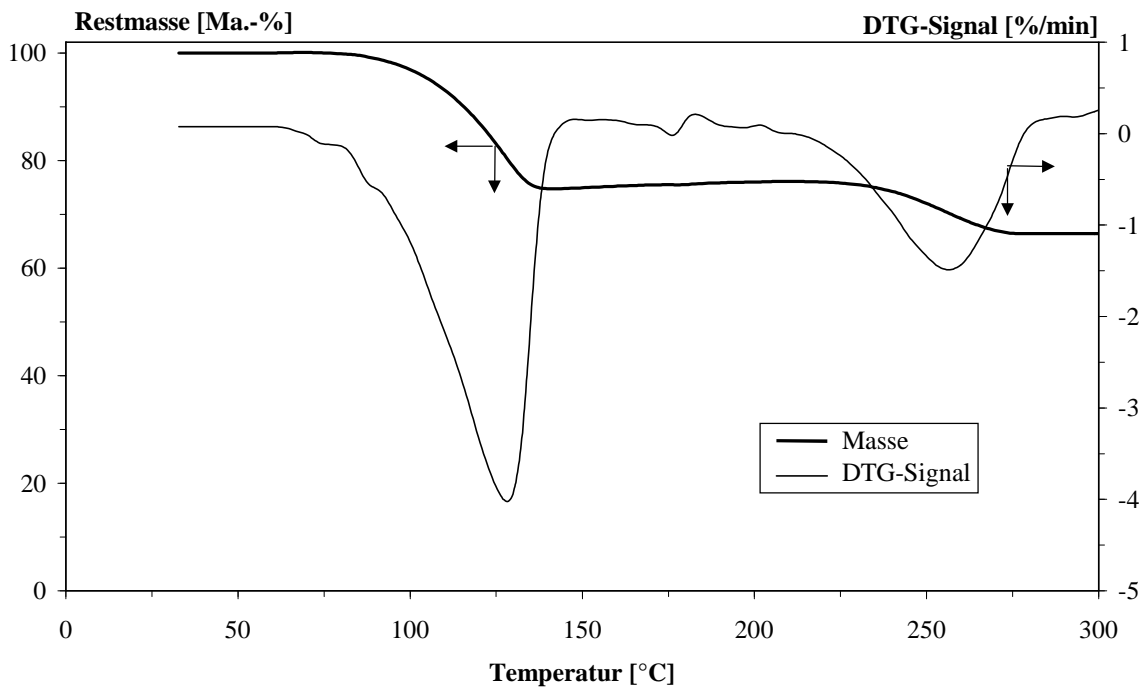


Abb. 7.5: TG- und DTG-Signal von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$

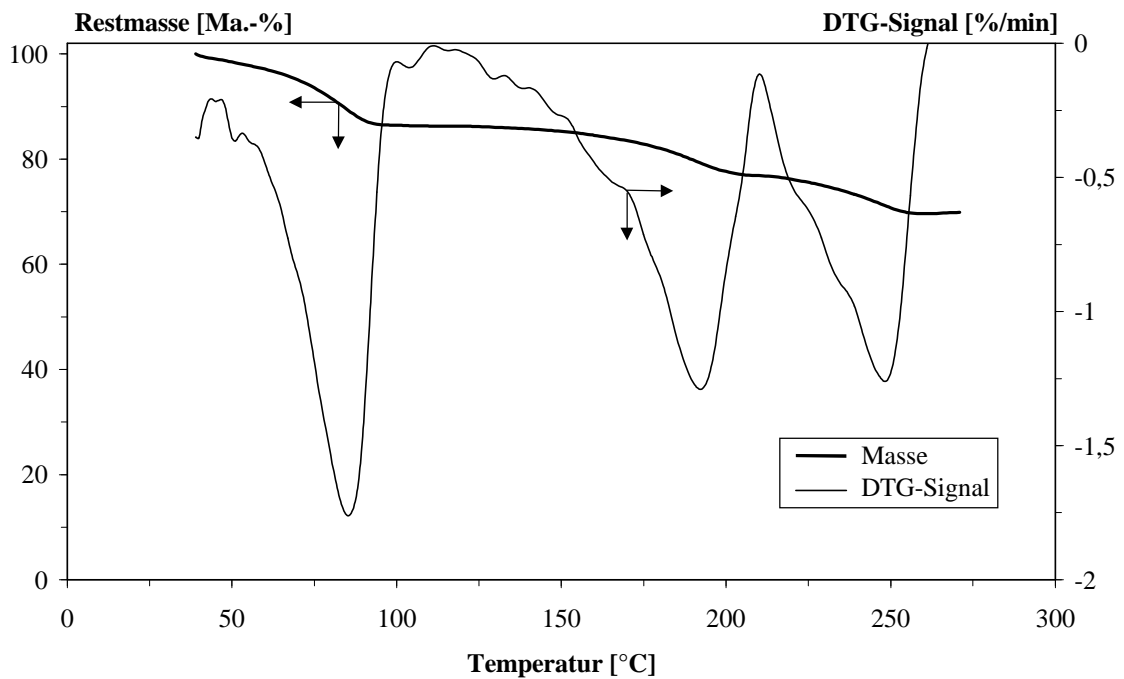


Abb. 7.6: TG- und DTG-Signal von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$

Das TG-Signal des mit NH_3 behandelten Eisen(II)-chlorids deutet ebenfalls auf einen zweistufigen Abspaltungsprozeß hin (Abb. 7.7). Die erste Stufe der NH_3 -Freisetzung beginnt hier erst bei 120 °C und ist bei ca. 180 °C abgeschlossen. Eine zweite Massenabnahme wird

im Temperaturintervall von 210 bis 290 °C gemessen. Der gesamte Massenverlust beläuft sich auf ca. 41 Ma.-%.

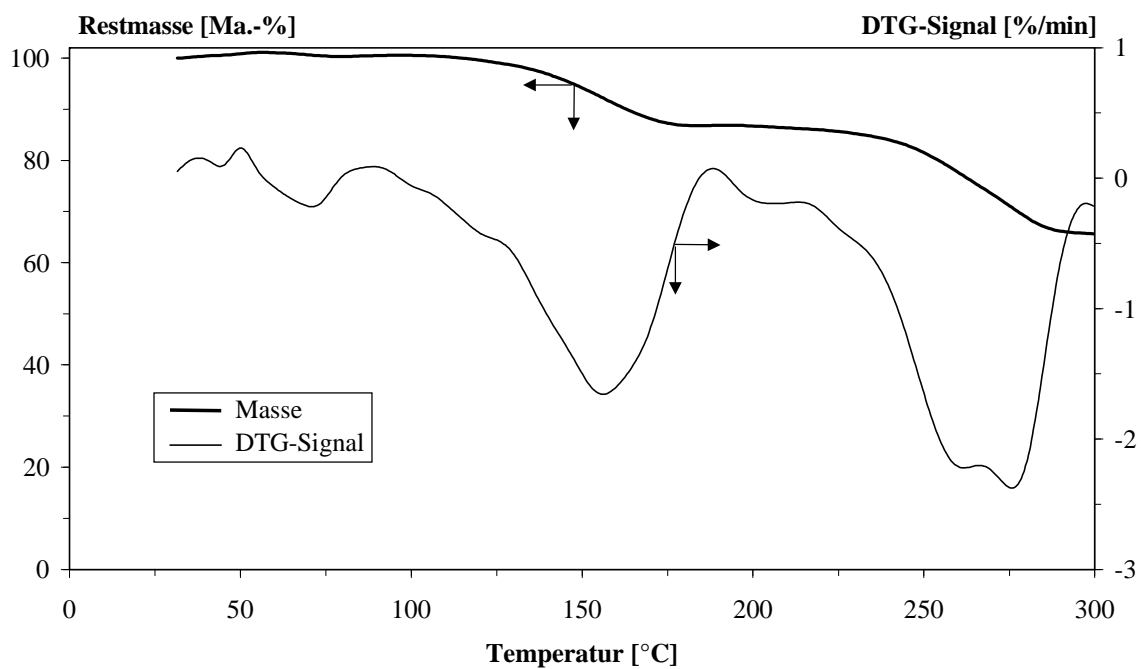


Abb. 7.7: TG- und DTG-Signal von $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$

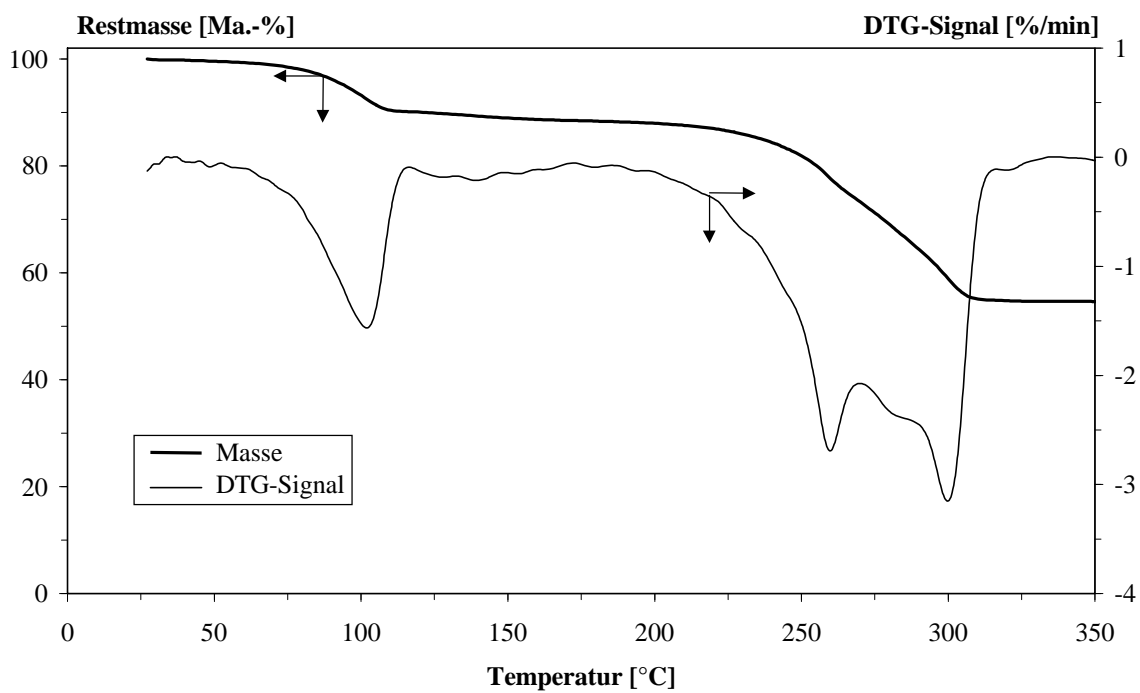


Abb. 7.8: TG- und DTG-Signal von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$

Im Falle des $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ läßt die Form der TG-Kurve den Schluß zu, daß die Zersetzung in drei Stufen verläuft, wobei eine deutliche Auflösung der zweiten und dritten Stufe nicht möglich ist (**Abb. 7.8**). Bestätigt wird diese Annahme durch die differenzierte Form dieser Kurve (DTG), die in diesem Bereich zwei Minima bei ca. 260 bzw. 300 °C aufweist. Der gesamte Massenverlust beträgt rund 42 Ma.-%. Da die zweite und dritte Stufe nicht deutlich aufgelöst werden können, wird bei der Versuchsauswertung der gesamte Deamminierungsprozeß als zweistufig angenommen.

Unter der Annahme, daß die Massenabnahme einzig auf die Desorption von Ammoniak zurückzuführen ist, läßt sich nunmehr mit Gleichung 7.1 die pro Formeleinheit gespeicherte Ammoniak-Menge bestimmen.

$$y = \frac{\Delta m \cdot M_{\text{XCl}_2}}{(m_0 - \Delta m) \cdot M_{\text{NH}_3}} \quad (\text{Gl. 7.1})$$

mit

m_0 = Anfangsmasse [Ma.-%] = 100 Ma.-%

Δm = Massenverlust [Ma.-%]

M_{XCl_2} = molare Masse des jeweiligen Übergangsmetallchlorids [g/mol]

M_{NH_3} = molare Masse von Ammoniak [g/mol]

In **Tabelle 7.4** sind die Ergebnisse der TG-Messungen und die gemäß Gleichung 7.1 ermittelten Anteile des durch die einzelnen Stufen nutzbaren Ammoniaks zusammengefaßt.

Tab. 7.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen

Substanz	$m_{\text{v,Stufe1}}$ [Ma.-%]	$m_{\text{v,Stufe2}}$ [Ma.-%]	$m_{\text{v,Stufe3}}$ [Ma.-%]	$m_{\text{v,ges}}$ [Ma.-%]	y
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	$26,5 \pm 0,7$	$12,6 \pm 0,1$	---	$39,1 \pm 0,7$	$4,9 \pm 0,15$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	$14,0 \pm 1,2$	$8,7 \pm 0,7$	$6,9 \pm 0,1$	$29,6 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,1$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	$8,0 \pm 1,5$	$32,9 \pm 2,0$	---	$40,9 \pm 2,4$	$5,5 \pm 0,5$
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	$12,7 \pm 1,1$	$30,0 \pm 0,17$	---	$42,7 \pm 1,5$	$5,7 \pm 0,3$

Die angegebenen Größen sind Mittelwerte und stimmen daher nicht exakt mit den in den Abbildungen wiedergegebenen Werten überein, da diese jeweils nur eine Messung darstellen.

Bei den angegebenen Genauigkeiten handelt es sich um die Standardabweichung des Mittelwerts.

7.3.3 Ergebnisse der TPD-Untersuchungen

Ergänzend zu den thermogravimetrischen Untersuchungen kommt mit der Methode der Temperaturprogrammierten Desorption ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der freigesetzten NH_3 -Menge aus den jeweiligen Übergangsmetallchloriden zum Einsatz. Die Experimente werden unter den bereits in Abschnitt 7.1.2 erläuterten Bedingungen durchgeführt. In **Abbildung 7.9** sind die Desorptionsspektren der amminierten Substanzen wiedergegeben.

Die eingezeichneten Datenpunkte dienen ausschließlich der besseren Unterscheidung der verschiedenen Kurven. Die reale Datendichte liegt aufgrund der quasi-kontinuierlichen Meßwerterfassung weitaus höher.

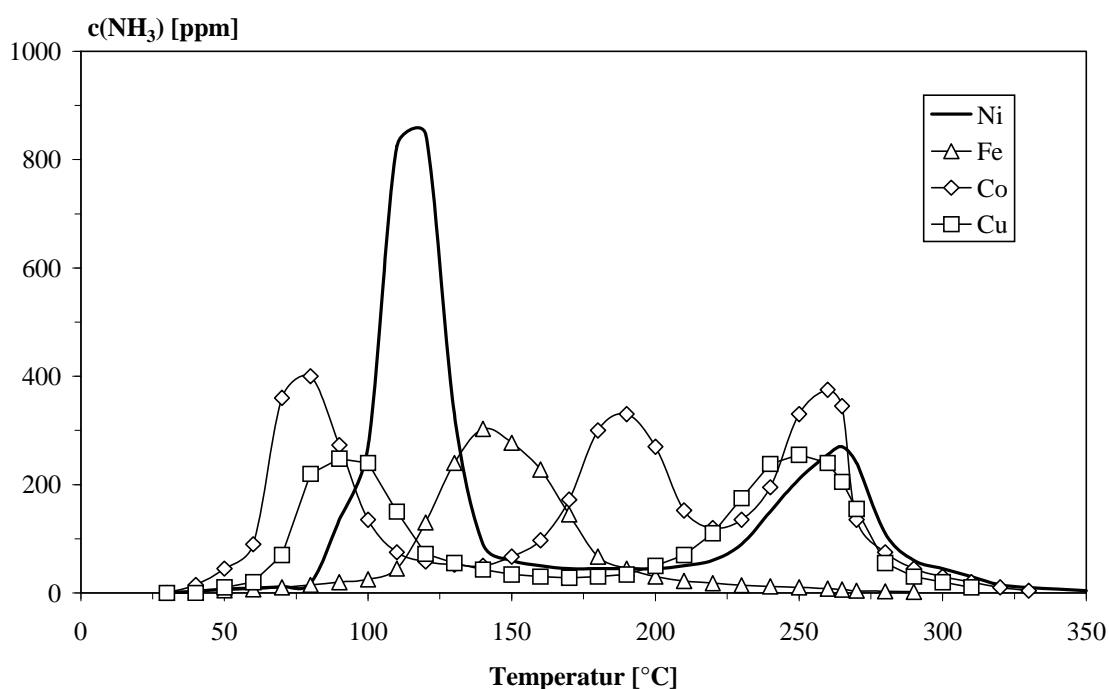


Abb. 7.9: Vergleich der TPD-Spektren der amminierten Substanzen bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $\beta = 5 \text{ K/min}$ und einem N_2 -Volumenstrom von 2 l/min

Der Verlauf der TPD-Kurve von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ zeichnet sich durch das Auftreten zweier Maxima aus. Diese befinden sich bei rund 120 und $265 \text{ }^\circ\text{C}$. Die freiwerdende NH_3 -Menge des ersten Peaks entspricht einem Massenverlust von $23,8 \text{ Ma.-%}$, die des zweiten einem von

14,6 Ma.-%. Insgesamt wird für die Variable y gemäß Gleichung 7.1 beim $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ ein Wert von $y = 4,8$ ermittelt.

Das TPD-Spektrum von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ weist drei Signale auf. Die Peak-Maxima liegen bei rund 80, 190 und 260 °C. Dabei werden jeweils 13,2, 8,5 sowie 8,6 Ma.-% Ammoniak abgespalten. Daraus resultiert, daß pro Formeleinheit des Kobalt(II)-chlorids 3,3 NH_3 -Moleküle gespeichert werden.

Bei der Desorption des amminierten Eisen(II)-chlorids wird das Auftreten lediglich eines Peaks beobachtet. Dessen Maximum liegt bei einer Temperatur von ca. 140 °C. Die dabei detektierte NH_3 -Menge beträgt 12,6 Ma.-%, was einem Wert von $y = 1,1$ entspricht.

Das TPD-Signal von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ liefert einen zweistufigen Deamminierungsprozeß, wobei das Maximum des ersten Peaks bei niedriger Temperatur (Low-Temperature-Peak) bei rund 95 °C, das des HT-Peaks (HT = High-Temperature) bei 255 °C liegt. Die insgesamt desorbierte Menge an Ammoniak beträgt 21,9 Ma.-%, entsprechend einem Wert von $y = 2,2$ pro Formeleinheit CuCl_2 .

In **Tabelle 7.5** sind die Ergebnisse der TPD-Messungen und der jeweils berechnete NH_3 -Anteil pro Formeleinheit zusammengefaßt.

Tab. 7.5: Zusammenfassung der Ergebnisse der TPD-Untersuchungen

Substanz	$m_{V,\text{Stufe1}}$ [Ma.-%]	$m_{V,\text{Stufe2}}$ [Ma.-%]	$m_{V,\text{Stufe3}}$ [Ma.-%]	$m_{V,\text{ges}}$ [Ma.-%]	y
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	23,8	14,6	---	38,4	4,8
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	13,2	8,5	8,6	30,3	3,3
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	7,9	14,0	---	21,9	2,2
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	12,6	---	---	12,6	1,1

Ein Vergleich der aus den TG- und TPD-Experimenten ermittelten Daten zeigt teils divergierende Ergebnisse bezüglich der pro Formeleinheit des jeweiligen Übergangsmetallchlorids gespeicherten NH_3 -Mengen (vgl. Tab. 7.4 und 7.5). Deshalb werden nachfolgend Elementaranalysen zur Bestimmung der sorbierten NH_3 -Menge durchgeführt.

7.3.4 Ergebnisse der Elementaranalyse

Als zusätzliche Methode zur Ermittlung der jeweils gespeicherten Ammoniak-Menge kommt die Elementaranalyse zur Anwendung. Das eingesetzte Gerät vom Typ Vario EL (Fa. Elementar, Hanau) eignet sich zur quantitativen Erfassung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Mit dieser Methode können die Massenanteile der Elemente mit einem Fehler von 1 % bestimmt werden. Bezüglich des N:H-Massenverhältnisses wird ein Wert von 14:3 erwartet, entsprechend dem Massenverhältnis der Komponenten im NH_3 -Molekül. Die in **Tabelle 7.6** dargestellten experimentellen Ergebnisse weisen allerdings ein Verhältnis von $N_{\text{exp}}:H_{\text{exp}} < 14:3$ auf. Die Ursache kann in der Versuchsvorbereitung liegen, da die Proben mit der (feuchten) Raumluft in Kontakt kommen, wodurch geringe Mengen an Wasser sorbiert werden können, was sich schließlich im Ergebnis erhöhend auf den Wasserstoffgehalt auswirkt. Zur Bestimmung des gespeicherten Ammoniaks wird deshalb die Menge des detektierten Stickstoffs verwendet. Die pro Formeleinheit gebundene NH_3 -Menge ist in der untersten Zeile der nachstehenden Tabelle enthalten.

Tab. 7.6: Bestimmung der pro Formeleinheit des jeweiligen Übergangsmetallchlorids gebundenen NH_3 -Menge mittels Elementaranalyse

Substanz	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$
N_{exp} [Ma.-%]	32,3	24,4	19,2	12,6
H_{exp} [Ma.-%]	7,0	5,4	4,6	3,0
H_{erw} [Ma.-%]	6,9	5,2	4,1	2,7
y	4,9	3,2	2,4	1,3

7.3.5 Ergebnisse der DSC-Untersuchungen

Zur Bestimmung des zur Deamminierung benötigten Energiebedarfs wird die Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC) eingesetzt. Die DSC-Messungen werden simultan mit den thermogravimetrischen Untersuchungen unter den dort beschriebenen Bedingungen in einem kombinierten TG/DSC-Gerät durchgeführt (vgl. Abschnitt 7.1.1). Aus der Peak-Fläche des DSC-Signals läßt sich der mit der Deamminierung verbundene Energieaufwand ermitteln.

In den **Abbildungen 7.10 bis 7.13** sind die DSC-Signale zur besseren Verdeutlichung mit den einhergehenden Massenverlusten der Zersetzungsreaktionen dargestellt.

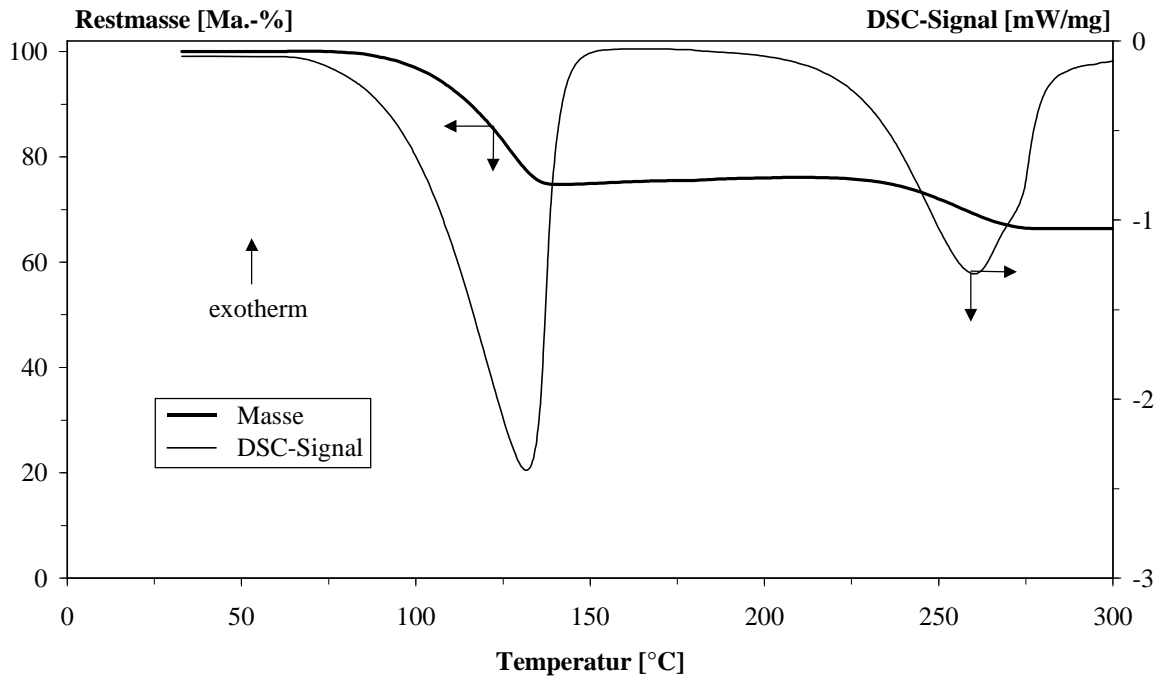


Abb. 7.10: TG/DSC-Aufnahme von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$

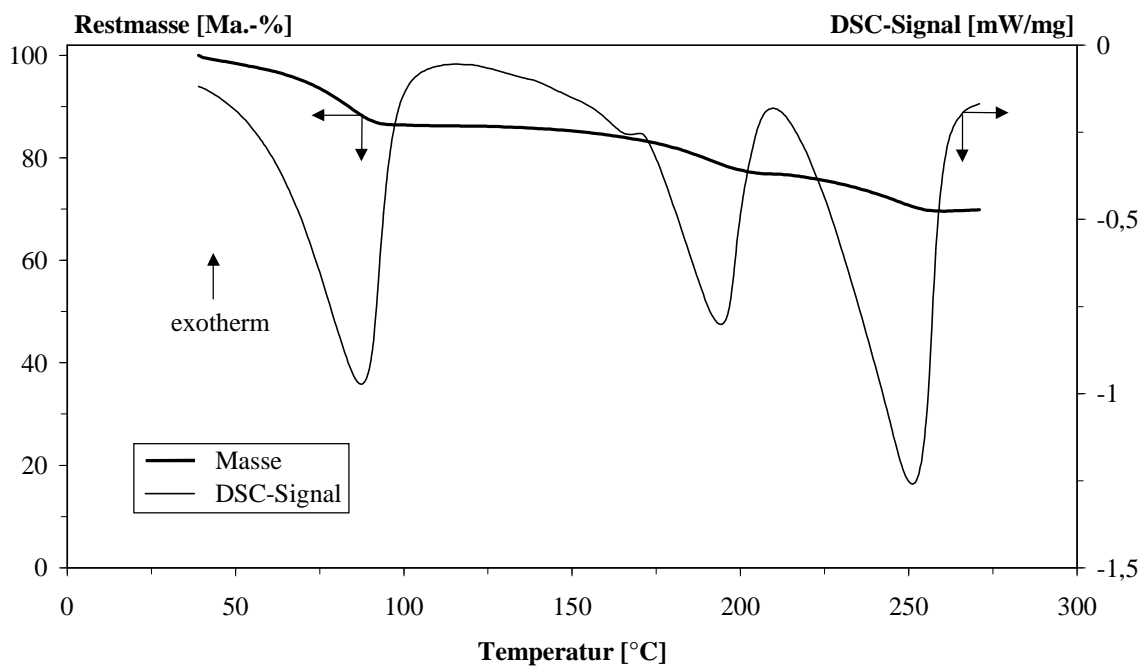


Abb. 7.11: TG/DSC-Aufnahme von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$

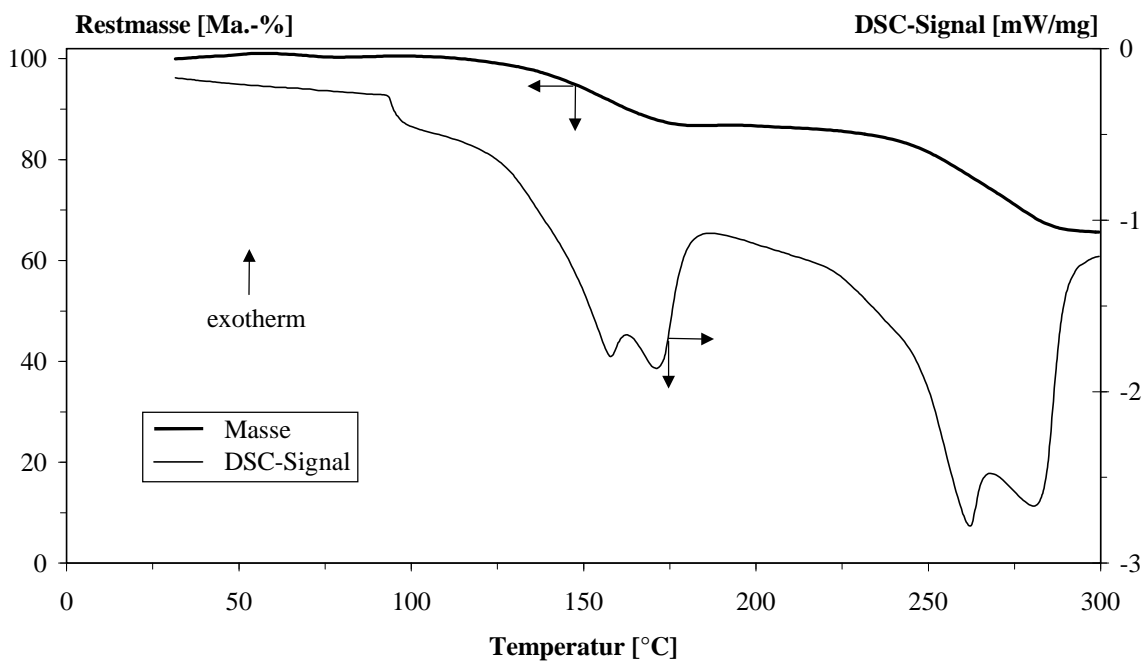


Abb. 7.12: TG/DSC-Aufnahme von $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$

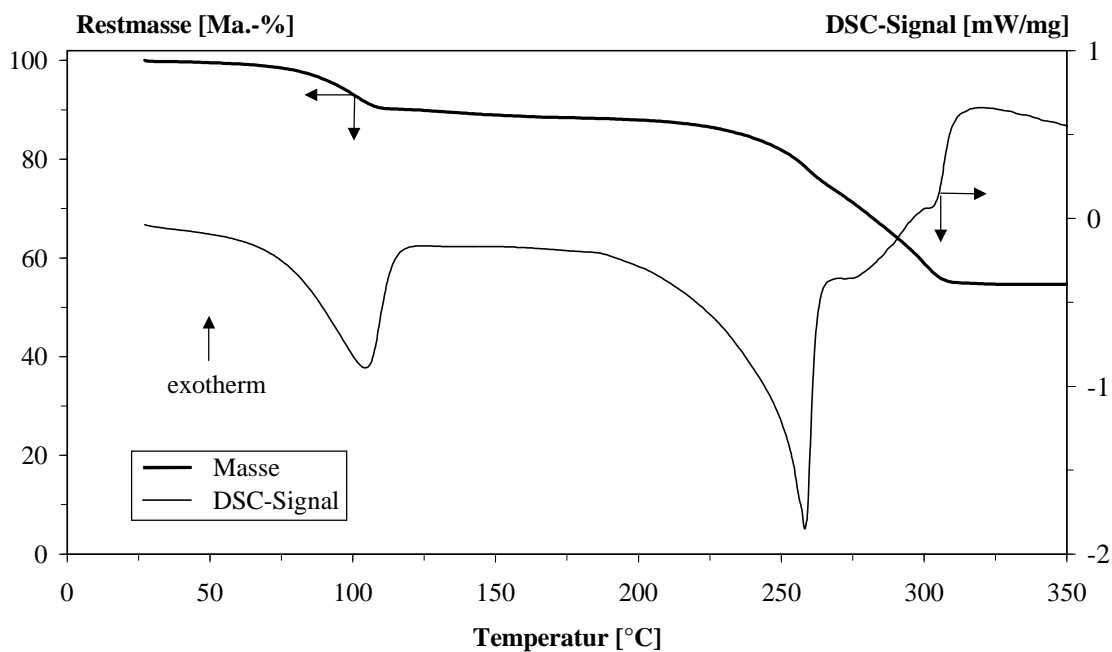


Abb. 7.13: TG/DSC-Aufnahme von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$

Bei den TG-Untersuchungen des $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ wird zwar ein zweistufiger Zersetzungsprozeß beobachtet; da allerdings bei den TPD-Messungen nur im Bereich der ersten Stufe Ammoniak nachgewiesen werden konnte, wird bei der Auswertung der DSC-Signale

lediglich der erste Peak betrachtet, da dieser eindeutig durch die Freisetzung von Ammoniak hervorgerufen wird (vgl. Tab. 7.4 und Tab. 7.5). Die Auswertung der DSC-Signale ergibt die in **Tabelle 7.7** zusammengefaßten Werte.

Tab. 7.7: Zusammenfassung der Ergebnisse der DSC-Messungen

Substanz	$\Delta H_{R,exp}$ [J/g]
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	1383 ± 53
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	939 ± 34
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	347 ± 17
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	1182 ± 88

Die angegebenen Enthalpiewerte stellen Mittelwerte aus je drei Messungen dar. Bei den angegebenen Fehlergrenzen handelt es sich um die Standardabweichung des Mittelwerts.

7.4 Diskussion der Ergebnisse

Die thermoanalytischen Untersuchungen der verschiedenen Ammoniumsalze (Abb. 7.1 bis 7.4) zeigen, daß sich alle Verbindungen wie erwartet vollständig zersetzen. Bei allen Substanzen ist die Thermolyse deutlich unterhalb von 150 °C abgeschlossen. Ammoniumcarbamat und Ammoniumhydrogencarbonat werden zweifellos in einem einstufigen Prozeß umgesetzt, da hier die TG-Kurve für die Massenänderung eine Stufe und das DSC-Signal nur einen einzigen Peak aufweisen (Abb. 7.1 und 7.4). Die Zersetzung von Ammoniumcarbamat beginnt bereits bei Temperaturen unterhalb von 40 °C und ist bei den hier gewählten experimentellen Bedingungen bei ca. 110 °C abgeschlossen. Weiterhin ist festzuhalten, daß die Zersetzung von Ammoniumcarbamat unter allen untersuchten Substanzen mit 1609 J/g die geringste Wärmetönung aufweist.

Die TG-Kurve von Ammoniumacetat verläuft zwar ebenfalls einstufig, jedoch sind zwei deutlich aufgelöste DSC-Signale zu unterscheiden. Vom Ammoniumacetat wird berichtet, daß es sich beim Schmelzen zersetzt /39/. Die Temperatur des Schmelzpunkts (116 °C) stimmt allerdings eher mit der des zweiten Peakminimums (117,5 °C) überein. Dennoch muß davon ausgegangen werden, daß das erste DSC-Signal das Schmelzen der Substanz anzeigt.

Auch im Falle des Ammoniumcarbonats läßt sich bei den gewählten Reaktionsbedingungen anhand der TG-Kurve nur ein einstufiger Prozeß beobachten, obgleich ein zweistufiger Prozeß angenommen wird (vgl. Kapitel 5.1.2). Bestätigt wird diese Annahme durch das DSC-Signal, das zwei Banden aufweist. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Literatur, wonach die Zersetzung von Ammoniumcarbonat über die Zwischenstufe des Ammoniumhydrogencarbonats erfolgt /39/.

Aufgrund der bisherigen Untersuchungen kann unter den in Betracht gezogenen Substanzen für einen Einsatz in einem Ammoniak-Generator eine eingrenzende Selektion getroffen werden. Auf die Verwendung von Ammoniumacetat wird wegen der beim Thermolyseprozeß entstehenden Essigsäure verzichtet, da diese Korrosionsprozesse auslösen könnte. Auch Ammoniumcarbonat kommt vorerst nicht als NH_3 -Quelle in Frage, da die Substanz in einem zweistufigen Prozeß mit Ammoniumhydrogencarbonat als Intermediat abgebaut wird und die zur Zersetzung benötigte Energie mit 1993 J/g am größten ist. Falls sich allerdings Ammoniumhydrogencarbonat als geeignete NH_3 -Quelle erweisen sollte, wird sich eine eingehende Untersuchung des Ammoniumcarbonats aufgrund seines höheren Ammoniak-Anteils (vgl. Tabelle 5.2) anschließen.

Bei der Gruppe der NH_3 -Speichersubstanzen werden anhand der verschiedenen Analysemethoden teils widersprüchliche Ergebnisse bezüglich der gespeicherten NH_3 -Mengen erhalten. Zur besseren Übersicht sind in **Tabelle 7.8** die jeweils erzielten Ergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 7.8: Zusammenfassung der anhand der verschiedenen Analysemethoden ermittelten gespeicherten NH_3 -Mengen y

Substanz	TG	TPD	Elementaranalyse
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	4,9	4,8	4,9
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	3,2	3,3	3,2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	5,5	2,2	2,4
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	5,7	1,1	1,3

Durch die thermogravimetrischen Voruntersuchungen wurde eine hinreichende thermische Stabilität aller Trägersubstanzen im untersuchten Temperaturbereich beobachtet. Dies läßt erwarten, daß die bei der Deamminierung mittels TG gemessenen Massenverluste ausschließlich auf die Abspaltung von Ammoniak zurückzuführen sind. Vergleicht man

jedoch die Ergebnisse der TG- und der TPD-Untersuchungen, so liefern diese für die Systeme $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ durchaus übereinstimmende Resultate, während im Fall des ammoniierten Kupfer(II)- sowie Eisen(II)-chlorids deutliche Abweichungen auftreten.

Beim $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ stehen die prozentualen Massenverluste der TG-Messung von der ersten und zweiten Stufe in einem Verhältnis von etwa 2:1, was mit dem Verhältnis der Flächen der während der TPD auftretenden NH_3 -Desorptionspeaks näherungsweise übereinstimmt. Die TG- und TPD-Untersuchungen liefern nahezu identische Ergebnisse bezüglich der pro Formeleinheit gespeicherten NH_3 -Menge (vgl. Abb. 7.5 und 7.9).

Im Fall des Kobalt(II)-chlorids bestätigt der mittels TPD beobachtete dreistufige Deamminierungsprozeß die aus den thermogravimetrischen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse (vgl. Abb. 7.6 und 7.9). Auch in diesem Fall wird eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der gespeicherten NH_3 -Mengen erzielt.

Beim System $\text{CuCl}_2\text{-NH}_3$ sind die aus der TPD gewonnenen Ergebnisse nicht unbedingt mit denen der TG-Messung in Einklang zu bringen. Während der TPD treten lediglich zwei und nicht, wie während der TG-Messung, drei Maxima auf (vgl. DTG-Signal in Abb. 7.8 mit Abb. 7.9). Die Temperaturen des LTP- bzw. des HTP-Maximums bei rund 95 °C und 255 °C korrelieren mit der Lage der beiden ersten Minima des DTG-Signals. Der prozentuale Massenverlust in der ersten Stufe des TG-Experiments (8 Ma.-%) sowie die freigesetzte NH_3 -Menge des ersten TPD-Peaks (7,9 Ma.-%) ist annähernd gleich. Dagegen liegt die bei den jeweils zweiten Deamminierungsstufen mittels TPD detektierte NH_3 -Menge unterhalb der anhand der TG-Experimente ermittelten Werte. Dies legt die Vermutung nahe, daß der auftretende Massenverlust in der zweiten Stufe der TG-Kurve nicht ausschließlich auf die Abspaltung von Ammoniak zurückzuführen ist. Zusätzlich könnten bereits Zersetzungs- oder Sublimationsprozesse des Trägermaterials einsetzen, obwohl sich die reine Trägersubstanz (CuCl_2) in den Voruntersuchungen als stabil erwiesen hat. Zwar wird in der Literatur über eine Zersetzung des Kupfer(II)-chlorids berichtet, allerdings sollte diese erst bei Temperaturen oberhalb von 390 °C beginnen /57/.

Beim Vergleich der Ergebnisse aus den TPD und TG-Untersuchungen für das ammoniierte Eisen(II)-chlorid sind die deutlichsten Abweichungen festzustellen. So zeigt das TPD-Signal von $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ lediglich ein Maximum bei ca. 140 °C , obwohl durch die thermogravimetrischen Experimente ein zweistufiger Zersetzungsprozeß beobachtet wird (vgl. Abb. 7.7 und 7.9). Bei der ersten Stufe wird übereinstimmend, sowohl bei den TG- als auch bei den TPD-Experimenten, ein Massenverlust aufgrund der Freisetzung von Ammoniak in Höhe von 12,7 bzw. 12,6 Ma.-% gemessen. Somit läßt sich zwar die erste Stufe mit der

Freisetzung von Ammoniak begründen, jedoch gilt dies nicht für die zweite, ausgeprägtere Massenabnahme der TG-Messung, da bei der TPD dieser zweite Peak fehlt. Ähnlich wie beim ammoniierten Kupfer(II)-chlorid kann die Ursache darin liegen, daß auch in diesem Fall eine Zersetzung des Trägermaterials stattfindet, obwohl sich auch das reine FeCl_2 in den Voruntersuchungen als thermisch stabil erwiesen hat. In der Literatur wird von der Zersetzung ammonierter Eisen(II)-chloride unter Bildung von Ammoniumchlorid berichtet. Allerdings wird dieser Vorgang erst ab Temperaturen oberhalb von 300 °C beobachtet /47/.

Als dritte Analysenmethode werden elementaranalytische Untersuchungen zur Bestimmung der jeweils gespeicherten NH_3 -Menge durchgeführt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen durchweg sehr gut mit denen der Temperaturprogrammierten Desorption überein. Im Fall des $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ und des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ sind diese auch nahezu identisch mit den Resultaten der thermogravimetrischen Untersuchungen, da hierbei keinerlei Nebenreaktionen wie beim Eisen- bzw. Kupfer(II)-chlorid auftreten.

Zur Bestimmung des zur Deamminierung benötigten Energieaufwandes wird die Differenz-Scanning-Kalorimetrie eingesetzt. Während bei den Chloriden des Nickels, des Kobalts und des Kupfers alle DSC-Signale in die Auswertung einbezogen werden können, wird beim Eisen(II)-chlorid nur der erste Peak des DSC-Signals berücksichtigt, da lediglich dieser eindeutig durch die Freisetzung von Ammoniak hervorgerufen wird (vgl. Abb. 7.9).

Wie aus den TPD-Experimenten hervorgeht, handelt es sich bei der Deamminierung des Kupfer(II)-chlorids um einen zweistufigen Prozeß. Deshalb werden bei der Auswertung des DSC-Signals beide Peaks berücksichtigt. Allerdings gibt es Hinweise auf eine Überlagerung der NH_3 -Abspaltung mit der Zersetzung der Trägersubstanz in der zweiten Stufe, so daß die gemessene Wärmetönung einen Summenwert beider Prozesse wiedergibt (vgl. Abb. 7.13).

Ein Vergleich der experimentell bestimmten Werte für die Variable y mit den Literaturangaben zeigt, daß unter den gewählten Bedingungen bei keinem der untersuchten Übergangsmetallchloride das erwartete Hexammin hergestellt werden konnte. Ein Grund für die Abweichungen zwischen den experimentellen Werten und den Literaturangaben könnte in der Art der Amminierung liegen. In der vorliegenden Arbeit wird die Amminierung in statischer NH_3 -Atmosphäre unter erhöhtem Druck durchgeführt, während in der Literatur die Herstellung meist im NH_3 -Gasstrom beschrieben wird.

Außerdem werden die Proben im Rahmen der hier durchgeführten Experimente nach der Amminierung bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom gespült, um physisorbiertes Ammoniak zu entfernen. Dieser Vorgang könnte den NH_3 -Gehalt im Vergleich zu den Literaturangaben

ebenfalls vermindern. Weiterhin gilt es festzuhalten, daß sich nur die Ni- und Co-Verbindungen als vollständig reversible Ammoniak-Speicher eignen, während beim Eisen(II)- und Kupfer(II)-chlorid nicht mehr die ursprünglich gespeicherte NH_3 -Menge sorbiert wird.

Abschließend sollen die mit den Ammoniumsalzen in Konkurrenz tretenden Speichersubstanzen hinsichtlich ihrer Eignung für den praktischen Einsatz betrachtet werden. Als Kriterium wird hierbei die in einem Temperaturbereich von 30 bis 150 °C verfügbare NH_3 -Menge herangezogen. In **Tabelle 7.9** sind diese Werte zusammengefaßt.

Tab. 7.9: Maximal verfügbare NH_3 -Menge im Temperaturbereich bis 150 °C*

Substanz	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$
NH_3 -Menge [Ma.-%]	23,8	13,2	12,6*	7,9

*ermittelt anhand der TPD-Experimente; beim $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ bis $T = 200$ °C

Vergleicht man diese Werte mit den Ammoniak-Gehalten der sich verbrauchenden Substanzen (vgl. Tabelle 5.2), so zeigt sich, daß einzig das amminierte Nickel(II)-chlorid, mit einer freisetzbaren NH_3 -Menge von 23,8 Ma.-% im Temperaturbereich bis 150 °C, eine ernstzunehmende Alternative darstellt. Allerdings weisen Ammoniumcarbamat (43,6 Ma.-%) sowie Ammoniumcarbonat (35,4 Ma.-%) einen deutlich höheren Ammoniak-Anteil auf, während lediglich Ammoniumhydrogencarbonat (21,5 Ma.-%) unmittelbar mit dem $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y]\text{Cl}_2$ vergleichbar ist.

Aus diesen Gründen konzentrieren sich die weiterführenden Experimente zur NH_3 -Erzeugung zunächst auf Ammoniumcarbamat und Ammoniumhydrogencarbonat, wobei das Ammoniumcarbamat wegen seiner geringeren Zersetzungstemperatur als besser geeignet erscheint. Daher wird im folgenden die Entwicklung einer geeigneten Apparatur, des sogenannten Ammoniak-Generators, beschrieben, der bei Bedarf das Reduktionsmittel freisetzt und eine kontinuierliche NH_3 -Bereitstellung ermöglicht.

8 VERSUCHE ZUR BEREITSTELLUNG DES REDUKTIONSMITTELS MIT DEM AMMONIAK-GENERATOR

Das zur selektiven katalysierten Reduktion von Stickstoffoxiden benötigte Ammoniak soll durch Thermolyse von NH_3 -abspaltenden Substanzen bereitgestellt werden. Ein erster Schwerpunkt des folgenden Abschnitts stellt der Aufbau einer zu diesem Zweck geeigneten Apparatur dar. Mit diesem sogenannten Ammoniak-Generator werden anschließend grundlegende Untersuchungen zur Bereitstellung von Ammoniak durchgeführt. Die Untersuchungen in Abschnitt 7 zeigen, daß sich für diese Versuche vor allem die Substanzen Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniumcarbamat eignen könnten. Schließlich soll die Adaption des Ammoniak-Generators an eine Labor-SCR-Anlage erfolgen, mit dem Ziel, die bislang eingesetzt NH_3 -Gasflasche als Reduktionsmittelquelle zu substituieren.

8.1 Der Ammoniak-Generator

Der Ammoniak-Generator besteht im wesentlichen aus einem rohrförmigen Konverter, an dem vier Öffnungen angebracht sind. Diese dienen der Gasentnahme, der Gasdosierung sowie der Temperatur- und Druckmessung. Das Reaktorvolumen beträgt 260 cm^3 . Der schematische Aufbau eines derartigen Konverters für Laborzwecke ist in **Abbildung 8.1** gezeigt.

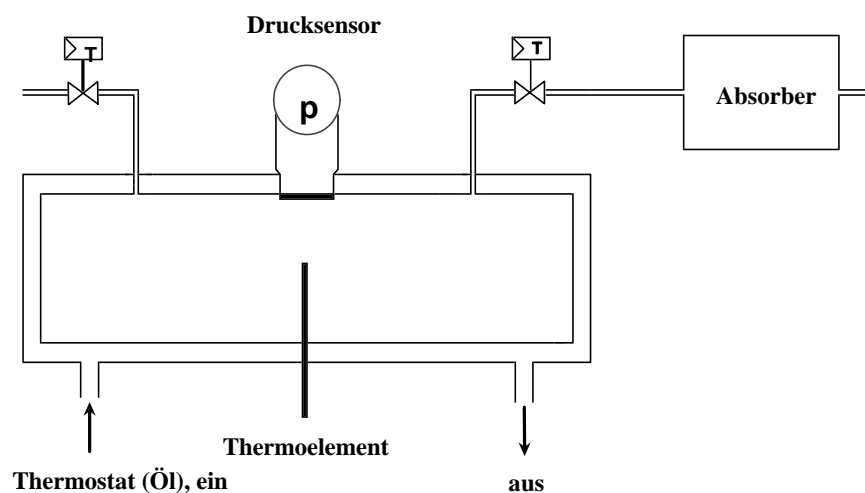


Abb. 8.1: Schematischer Versuchsaufbau des Ammoniak-Generators

Der Hohlraum zwischen innerem Rohr und Mantel des Konverters wird zur Beheizung von einem Wärmeträger - hier von Öl - durchströmt, welches extern mittels eines Umwälzthermostaten bis maximal 150 °C erwärmt werden kann. Alle Anlagenteile sind aus Edelstahl gefertigt. Die Beschickung des Konverters erfolgt über eine Flanschöffnung. Die Temperatur im Zentrum des Konverters wird mit Hilfe eines NiCr-Ni-Thermoelements gemessen. Alle Rohrleitungen, Ventile und Absperrhähne werden durch Heizbänder erwärmt. Die Gasentnahme erfolgt über ein Regel- und ein Absperrventil. Ein zusätzliches Regelventil ist zur eventuellen Zugabe eines Inertgases vorgesehen. Der Druck wird mit Hilfe eines Drucksensors (Fa. Burster, Gernsbach) gemessen, dessen frontbündige Edelstahl-Membran direkt mit dem im Konverter befindlichen Gasgemisch in Kontakt steht. Das entnommene Gas wird anschließend durch einen Absorber geführt, in dem das Ammoniak selektiv zurückgehalten wird. Zur quantitativen Ammoniak-Bestimmung kommt ein naßchemisches Verfahren zum Einsatz (vgl. Abschnitt 6.7).

8.2 Versuche mit Ammoniumhydrogencarbonat

In einer ersten Versuchsreihe wird zunächst Ammoniumhydrogencarbonat (NH_4HCO_3) als potentieller NH_3 -Lieferant untersucht. Sowohl die durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen (Abschnitt 7.2) als auch die aus der Literatur bekannten Daten zeigen, daß die Substanz beim Erhitzen rückstandsfrei zu gleichen Teilen in die Komponenten NH_3 , CO_2 und H_2O zerfällt.

Nach Beschickung des Konverters mit einer definierten Menge Ammoniumhydrogencarbonat und Einstellung der gewünschten Temperatur wird abgewartet, bis sich der maximale Systemdruck eingestellt hat. Dieser setzt sich dabei aus den Partialdrücken der bei der Thermolyse entstehenden Gasen und der nach der Befüllung des Konverters noch vorhandenen Luft zusammen. Danach wird das Gasgemisch, ausgehend vom Systemdruck, auf Atmosphärendruck entspannt und durch den Absorber geleitet, in dem Ammoniak vollständig aufgenommen und sodann quantitativ analysiert wird. Diese Vorgehensweise wird mehrere Male wiederholt. Dabei wird beobachtet, daß sich nach der jeweiligen Entnahme der vorher erreichte Systemdruck nicht mehr einstellt. Exemplarisch ist dieses Verhalten in **Abbildung 8.2** bei einer Anfangsbeladung von 39,5 g, entsprechend 0,5 mol NH_4HCO_3 , und einer Temperatur von 85 °C dargestellt. Die gemessene Druckdifferenz Δp ist der um den Bezugsdruck (Atmosphärendruck) verminderte Druck.

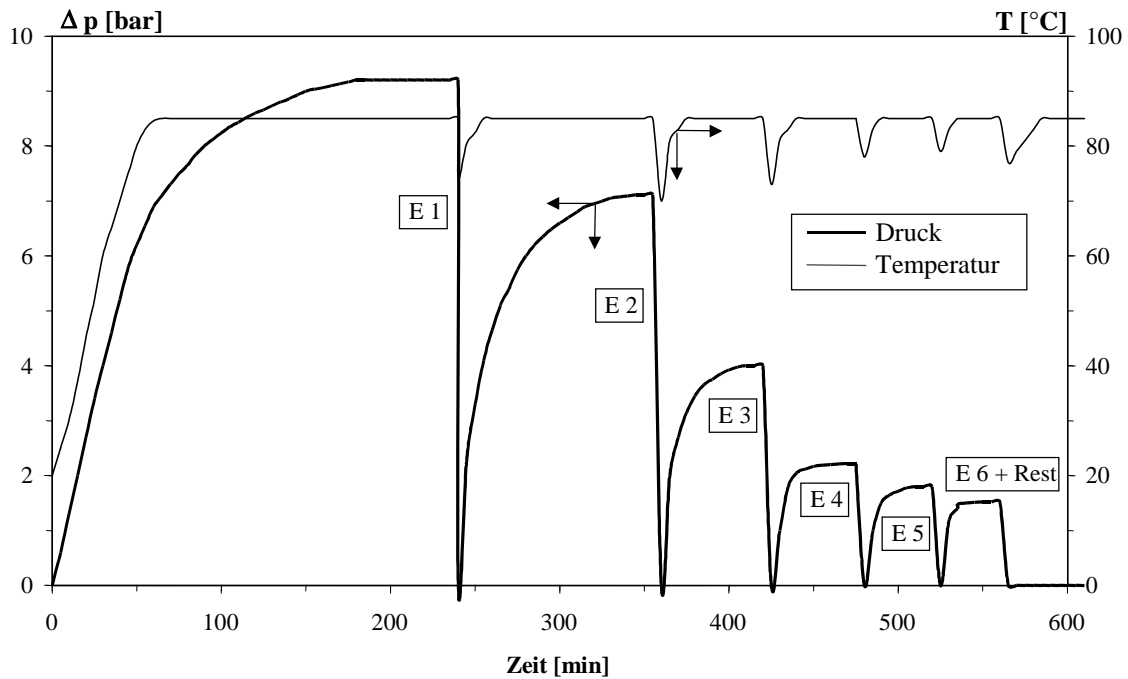


Abb. 8.2: Zeitlicher Druck- und Temperaturverlauf bei Einsatz von NH_4HCO_3 unter zyklischer Gasentnahme (Anfangsbeladung 39,5 g, Entnahmetemperatur $T = 85\text{ °C}$, E = Entnahme)

Nach jeder Entnahme wird die jeweils freigesetzte Ammoniak-Menge bestimmt. In **Tabelle 8.1** sind die absoluten NH_3 -Mengen für diesen typischen Versuch zusammengefaßt, bei dem fünfmal (E1 - E5) Gas entnommen wurde.

Tab. 8.1: Ermittelte NH_3 -Menge bei zyklischer Gasentnahme, ausgehend vom jeweiligen Systemdruck; $T = 85\text{ °C}$

Entnahme	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6 + Rest
NH_3 [g]	1,4	1,4	1,0	1,3	1,1	2,3

Bei der letzten Entnahme (E6) bleibt das Entnahmeventil so lange geöffnet, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird und der Konverter somit völlig entleert ist. Dabei wird beobachtet, daß der jeweilige Systemdruck und die beim Entspannen freigesetzte NH_3 -Menge nicht proportional sind. Außerdem entsteht mit fortschreitender Versuchsdauer ein feuchter Bodenkörper, später sogar ein flüssiger Salzbrei, durch den das System, vor allem an den Entnahmeventilen, zur Verkrustung neigt. Die Versuche zeigen, daß die Verwendung von Ammoniumhydrogencarbonat als NH_3 -Quelle aufgrund des freiwerdenden Wassers erhebliche Probleme bereitet. Die weiteren Experimente werden deshalb zunächst mit dem sich wasserfrei zersetzenden Ammoniumcarbamat durchgeführt.

8.3 Versuche mit Ammoniumcarbamat

Nachfolgend konzentrieren sich die Untersuchungen zur Bereitstellung von Ammoniak auf Ammoniumcarbamat als Reduktionsmittelquelle. Die Voruntersuchungen haben gezeigt, daß Ammoniumcarbamat die niedrigste Zersetzungstemperatur aller getesteten Substanzen sowie den höchsten NH_3 -Anteil mit 43,6 Ma.-% (vgl. Tab. 5.2) aufweist.

Im vorliegenden Abschnitt sollen Versuche hinsichtlich der Eignung des Gesamtsystems „Ammoniak-Generator + Ammoniumcarbamat“ durchgeführt werden. Dazu werden zunächst die zeitlichen Druck- und Temperaturverläufe unter zyklischer Gasentnahme bestimmt.

8.3.1 Versuche mit zyklischer Gasentnahme

Ziel der hier durchgeführten Experimente ist die Ermittlung der zeitlichen Druckverläufe und die bei den jeweiligen Entnahmezyklen freigesetzten Ammoniak-Mengen. Als dimensionslose Größe für die Füllmenge des Ammoniak-Generators wird ein Anfangsbeladungsverhältnis V_F/V_K definiert. Dieses Beladungsverhältnis entspricht dem Quotienten aus Feststoffvolumen V_F und Konvertervolumen V_K . Das Feststoffvolumen wird aus der eingewogenen Menge an Ammoniumcarbamat und dessen Dichte ($\rho = 1,6 \text{ g/cm}^3$) ermittelt. Die Versuche werden bei Temperaturen von 85, 90, 95 und 100 °C sowie bei Anfangsbeladungen von 117, 78, 58,5 und 39 g durchgeführt. Daraus ergeben sich die Beladungsverhältnisse V_F/V_K von 0,3, 0,2 sowie 0,15 und 0,1. Nach der Beschickung des Konverters mit Ammoniumcarbamat und Vorgabe einer gewünschten Temperatur wird die Einstellung des maximalen Systemdrucks abgewartet. Es gilt allerdings darauf hinzuweisen, daß für den praktischen Einsatz des Ammoniak-Generators die Einstellung des maximalen Systemdrucks nicht erforderlich ist. Deshalb wird als Entnahmedruck 80 % des Systemdrucks ($p_{80\%}$) festgelegt. Um Änderungen in der Zusammensetzung des Feststoffs, wie im Fall des Ammoniumhydrogencarbonats, zu erkennen, wird im weiteren Versuchsablauf mehrfach der maximale Systemdruck überprüft. Analog zur Vorgehensweise in Abschnitt 8.2 wird das Gasgemisch vom jeweiligen Entnahmedruck auf Atmosphärendruck entspannt und die dabei freiwerdende Ammoniak-Menge quantitativ analysiert. Von besonderem Interesse ist weiterhin die Zeit, die nach einer Gasentnahme bis zum erneuten Erreichen des Entnahmedrucks verstreicht. Diese Zeit wird im folgenden als Relaxationszeit $t_{R,80\%}$ bezeichnet.

Abbildung 8.3 zeigt das Ergebnis eines Versuchs unter fortgesetzter Gasentnahme bei einer Temperatur von 100 °C und einem Anfangsbeladungsverhältnis $V_F/V_K = 0,3$. Der sich unmittelbar nach der Befüllung des Konverters mit Ammoniumcarbamat einstellende System-

druck beträgt hier rund 7,5 bar. Nach einer ersten Entnahme des Gasgemischs, bestehend aus NH_3 , CO_2 und der nach der Befüllung noch vorhandenen Luft, wird ein Systemdruck von lediglich 7,15 bar erreicht. Ausgehend hiervon beginnt nun ein Entnahmezyklus über eine Dauer von fast 16 Stunden bis zur völligen Entleerung des NH_3 -Generators, was sich dadurch ankündigt, daß vor der letzten Entnahme der geforderte Druck nicht mehr erreicht wird. Während des Experiments wird der Systemdruck noch zweimal, nach rund 400 und 800 min, überprüft und übereinstimmend mit 6,7 bar gemessen. Der Entnahmedruck wird entsprechend angepaßt.

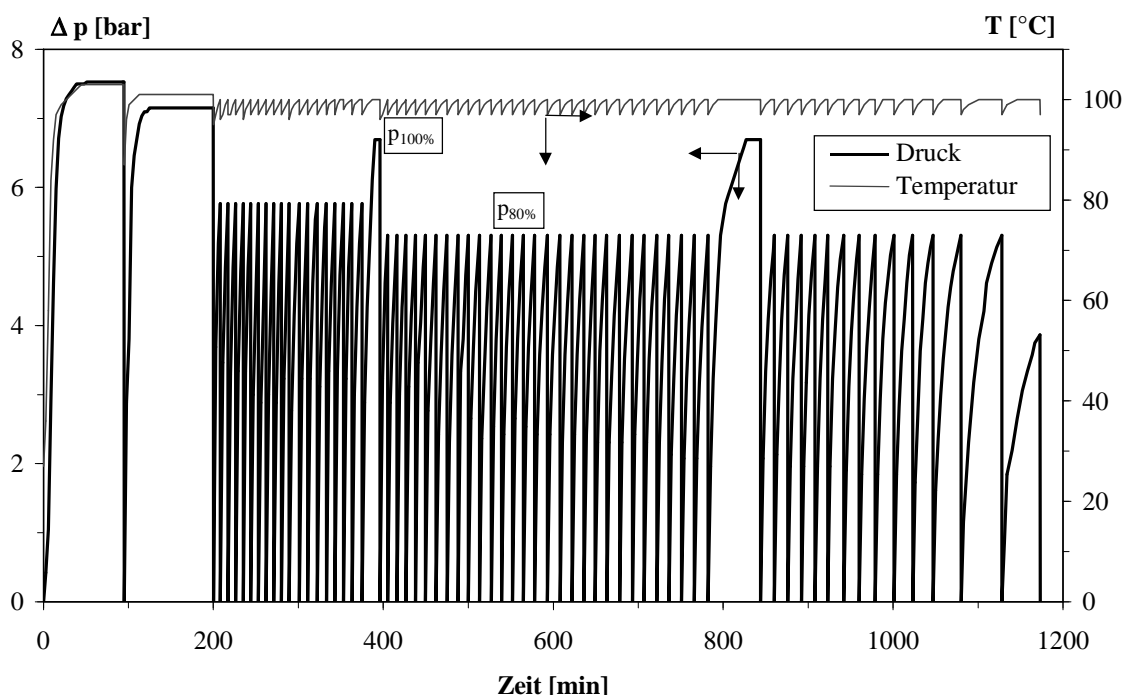


Abb. 8.3: Zeitlicher Druck- und Temperaturverlauf bei Einsatz von $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ unter zyklischer Gasentnahme (Anfangsbeladungsverhältnis $V_F/V_K = 0,3$, Entnahmetemperatur = $100\text{ }^\circ\text{C}$)

Bei dem hier beschriebenen Versuch wird mit einer Einwaage von 117 g, entsprechend 1,5 Mol Ammoniumcarbamat, begonnen. Bei vollständiger Entleerung des NH_3 -Generators werden durch Thermolyse theoretisch 51 g Ammoniak freigesetzt. Der Wiederfindungsgrad bei der quantitativen NH_3 -Messung beträgt 95 %. Wird über den Versuch gemittelt, so werden durchschnittlich rund 0,77 g Ammoniak bei jeder Gasentnahme abgegeben. Die Relaxationszeit $t_{R,80\%}$ steigt von anfänglich 6 Minuten auf etwa 48 Minuten nach 65 Zyklen am Ende des Versuchs an.

Bei einer Entnahmetemperatur von $95\text{ }^\circ\text{C}$ (**Abbildung 8.4**) beträgt der Systemdruck, unter sonst identischen Bedingungen, nach Beschickung des Konverters ca. 5,85 bar. Nach der

ersten Entnahme liegt dieser bei 5,7 bar, so daß der Entnahmedruck vorerst auf 4,6 bar festgelegt wird. Zwei spätere Überprüfungen des Gleichgewichtsdrucks, nach ca. 500 und 800 min, liefern übereinstimmend einen niedrigeren Wert von rund 5 bar, was eine Korrektur des Entnahmedrucks auf 4 bar zur Folge hat.

Die Relaxationszeit zwischen den Entnahmen steigt von anfangs 12 Minuten auf etwa 24 Minuten nach 43 Zyklen an. Nach einer Versuchsdauer von rund 17,5 Stunden beträgt die Restmasse an Ammoniumcarbamat 56,2 g. Die mittlere NH_3 -Menge während des Versuchs beläuft sich auf ca. 0,61 g pro Entnahme.

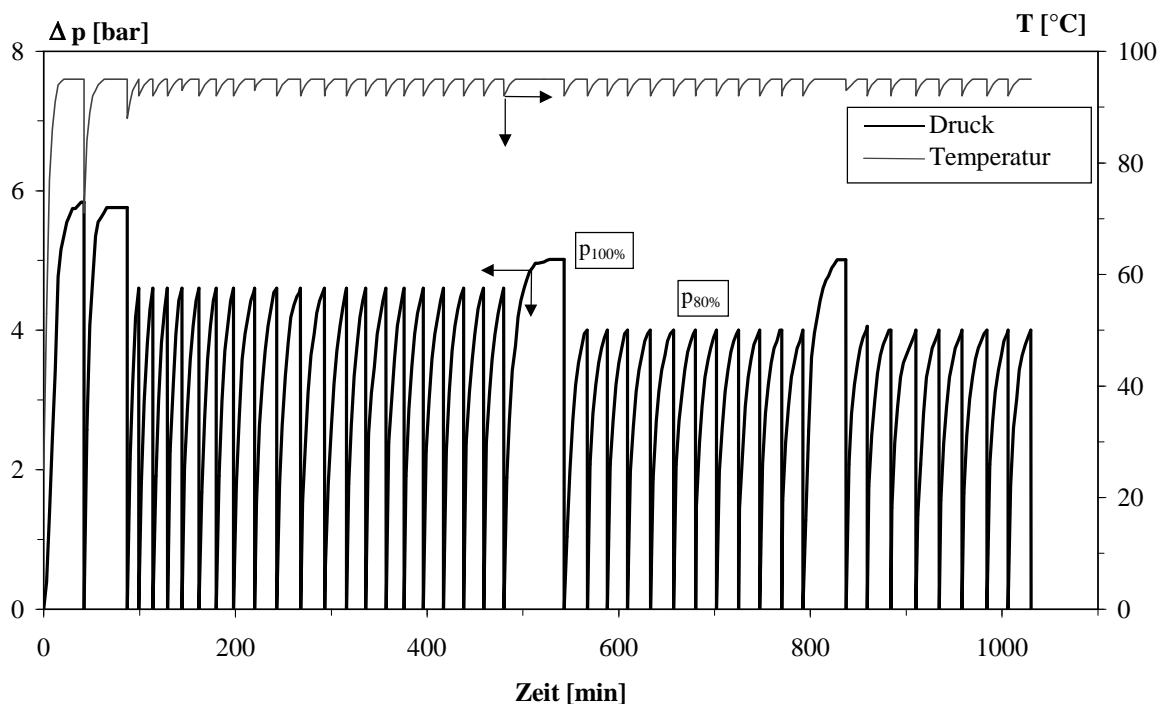


Abb. 8.4: Zeitlicher Druck- und Temperaturverlauf bei Einsatz von $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ unter zyklischer Gasentnahme (Anfangsbeladungsverhältnis $V_F/V_K = 0,3$, Entnahmetemperatur = $95\text{ }^\circ\text{C}$)

Nachfolgend werden Experimente bei Temperaturen von $90\text{ }^\circ\text{C}$ und $85\text{ }^\circ\text{C}$ betrachtet (**Abbildung 8.5** und **8.6**). Bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ liegt der Systemdruck vor der ersten Entnahme bei 4,7 und danach bei ca. 4,5 bar, während bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ lediglich 3,6 bzw. 3,45 bar erreicht werden. Dementsprechend geringer ist auch die pro Entnahmezyklus freigesetzte NH_3 -Menge. Sie beträgt bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ durchschnittlich rund 0,46 g, bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ lediglich ca. 0,35 g. Auch die Relaxationszeit $t_{R,80\%}$ verlängert sich mit abnehmender Temperatur. Bei beiden Experimenten beträgt sie anfangs rund 15 Minuten und verdoppelt sich mit fortschreitender Versuchsdauer nach 29 Zyklen auf ca. 30 Minuten. Im Gegensatz zu den vorherigen Experimenten bleibt der

Gleichgewichtsdruck nach der zweiten Entnahme annähernd konstant. Die Restmasse an Ammoniumcarbamat zu Versuchsende beträgt bei 90 °C 86,2 g und bei 85 °C ca. 99 g.

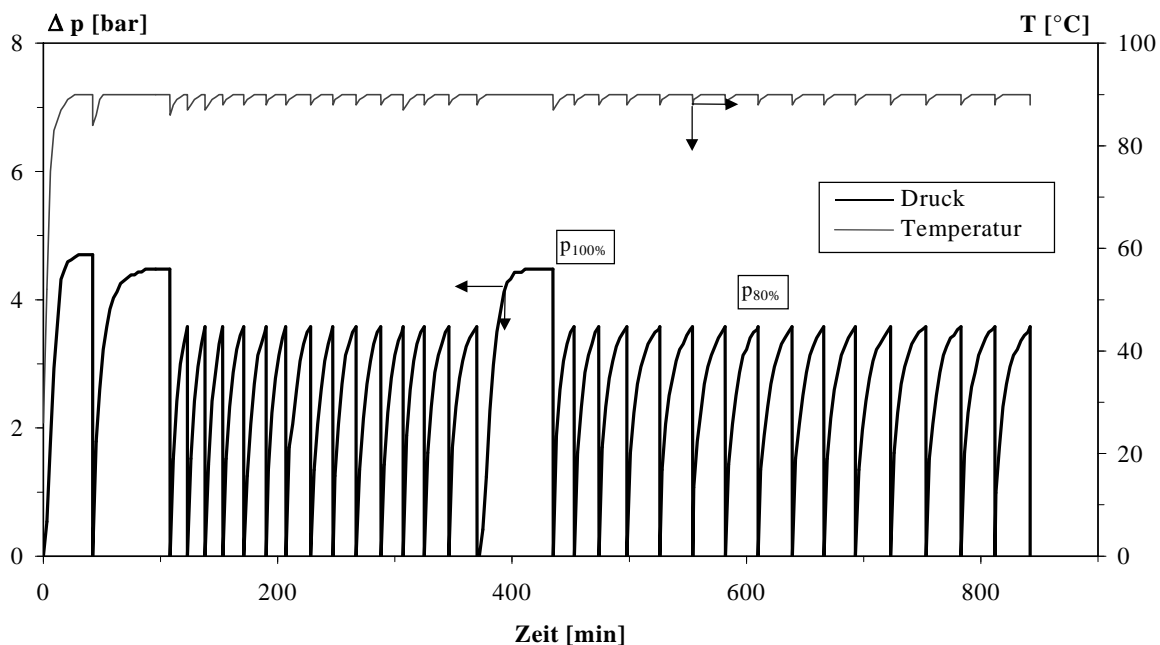


Abb. 8.5: Zeitlicher Druck- und Temperaturverlauf bei Einsatz von $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ unter zyklischer Gasentnahme (Anfangsbeladungsverhältnis $V_F/V_K = 0,3$, Entnahmetemperatur = 90 °C)

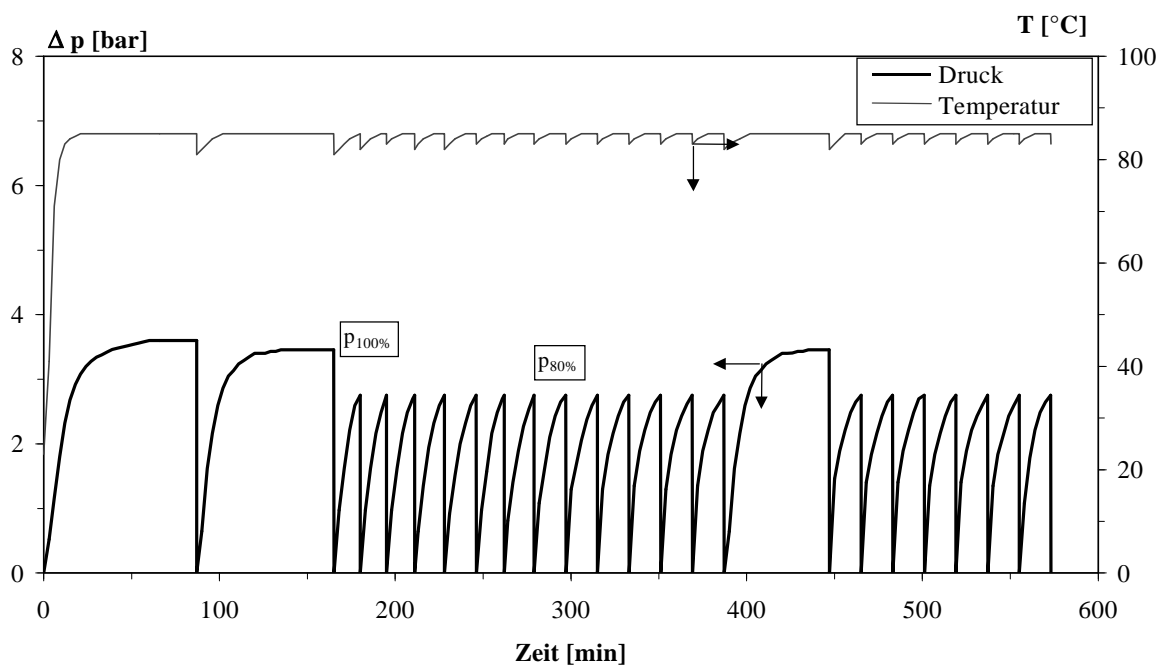


Abb. 8.6: Zeitlicher Druck- und Temperaturverlauf bei Einsatz von $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ unter zyklischer Gasentnahme (Anfangsbeladungsverhältnis $V_F/V_K = 0,3$, Entnahmetemperatur = 85 °C)

Bei den Experimenten wird beobachtet, daß die benötigte Zeit bis zur Einstellung des jeweiligen Systemdrucks, und damit des NH_3 -Partialdrucks, stark von der aktuellen Füllmenge des Konverters abhängt. Die Einstellung des maximalen Systemdrucks dauert bei Beladungen $0,1 \leq V_F/V_K < 0,2$ und Temperaturen $\leq 90^\circ\text{C}$ bis zu mehreren Stunden (nicht als Abbildungen dargestellt). Hingegen werden für Beladungsverhältnisse $V_F/V_K \geq 0,2$ und für Temperaturen $\geq 90^\circ\text{C}$ die jeweiligen Drücke in experimentell akzeptablen Zeiten von wenigen Minuten erreicht. Weiterhin wird beobachtet, daß mit fortschreitender Versuchsdauer die pro Entnahme gebildete NH_3 -Menge trotz eines konstanten Entnahmedrucks kontinuierlich zunimmt. Eine definierte NH_3 -Entnahme anhand einer bestimmten Druckdifferenz ist somit nicht möglich, da die Feststoffmenge mit fortlaufender Versuchsdauer abnimmt und dadurch das Gasvolumen ansteigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind bei den einzelnen Experimenten bislang lediglich Durchschnittswerte bezüglich der freigesetzten NH_3 -Menge angegeben. Im folgenden sollen deshalb Maßnahmen ergriffen werden, die eine präzise NH_3 -Entnahmemenge garantieren.

8.3.2 Bestimmung des Gleichgewichtsdrucks von Ammoniumcarbamat

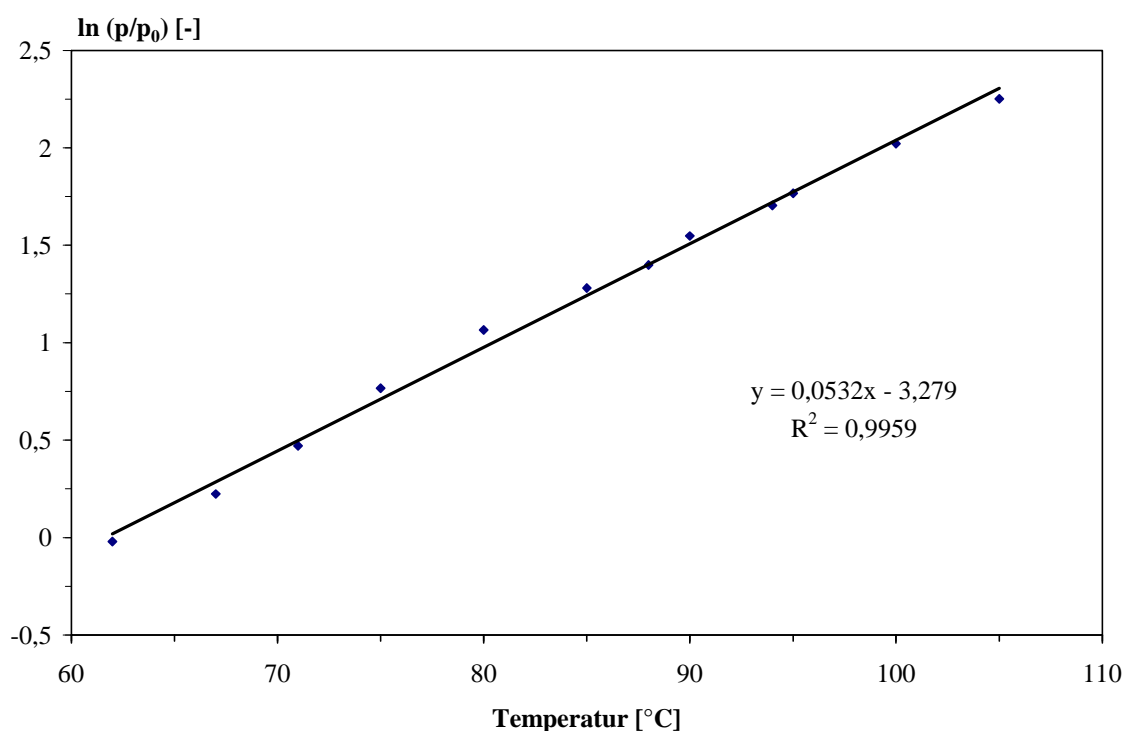
Vor dem Hintergrund eines praktischen Einsatzes im Kraftfahrzeug ist, unter anderem aus sicherheitstechnischen Aspekten, die Kenntnis des Systemdrucks bei verschiedenen Betriebstemperaturen notwendig. Dazu soll der Gleichgewichtsdruck von Ammoniumcarbamat bestimmt werden. Dieser setzt sich aus den Partialdrücken der bei der Thermolyse entstehenden Gase NH_3 und CO_2 zusammen. Solange noch festes Ammoniumcarbamat als Bodenkörper vorliegt, ist der Gasdruck in einem abgeschlossenen System einzig von der Temperatur abhängig und steigt mit dieser an [7]. Zur Messung des Gleichgewichtsdrucks muß gewährleistet werden, daß Fremdgase, beispielsweise die nach der Befüllung noch enthaltene Luft, aus dem System entfernt werden. Dazu werden, analog der Vorgehensweise in Abschnitt 8.3.1, mehrere Entnahmezyklen durchgeführt, wodurch der Restluftanteil auf ein Minimum reduziert wird. Der Feststoff steht somit näherungsweise ausschließlich mit den Thermolysegasen im Gleichgewicht.

In **Tabelle 8.2** ist der experimentell ermittelte Gleichgewichtsdruck über Ammoniumcarbamat im Temperaturbereich von ca. 60 bis 105°C wiedergegeben.

Tab. 8.2: Gleichgewichtsdruck von Ammoniumcarbamat

T [°C]	62	67	71	75	80	85
p [bar]	0,98	1,25	1,61	2,15	2,50	3,59
T [°C]	88	90	94	95	100	105
p [bar]	4,05	4,71	5,50	5,85	7,55	9,51

In **Abbildung 8.7** ist der experimentell ermittelte Gleichgewichtsdruck, normiert auf den Atmosphärendruck p_0 , logarithmisch über der Temperatur aufgetragen.

**Abb. 8.7:** Gesamtdruck von Ammoniumcarbamat im Temperaturbereich von 62 bis 105 °C

8.4 Optimierung des Ammoniak-Generators und Adaption an eine SCR-Anlage

Aufbauend auf den bisher erzielten Ergebnissen steht eine Optimierung des Ammoniak-Generators im Blickpunkt des Interesses. Hierfür muß der bereits bestehende NH_3 -Generator dahingehend verbessert werden, daß eine definierte NH_3 -Entnahme garantiert und somit Adaption an eine Labor-SCR-Anlage ermöglicht wird.

8.4.1 Apparativer Aufbau des modifizierten Ammoniak-Generators

Um eine definierte NH_3 -Entnahmemenge zu gewährleisten, wird der bestehende Ammoniak-Generator (vgl. Abb. 8.1) durch die Installation eines Zwischenbehälters erweitert. In diesen können die Produktgase aus dem Konverter eingespeist und bei Bedarf entnommen werden. Der Zwischenbehälter stellt somit ein Reservoir für das Reduktionsmittel dar. Dadurch kann auch bei sich schnell ändernden Bedingungen im dynamischen Betrieb der SCR-Anlage, beispielsweise bei simulierten Lastwechseln, jederzeit ausreichend Ammoniak zur Verfügung gestellt werden. **Abbildung 8.8** zeigt das Fließschema des modifizierten Ammoniak-Generators.

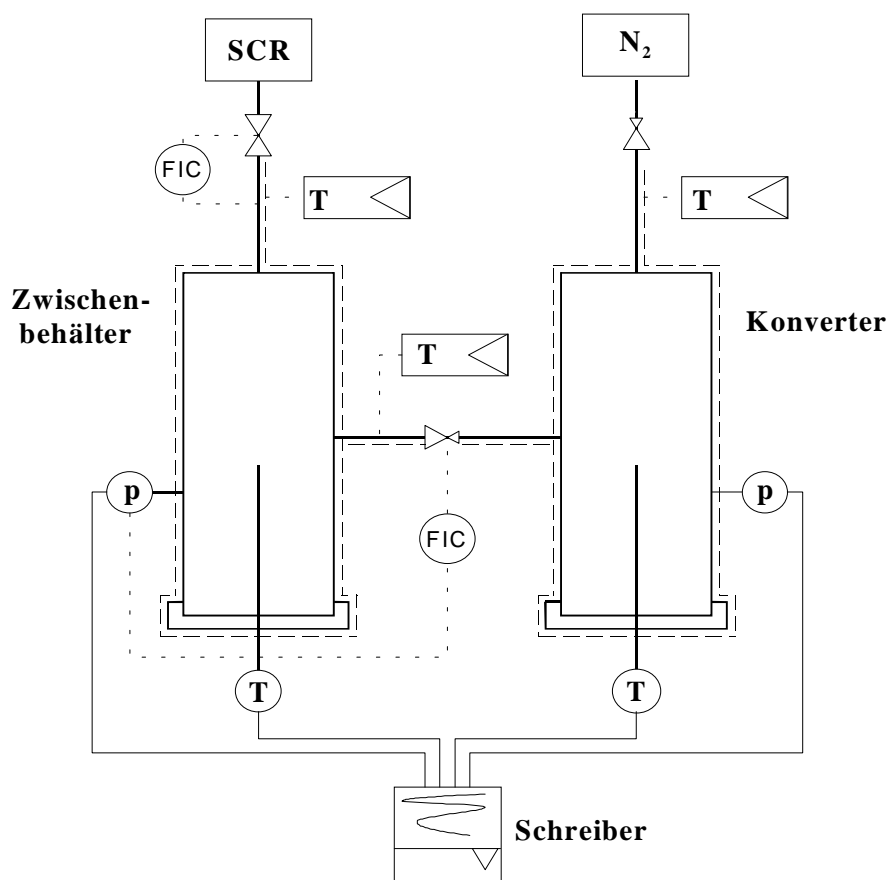


Abb. 8.8: Schematischer Versuchsaufbau des modifizierten Ammoniak-Generators

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus drei Funktionseinheiten: dem Konverter, in dem das Ammoniumcarbamat thermisch zersetzt wird, dem Zwischenbehälter, in den das Produktgas eingespeist wird, und einer Dosiereinheit, die eine exakte Reduktionsmittelzugabe zum simulierten Dieselabgas gewährleistet. Beide Rezipienten haben ein Volumen von ca. 260 cm^3 und sind aus Edelstahl gefertigt.

Die Beschickung des Konverters mit dem Feststoff erfolgt über eine Flanschöffnung am Rohrende. Die Temperaturen werden sowohl im Zentrum des Konverters als auch im Zentrum des Zwischenbehälters mit Hilfe von NiCr-Ni-Thermoelementen gemessen. Die Befüllung des Zwischenbehälters mit Produktgas erfolgt über ein Regelventil. Mit Hilfe von Drucksensoren (Fa. Burster, Gernsbach) wird der jeweilige Systemdruck gemessen. Zur Reduktionsmitteldosierung kommt ein beheizbarer Massendurchflußregler (Fa. MKS Instruments, München) zum Einsatz. Am Reaktor ist ein zusätzliches Ventil für eine eventuelle Inertgasdosierung angebracht. Das gesamte Rohrleitungssystem wird über elektrische Widerstandsheizungen temperiert. Alle Meßgrößen werden von einem Schreiber erfaßt und aufgezeichnet.

8.4.2 Versuche zur Bereitstellung von Ammoniak im Zwischenbehälter

Entscheidend für die Adaption des Ammoniak-Generators an die SCR-Anlage ist die Kenntnis der im Zwischenbehälter zur Verfügung stehenden Reduktionsmittelmenge in Abhängigkeit des Drucks bzw. der Temperatur. Ein Ziel der nachfolgenden Untersuchungen ist folglich die quantitative Beschreibung der bereitgestellten NH_3 -Menge beim jeweiligen Systemdruck für einen Behälter beliebigen Volumens.

Zu diesem Zweck wird der Konverter mit Ammoniumcarbamat befüllt. Wie bereits in Abschnitt 8.3.1 beschrieben, ist mit der Temperaturerhöhung ein Anstieg des jeweiligen Systemdrucks im Konverter (p_K) verbunden. Nach der Einstellung des Systemdrucks wird das im Konverter erzeugte Gasgemisch über ein Ventil in den Zwischenbehälter entspannt. Anschließend wird das Gasgemisch, ausgehend vom jeweiligen Druck im Zwischenbehälter, auf Atmosphärendruck entspannt, durch den Absorber geleitet und die entnommene NH_3 -Menge quantitativ bestimmt. Die mit der Entspannung verbundene Druckabnahme im Zwischenbehälter wird im folgenden mit Δp_Z bezeichnet. Um eine Rückreaktion des Gasgemisches zu Ammoniumcarbamat zu vermeiden, werden Konverter und Zwischenbehälter auf der gleichen Temperatur gehalten. Die Messungen werden bei Temperaturen zwischen ca. 75 und 100 °C durchgeführt. In **Tabelle 8.3** sind die Ergebnisse der quantitativen NH_3 -Analyse dieser Versuchsreihen zusammengefaßt.

Tab. 8.3: Im Zwischenbehälter bereitgestellte NH₃-Menge in Abhängigkeit von der Druckdifferenz bei der Entnahme

Entnahme	1	2	3	4	5	6
T [°C]	74	81	86	92	97	101
Δp_Z [bar]	1,1	2,3	3,3	4,6	5,9	7,4
NH ₃ [g]	0,105	0,241	0,337	0,479	0,591	0,747

In **Abbildung 8.9** ist die freiwerdende Ammoniak-Menge als Funktion dieser Druckdifferenz aufgetragen. Mit zunehmender Druckdifferenz Δp_Z im Zwischenbehälter erhält man einen linearen Anstieg der bereitgestellten NH₃-Menge.

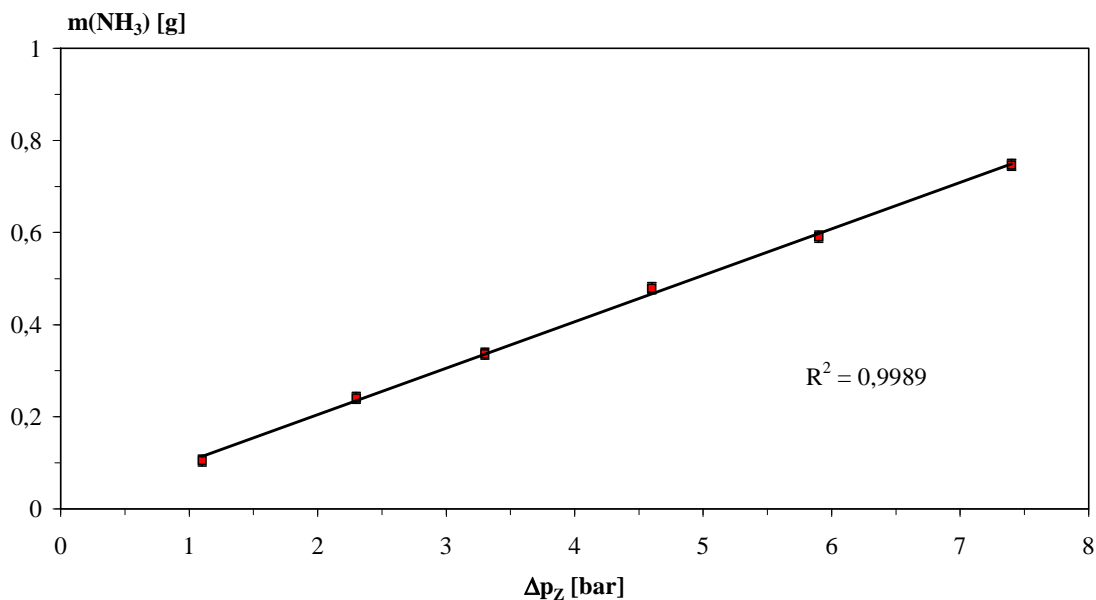


Abb. 8.9: Dosierbare NH₃-Menge als Funktion der Druckdifferenz bei der Entspannung vom jeweiligen Druck im Zwischenbehälter auf Atmosphärendruck

Unter den gewählten Versuchsbedingungen werden etwa 0,1 g/bar an Ammoniak freigesetzt. Daraus folgt, daß aus einem Zwischenbehälter mit einem Volumen von 1 Liter und einer Druckminderung um 1 bar 0,38 g Ammoniak entnommen werden können. Somit läßt sich die in einem Zwischenbehälter beliebigen Volumens bereitgestellte Reduktionsmittelmenge in Abhängigkeit vom Druck wie folgt abschätzen:

$$m(\text{NH}_3) = 0,38 \text{ g}/(\ell \cdot \text{bar}) \cdot \Delta p_Z \cdot V_Z \quad (\text{Gl. 8.1})$$

8.4.3 Apparativer Aufbau der SCR-Anlage und verwendetes Katalysatorsystem

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht in der Adaption des Ammoniak-Generators an eine Labor-SCR-Anlage. Anhand von Aktivitätsmessungen bezüglich des NO_x -Umsatzes an einem geeigneten Katalysatorsystem soll nachgewiesen werden, inwieweit sich Ammoniak aus einer handelsüblichen Gasflasche als Reduktionsmittelquelle durch den mit Ammoniumcarbamat betriebenen Ammoniak-Generator substituieren läßt.

Die Versuche zur Reduktion von NO_x mit Hilfe des SCR-Verfahrens werden in einer Laborversuchsanlage durchgeführt, die sich im wesentlichen in drei Bestandteile untergliedert:

- Gasdosierung
- Reaktorteil
- Analytik.

- Gasdosierung

Zur Durchführung praxisnaher Experimente werden in der SCR-Laboranlage vier Gasbestandteile zu einem Gesamtgasstrom vereinigt. Als Trägergase dienen Stickstoff und Sauerstoff. Als Reaktivgase werden NO_x und NH_3 verwendet, die aus handelsüblichen Gasflaschen dosiert werden. Die gewünschte Zusammensetzung des synthetischen mageren Abgases, das neben Stickstoff 5 Vol.-% Sauerstoff enthält, wird über thermische Massendurchflußregler (mass-flow-controller) (MKS Instruments, München) eingestellt, wodurch eine exakt reproduzierbare Zusammensetzung des Gesamtvolumenstroms gewährleistet ist.

Die Wasserdosierung erfolgt über eine Zweistoffdüse (Schlick GmbH, Coburg), in der das Wasser zerstäubt und in den Gasstrom eingebracht wird. Der Düse ist ein Massendurchflußregler (Wagner Meß- u. Regeltechnik GmbH, Offenbach) vorgeschaltet, der den geforderten Wasseranteil von 2 Vol.-% liefert.

- Reaktorteil

Der Reaktor besteht aus einem Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 21 mm, das von einem Rohrofen beheizt wird. Der Ofen ist mit einer Steuerung ausgestattet, die eine Programmierung der Versuchsparameter, wie beispielsweise die Aufheizgeschwindigkeit und die Zieltemperatur gestattet. Die Temperatur wird unmittelbar hinter dem Katalysator über ein Thermoelement gemessen. Die verschiedenen Bestandteile der Anlage sind über beheizte

Edelstahlrohre miteinander verbunden, wodurch Kondensationsprozesse ausgeschlossen werden. **Abbildung 8.10** zeigt das Fließbild der verwendeten Anlage.

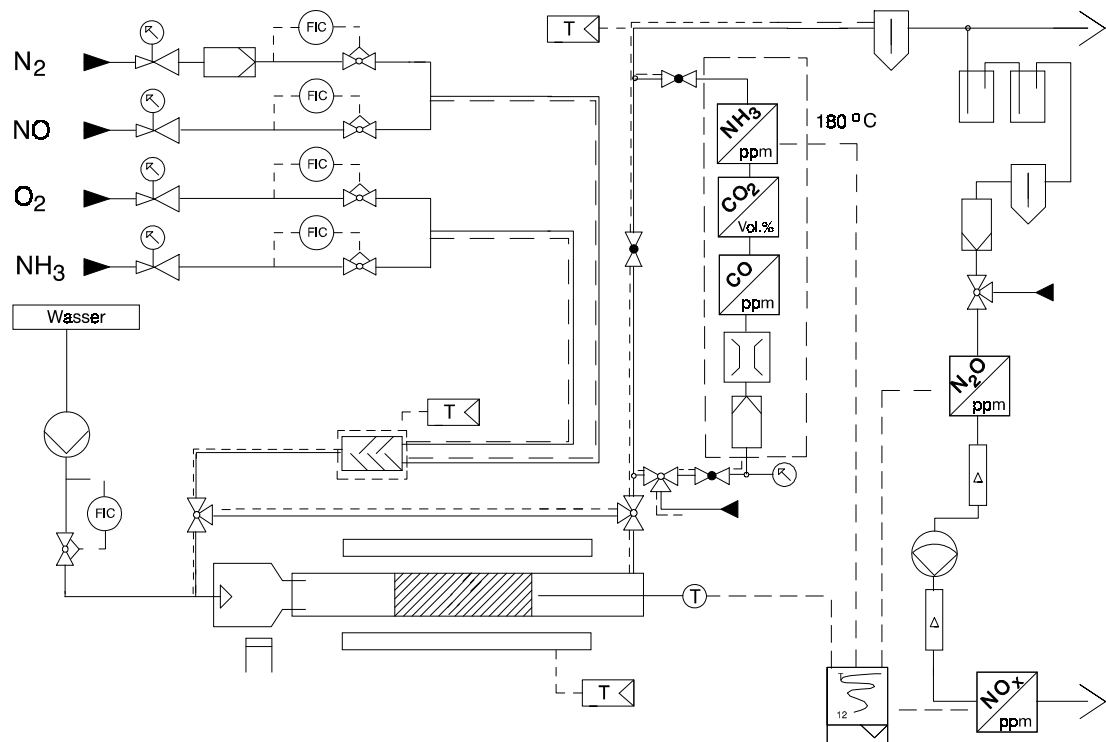


Abb. 8.10: Fließbild der SCR-Laborversuchsanlage

Eine Übersicht über die verwendeten Analysengeräte, die zu bestimmten Substanzen, den Meßbereich und das zum Nachweis der einzelnen Komponenten herangezogene Meßprinzip ist in **Tabelle 8.4** gegeben.

Tab. 8.4: Verwendete Analysengeräte zur Bestimmung der Gaskonzentrationen

Substanz	Meßprinzip	Meßbereich	Gerät/Hersteller
NO, NO ₂	Chemilumineszenz	0-10000 ppm	CLD 700 El ht/ ECO PHYSICS
NH ₃	NDIR-Spektroskopie	0-1500 ppm	Binos HT 5.3/ Leybold-Heraeus

Bei dem eingesetzten Kontakt handelt es sich um einen typischen SCR-Trägerkatalysator, der in Eigenpräparation hergestellt wird. Als Träger fungiert hier ein Cordierit-Wabenkörper (400 Zellen/inch²), der mit einem sogenannten Washcoat versehen ist. Dieser besteht im wesentlichen aus WO₃-stabilisiertem TiO₂ (Anatas) und dient als oberflächenreiche

Zwischenschicht für die eigentliche katalytisch aktive Komponente. Im vorliegenden Fall wird V_2O_5 als Aktivkomponente verwendet. In **Tabelle 8.5** sind die wichtigsten Eigenschaften des verwendeten Katalysators zusammengefaßt.

Tab. 8.5: Eigenschaften des SCR-Katalysators

Katalysatorform:	Wabenkörper
Trägermaterial:	Cordierit
Zellendichte:	400 cpsi
Beschichtung:	TiO ₂ (Anatas); 9 Mol.-% WO ₃ ; 2 Mol.-% V ₂ O ₅
Katalysatorvolumen:	9,42 cm ³ (Länge: 30 mm; Durchmesser: 20 mm)

Für die Vorgehensweise bei der Herstellung des Katalysators wird auf die Literatur verwiesen /65, 75/.

8.4.4 Vergleichende Messung des NO_x-Umsatzes bei alternativer Bereitstellung des Reduktionsmittels

Bei der Implementierung des Ammoniak-Generators an die Labor-SCR-Anlage muß eine kontinuierliche NH₃-Dosierung zum Simulatabgas gewährleistet sein. Ausgehend von den Versuchen in Abschnitt 8.4.2 wird das Reduktionsmittel kontinuierlich aus dem Zwischenbehälter entnommen. Sinkt nun bei der NH₃-Entnahme die im Zwischenbehälter enthaltene Gasmenge auf ein gewisses Druckniveau ab, so wird der Zwischenbehälter mit dem Gasgemisch aus dem Konverter nachgefüllt, bis eine erwünschte Druckobergrenze erreicht ist.

Abbildung 8.11 zeigt einen typischen Versuchsverlauf, bei dem die Temperatur beider Rezipienten rund 85 °C beträgt. Der Druck im Konverter liegt bei ca. 3,5 bar, während für den Zwischenbehälter ein Druckintervall Δp_Z zwischen 0,5 und 1 bar gewählt wird. Sinkt der Druck im Zwischenbehälter unter 0,5 bar ab, so öffnet sich das Ventil zwischen den Rezipienten, bis die Druckobergrenze von 1 bar im Zwischenbehälter erreicht ist.

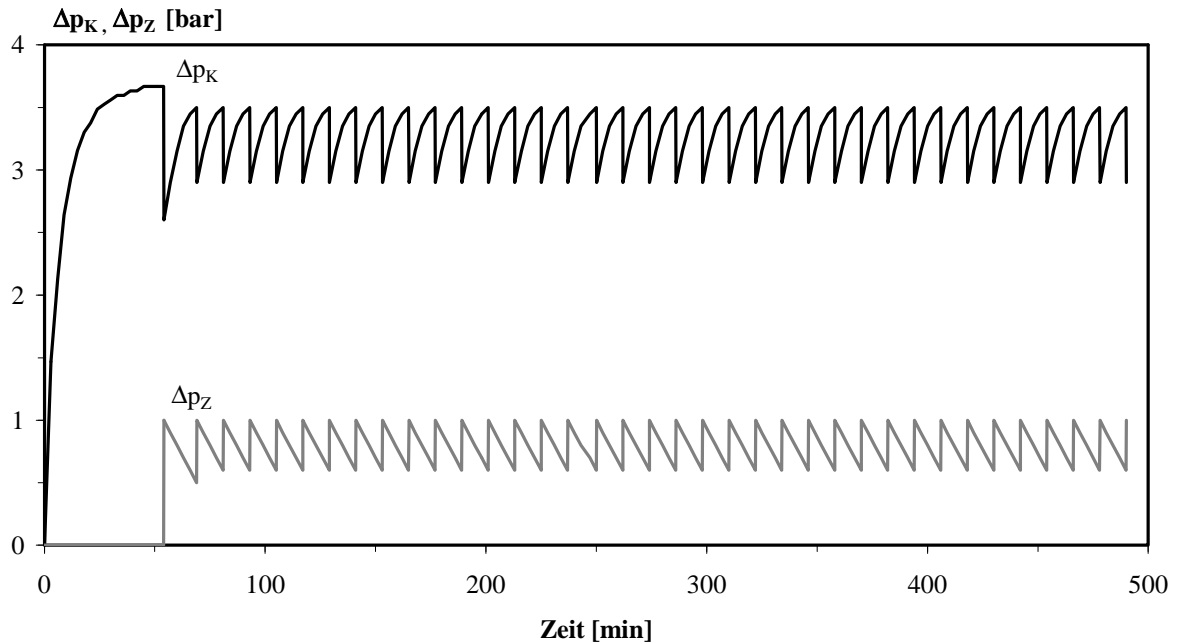


Abb. 8.11: Druckverlauf p im Vorrats- (V) bzw. Zwischenbehälter (Z) bei kontinuierlicher Gasentnahme ($T_V = T_Z = 85 \text{ °C}$)

Durch geeignete Einstellung der Grenzwerte für den Druck wird gewährleistet, daß jederzeit ausreichende Mengen Ammoniak-Gas zur Verfügung stehen, um die im Abgas enthaltenen Stickstoffoxide zu reduzieren.

Die Messungen werden bei einer Raumgeschwindigkeit (S.V.) von 20.000 h^{-1} durchgeführt. Die Eingangskonzentrationen an NO_x und NH_3 betragen jeweils 500 ppm ($\alpha = 1$). Weiterhin sind im Simulatabgas 5 Vol.-% Sauerstoff und 2 Vol.-% Wasser enthalten. Als Trägergas wird Stickstoff mit einem Volumenstrom von 3 l/min eingesetzt. **Abbildung 8.12** zeigt den Verlauf der NO_x -Umsätze in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 150 bis 500 °C , bei alternativer Bereitstellung des Reduktionsmittels. Zur besseren Darstellung sind die einzelnen Meßpunkte durch Geraden miteinander verbunden.

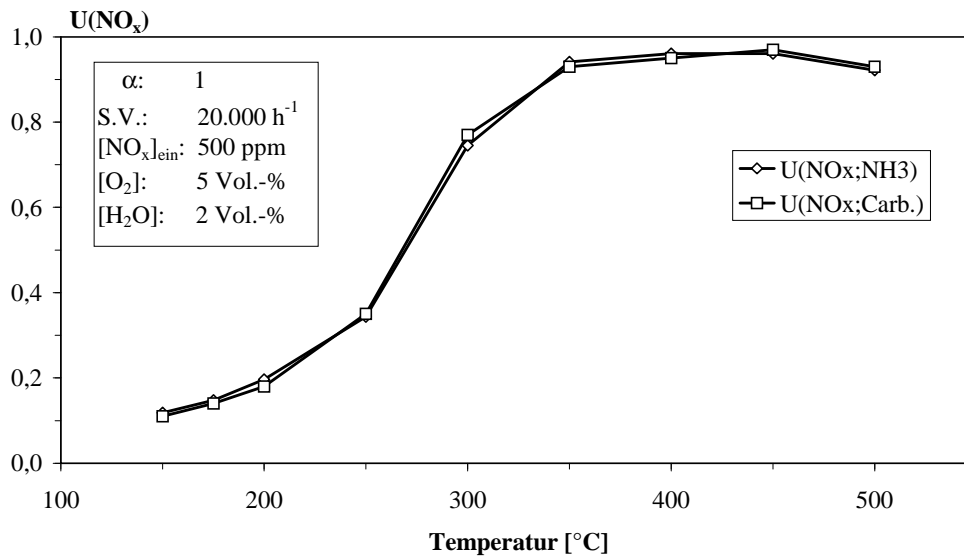


Abb. 8.12: Vergleichende NO_x -Umsatzmessung im Temperaturbereich von 150 bis 500 °C, wobei das Reduktionsmittel aus einer NH_3 -Gasflasche bzw. aus dem Ammoniak-Generator bereitgestellt wird

Wie Abbildung 8.12 zu entnehmen ist, sind die Umsatzverläufe beider Messungen quasi identisch. Die Abweichungen der Kurven liegen im Bereich Meßgenauigkeiten der NO_x -Analytik. Die Messungen lassen den Schluß zu, daß sich Ammoniak aus einer Gasflasche als Reduktionsmittelquelle ohne Nachteile durch den mit Ammoniumcarbamat betriebenen Ammoniak-Generator substituieren läßt.

8.4.5 Bestimmung der Kapazitätsgrenze des Ammoniak-Generators

Im folgenden soll die maximal mögliche NH_3 -Produktionsleistung als Funktion der Temperatur und des Beladungsverhältnisses bestimmt werden. Ziel dieser Experimente ist es, die Kapazitätsgrenze des NH_3 -Generators bezüglich der bereitzustellenden Menge des Reduktionsmittels zu bestimmen. Eine maximale Produktionsleistung setzt maximale Reaktionsgeschwindigkeit voraus, die unter praxisrelevanten Bedingungen nur dann erreicht wird, wenn die Pyrolysegase dem Gleichgewicht ständig entzogen werden. Daher bleibt das Entnahmeventil des Ammoniak-Generators während der gesamten Versuchsdauer geöffnet, so daß sich kein Überdruck aufbauen kann und die Zersetzung somit unter Atmosphärendruck verläuft. Die NH_3 -Produktionsleistung wird aus der Differenz zwischen Einwaage zu Versuchsbeginn und Restmasse zu Versuchsende bestimmt und mit der durch Absorption bestimmten Menge an freigesetztem Ammoniak verglichen.

In **Abbildung 8.13** sind die Ergebnisse als Funktion der Parameter Temperatur und Beladungsverhältnis wiedergegeben. Erwartungsgemäß steigt die stündlich anfallende Ammoniak-Menge mit der Temperatur und der Beladung an. Die minimale Produktionsleistung beträgt 9, die maximale rund 22 g/h.

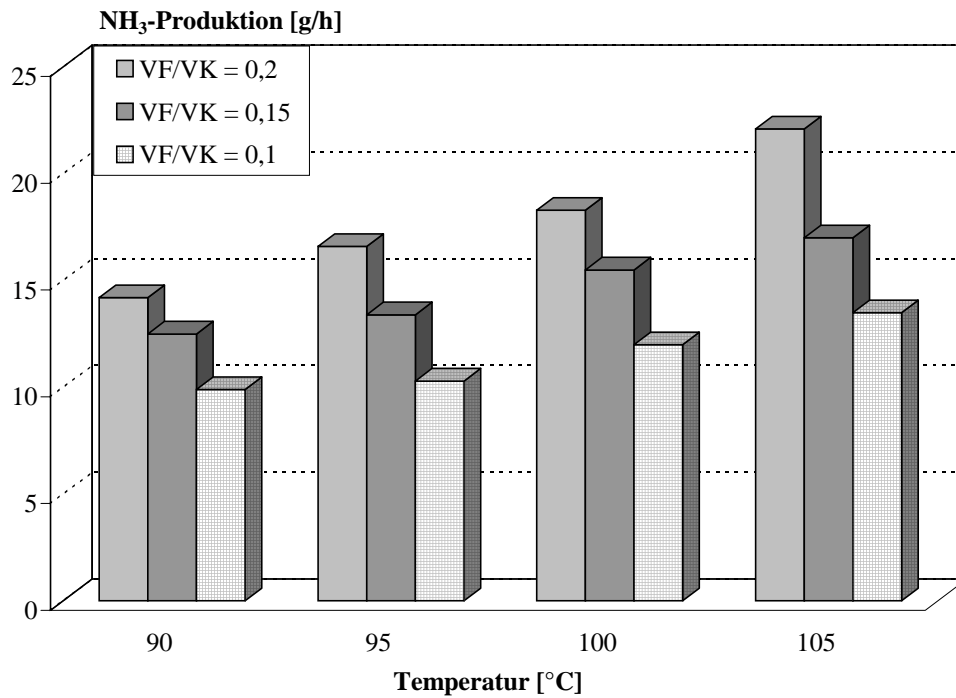


Abb. 8.13: Maximale NH₃-Produktionsleistung in g/h bei Einsatz von Ammoniumcarbammat in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und vom Beladungsverhältnis

8.5 Diskussion der Ergebnisse

Nach dem Bau und der Inbetriebnahme des Ammoniak-Generators werden erste grundlegende Experimente zur Bereitstellung von Ammoniak aus Ammoniumhydrogencarbonat bzw. Ammoniumcarbammat durchgeführt.

Die Versuche mit NH_4HCO_3 unter fortgesetzter Gasentnahme (vgl. Abschnitt 8.2) ergeben, daß der jeweilige Systemdruck und die durch Entspannen auf Atmosphärendruck freigesetzte Ammoniak-Menge zueinander nicht proportional sind. Diese Beobachtung kann mit dem entstehenden Wasserdampf erklärt werden. Der Anteil des bei der Thermolyse freigesetzten Wassers beträgt ein Drittel des Produktgemisches und sollte somit ein Drittel zum Systemdruck beitragen (Gl. 5.1). Da aber der Sättigungsdampfdruck von Wasser bei den vorliegenden Bedingungen überschritten wird, kommt es zur Kondensation des Wasserdampfs. Als Folge davon reichert sich das Wasser im weiteren Versuchsverlauf im Konverter an, wodurch letztlich ein flüssiger Salzbrei entsteht, der aus dem Bodenkörper und einem zunehmenden Anteil von gesättigter Salzlösung besteht /66/. Durch die Kondensation des Wassers sollte man erwarten, daß der Ammoniak-Anteil in der Gasphase größer als ein Drittel ist. Allerdings zeigen die Ergebnisse, daß bereits bei der ersten Gasentnahme der im Gasmisch enthaltene NH_3 -Anteil nicht diesem erwarteten Wert entspricht. Dieser Befund kann mit der hohen Löslichkeit von NH_3 -Gas in Wasser bzw. in der sich nach und nach bildenden Salzlösung erklärt werden. Im weiteren Versuchsverlauf nimmt der NH_3 -Anteil im Gasmisch wieder zu, da nun das in der Salzlösung gebundene Ammoniak freigesetzt wird, obwohl der Systemdruck von Entnahme zu Entnahme stark abnimmt (vgl. Abbildung 8.2). Es zeigt sich letztlich bei den Versuchen, daß ein Betrieb des Ammoniak-Generators mit Ammoniumhydrogencarbonat insbesondere durch Freisetzung von Wasser kaum handhabbar ist.

Die gleiche Problematik ist bei der Thermolyse von Ammoniumcarbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) zu erwarten, da es sich über die Zwischenstufe des Hydrogencarbonats und damit ebenfalls unter Freisetzung von Wasser zersetzt (vgl. Abschnitt 5.1.2). Daher wird auf die Untersuchung dieser Substanz verzichtet. Die weiteren Untersuchungen konzentrieren sich deshalb auf das bei tieferen Temperaturen sich wasserfrei zersetzende Ammoniumcarbammat.

Erste Experimente mit Ammoniumcarbammat zeigen, daß sich die Substanz als NH_3 -Quelle prinzipiell eignet. Die geringe Zersetzungstemperatur und die ausschließliche Bildung von

Ammoniak und Kohlendioxid ermöglichen eine vergleichsweise problemlose Handhabung dieser Substanz.

Bei den ausgeführten Versuchen unter zyklischer Gasentnahme fällt der vor allem zu Beginn abnehmende Systemdruck auf (vgl. Abbildung 8.3 bis 8.6). Vermutlich ist dieser Effekt auf die nach der Befüllung mit Ammoniumcarbamat im Konverter noch verbliebene Luft zurückzuführen. Diese Annahme wird unter anderem dadurch gestützt, daß der Gleichgewichtsdruck im fortgeschrittenen Versuchsstadium als konstant angesehen werden kann. Diese Beobachtung kann dadurch erklärt werden, daß der Luftanteil, bedingt durch die vorangegangenen Entnahmezyklen, soweit gemindert wurde, daß er keinen nennenswerten Einfluß auf den Gesamtdruck des Systems mehr hat. Dieser Effekt wird in Kauf genommen, um das Betriebsverhalten des Ammoniak-Generators unter möglichst praxisnahen Bedingungen zu erproben.

Des weiteren kann festgehalten werden, daß die Relaxationszeiten $t_{R,80\%}$ bei Temperaturen $\geq 95\text{ °C}$ auch bei fortgeschrittener Versuchsdauer, d.h. bei sinkender Beladung, als akzeptabel betrachtet werden können, da nur wenige Minuten vergehen, bis der benötigte Entnahmedruck wieder erreicht ist. Bei geringeren Anfangsbeladungen und Temperaturen $\leq 90\text{ °C}$ sind die Zeiten jedoch unverhältnismäßig lang, so daß vor allem im Hinblick auf den praktischen Einsatz die Bereitstellung einer ausreichenden Menge des Reduktionsmittels fragwürdig scheint. Die Verlängerung der Relaxationszeit nach einer Entnahme bis zum Wiedererreichen des Entnahmedrucks ($p_{80\%}$) liegt zum einen an der abnehmenden Feststoffmenge, zum anderen aber an der steten Zunahme des neuerlich mit Gas zu füllenden Volumenanteils innerhalb des Konverters. Beide Effekte zielen in die gleiche Richtung und verlängern die Zeit, die zwischen zwei Entnahmen verstreicht.

Bei den ersten Versuchen mit dem Ammoniak-Generator haben sich allerdings auch Schwachpunkte des Systems gezeigt. Ausgehend von der Anfangsbeladung vergrößert sich das dem gebildeten Gasgemisch zur Verfügung stehende Volumen nach jeder Entnahme, da die Feststoffmenge, bedingt durch die Thermolyse, abnimmt. Als Konsequenz davon nimmt die Menge des gebildeten Ammoniaks, trotz des konstanten Entnahmedrucks, während der gesamten Versuchsdauer kontinuierlich zu. So ist eine definierte Entnahme einer vorgegebenen NH_3 -Menge aufgrund einer bestimmten Druckdifferenz, wie z. B. bei der Entspannung vom Systemdruck auf Atmosphärendruck, nicht möglich.

Aus den genannten Gründen erfolgt eine Erweiterung des bestehenden Ammoniak-Generators. Durch Installation eines Zwischenbehälters wird sichergestellt, daß zu jedem

Zeitpunkt ausreichende und vor allem quantifizierbare Mengen an NH_3 -Gas zur Verfügung stehen.

Im weiteren Verlauf sollen die anhand des Labor- NH_3 -Generators erzielten Ergebnisse hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit auf den praktischen Betrieb im Kraftfahrzeug diskutiert werden. Als Grundlage hierfür dient der sogenannte MVEG-Zertifizierungszyklus (motor vehicle emission group). In diesem werden die Schadgasemissionen eines Fahrzeugs in Abhängigkeit von der Fahrgeschwindigkeit über eine vorgeschriebene Dauer erfaßt. **Abbildung 8.14** zeigt einen Ausschnitt dieses EU-weit gültigen Zyklus, bei dem acht typische Betriebszustände durchlaufen werden.

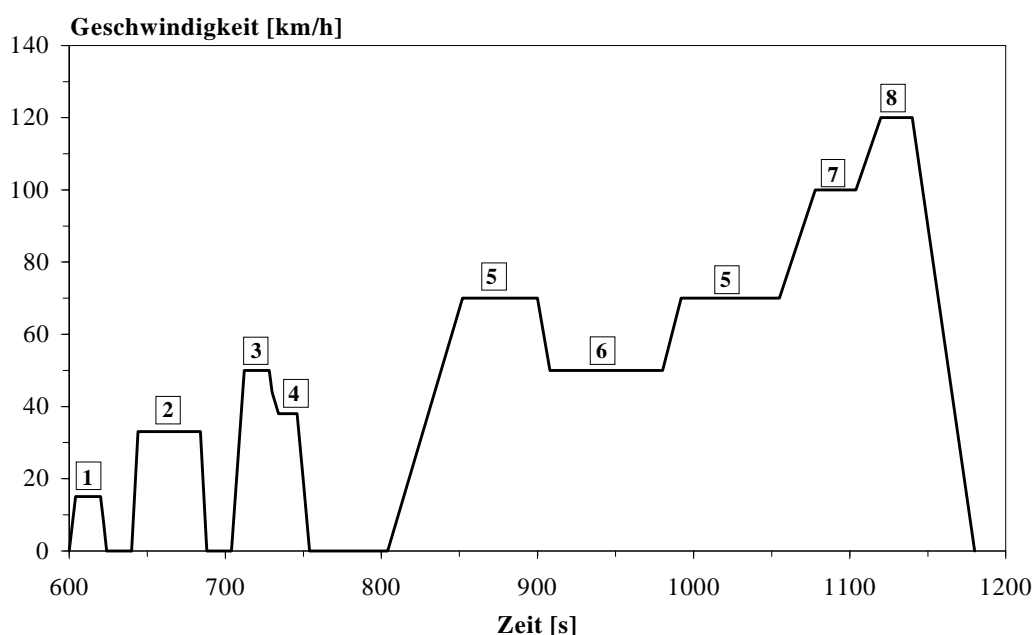


Abb. 8.14: Ausschnitt aus dem MVEG-Testzyklus

Anhand von Daten aus Motorprüfstandsuntersuchungen¹ mit einem 2,5 l TDI Pkw-Dieselmotor wird ein Motorkennfeld bezüglich der Stickstoffoxid-Emissionen erstellt. In **Abbildung 8.15** ist ein solches Kennfeld als Funktion des Lastzustands und der Motordrehzahl schematisch wiedergegeben, wobei die durch Ziffern hervorgehobenen Felder den einzelnen Betriebszuständen des MVEG-Testzyklus entsprechen.

¹ Universität Kaiserslautern, Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Institut für Verbrennungskraftmaschinen, Prof. Dr. Werner Müller

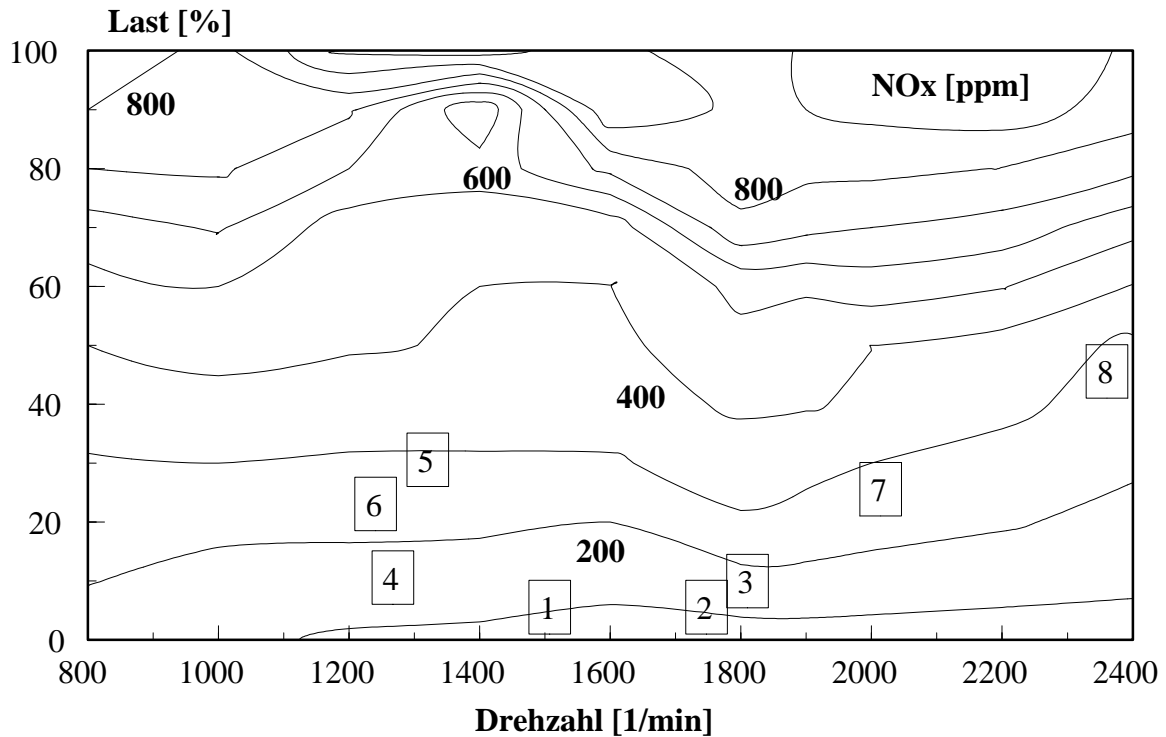


Abb. 8.15: Stickstoffoxid-Kennfeld eines 2,5 ℓ TDI-Dieselmotors mit den Betriebszuständen 1 bis 8 entsprechend dem MVEG-Zyklus

Anhand der Betriebspunkte des MVEG-Zyklus lassen sich die spezifischen Stickstoffoxid-Emissionen in g/km ermitteln. Diese sollen entsprechend dem EURO IV-Grenzwert auf Werte unterhalb von $0,25 \text{ g/km}$ gesenkt werden.

In **Tabelle 8.6** sind die Rohemissionen an Stickstoffoxiden, der Minderungsbedarf zur Einhaltung der EURO IV-Norm, der dazu notwendige Verbrauch von festem Ammoniumcarbamat bei quantitativem NH_3 -Umsatz und die zur Bereitstellung dieser NH_3 -Menge erforderliche Druckminderung Δp_Z (normiert auf ein Volumen des Zwischenbehälters von 1 Liter) bei den jeweiligen Betriebspunkten zusammengefaßt.

Ein praxisnaher Vergleich wird nun exemplarisch am Betriebspunkt 3 des MVEG-Zyklus mit einer Fahrgeschwindigkeit von 50 km/h durchgeführt. Unter der Annahme eines quantitativen NO_x -Umsatzes wird in diesem Fall zur Absenkung der Stickstoffoxid-Emission unter den künftigen Grenzwert eine NH_3 -Menge von rund $0,23 \text{ g/km}$ benötigt. Zur Bereitstellung dieser Ammoniak-Menge ist somit eine Druckminderung von $0,60 \text{ bar}/\ell \cdot \text{km}$ erforderlich. Wird beispielsweise nun von einem Druck p_Z von $4,6 \text{ bar}$ bei einer Temperatur T_Z von $92 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgegangen (vgl. Tab. 8.4), so kann, unter den getroffenen Voraussetzungen, bis zur völligen Entleerung des Zwischenbehälters ($V_Z = 1 \text{ Liter}$) eine Fahrstrecke von rund $7,5 \text{ km}$ zurückgelegt werden, bis eine erneute Befüllung des Zwischenbehälters notwendig wird. Bei

der vorgegebenen Fahrgeschwindigkeit von 50 km/h benötigt man 9 Minuten um diese Strecke zurückzulegen.

Tab. 8.6: Nach dem MVEG-Test erforderliche Reduktionsmittelmengen zur Einhaltung der EURO IV-Norm am Beispiel eines 2,5 l TDI-Motors

Betriebspunkt	1	2	3	4	5	6	7	8
NO ₂ -Emission [g/km]	1,03	0,51	0,65	0,4	0,45	0,44	0,53	0,52
Minderungsbedarf gemäß EURO IV [g/km]	0,78	0,26	0,40	0,15	0,2	0,19	0,28	0,27
Benötigte Menge an NH ₃ [g/km]	0,44	0,15	0,23	0,09	0,11	0,11	0,16	0,15
Benötigte Menge an NH ₂ CO ₂ NH ₄ [g/km]	1,01	0,34	0,52	0,2	0,25	0,25	0,36	0,35
Δp_z [bar/l · km]	1,16	0,29	0,60	0,23	0,29	0,28	0,41	0,40

Eine erste Abschätzung anhand der ermittelten Relaxationszeiten ergibt, daß in dieser Zeit, bei entsprechender Beladung und Temperatur des Konverters, die zur erneuten Befüllung des Zwischenbehälters benötigte Reduktionsmittelmenge erzeugt werden kann. Um allerdings quantifizierbare Aussagen treffen zu können, bedarf es thermodynamischer und kinetischer Daten über den thermolytischen Zerfall von Ammoniumcarbamat. Nachfolgend sollen diese ermittelt und eine reaktortechnische Modellierung durchgeführt werden.

9 REAKTORTECHNISCHE MODELLIERUNG DES AMMONIAK-GENERATORS

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Übertragung einer im Labor untersuchten chemischen Umsetzung in den technischen Maßstab („scale-up“). Dafür ist es zweckmäßig, die Reaktoren so zu gestalten, daß vor und nach dem scale-up eine hydrodynamische Ähnlichkeit besteht.

Der Ammoniak-Generator, befüllt mit Ammoniumcarbamat, erzeugt durch Thermolyse ein Gasgemisch aus NH_3 und CO_2 , das unmittelbar dem Abgas zugeführt wird. Grundlage für die quantitative Beschreibung des zeitlichen Ablaufs einer chemischen Reaktion ist deren Kinetik. Für anwendungsbezogene Fragestellungen der Reaktionstechnik werden oftmals formalkinetische Beschreibungen, beispielsweise durch Potenzansätze, herangezogen /25/. Im Rahmen dieses Kapitels sollen die für eine Modellierung notwendigen Daten nach den in Abschnitt 4 vorgestellten Verfahren ermittelt werden. Anschließend werden diese in einem kinetischen Simulationsprogramm verarbeitet und ihre Validität durch einen Vergleich mit experimentellen Daten geprüft.

Darüber hinaus spielt bei der Optimierung der Reaktionsführung die Temperatur als Prozeßvariable eine entscheidende Rolle. Daher soll die Wärmeübertragung vom Heizmedium auf das Ammoniumcarbamat eingehend charakterisiert werden. Mit Kenntnis der Reaktionsenthalpie ΔH_R ist es möglich, die benötigte Wärmeleistung für die Bereitstellung von NH_3 aus Ammoniumcarbamat zu berechnen.

9.1 Ermittlung thermodynamischer Daten für den Zerfall von Ammoniumcarbamat

Wie eingangs bereits beschrieben, spielt die Kenntnis thermodynamischer Daten, vor allem der Reaktionsenthalpie ΔH_R , eine wichtige Rolle zur Bestimmung der Wärmetönung einer Reaktion.

Ausgangspunkt für die Ermittlung der relevanten Daten ist die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante $K_{(p/p_0)}$. Deren experimentelle Ermittlung bei Zersetzungsgleichgewichten

kann unmittelbar über die Messung des Drucks erfolgen /26/. Somit läßt sich die Gleichgewichtskonstante im vorliegenden Fall aus den Gleichgewichtsdrücken bei der Dissoziation von Ammoniumcarbamat in die Gase NH_3 und CO_2 ermitteln. In Abschnitt 8.3.2 wurde bereits der Gleichgewichtsdruck über Ammoniumcarbamat in einem Temperaturbereich von 60 bis ca. 105 °C gemessen. Für die Bestimmung von ΔH_R sollen nun allerdings Werte für die Gleichgewichtskonstante in einem erweiterten Temperaturintervall von 25 bis ca. 100 °C herangezogen werden, da dieser Temperaturbereich in etwa dem Betriebsbereich des Ammoniak-Generators entspricht. Anhand der in Abbildung 8.7 bestimmten linearen Regression werden die Werte für die Gleichgewichtsdrücke für den gesamten Temperaturbereich extrapoliert. Unter der Annahme, daß sich der Gesamtdruck zu 2/3 aus dem Partialdruck des NH_3 bzw. zu 1/3 aus dem des CO_2 zusammensetzt, lassen sich die Werte für die Gleichgewichtskonstante nach Gleichung 9.1 ermitteln (vgl. Abschnitt 4.1).

$$K_{\left(\frac{p}{p_0}\right)} = \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_0}\right)^2 \cdot \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_0}\right) \quad (\text{Gl. 9.1})$$

Trägt man $\ln K_{(p/p_0)}$ gegen $1/T$ auf (vgl. Gl. 4.6), so erhält man durch dieses nicht-kalorimetrische Verfahren nach *van't Hoff* aus der Steigung des Graphen die Reaktionsenthalpie ΔH_R (**Abbildung 9.1**). Hierbei wird ΔH_R als temperaturunabhängig angesehen.

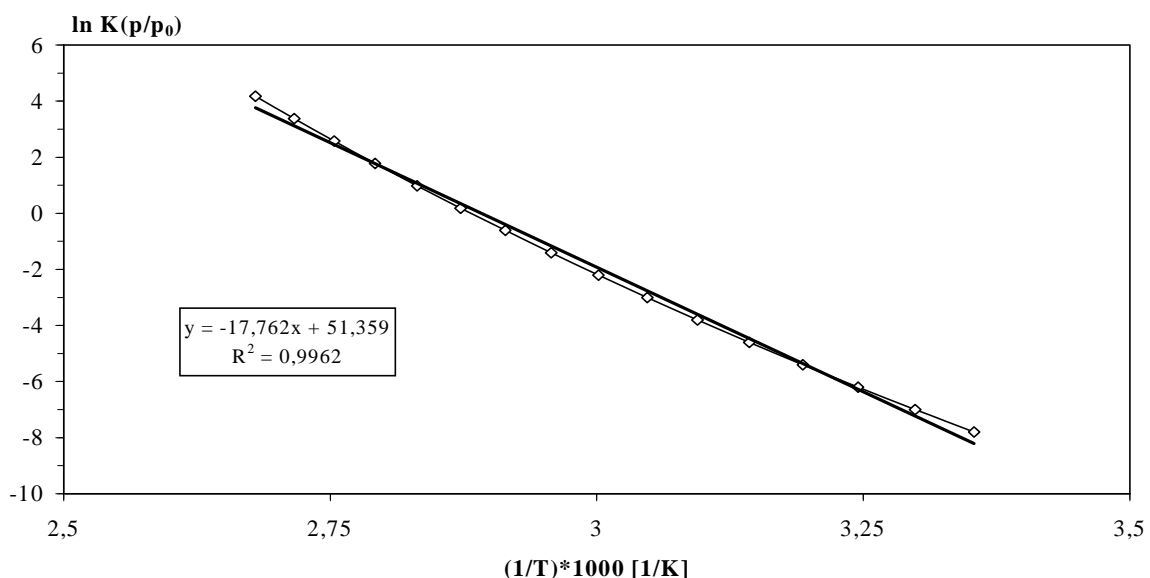


Abb. 9.1: Nicht-kalorimetrisches Verfahren nach *van't Hoff* zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie ΔH_R mittels der Gleichgewichtskonstanten

Aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet sich diese zu rund $\Delta H_R = 148 \text{ kJ/mol}$. Weiterhin erhält man unter Verwendung von Gleichung 4.5 die freie Reaktionsenthalpie ΔG und daraus mit Hilfe der *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung (Gl. 4.7) die Entropieänderung ΔS . In **Tabelle 9.1** sind die berechneten thermodynamischen Größen zusammengefaßt.

Tab. 9.1: Berechnete thermodynamische Daten für die Zersetzung von Ammoniumcarbamat in die Gase NH_3 und CO_2

thermodynamische Größe	Symbol	ermittelter Wert
Reaktionsenthalpie	ΔH_R	148 kJ/mol
Freie Reaktionsenthalpie	ΔG	19 kJ/mol
Entropie	ΔS	433 J/mol·K

9.2 Bestimmung formalkinetischer Parameter zum thermischen Zerfall von Ammoniumcarbamat

Die Ermittlung formalkinetischer Daten für den thermischen Zerfall von Ammoniumcarbamat erfolgt nach einem isothermen und einem nicht-isothermen (dynamischen) Verfahren. In den folgenden Abschnitten sind die Ergebnisse beider Verfahren zusammengefaßt.

9.2.1 Bestimmung der kinetischen Daten aus isothermen Messungen

Zur Ermittlung von kinetischen Daten aus thermogravimetrischen Untersuchungen unter isothermen Bedingungen wird der Umsatz U der betrachteten Reaktion als Funktion der Zeit untersucht (vgl. Abschnitt 4.2.2).

Die einzelnen Messungen werden im Temperaturbereich von 26,5 bis ca. 50 °C durchgeführt. Die eingewogene Masse beträgt bei allen Versuchen $45 \pm 0,5 \text{ mg}$. Aufgezeichnet wird hierbei die prozentuale Restmasse als Funktion der Zeit. **Abbildung 9.2** zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der Masse für die rückstandsfreie Zersetzung von Ammoniumcarbamat bei einer Temperatur von 27,5 °C.

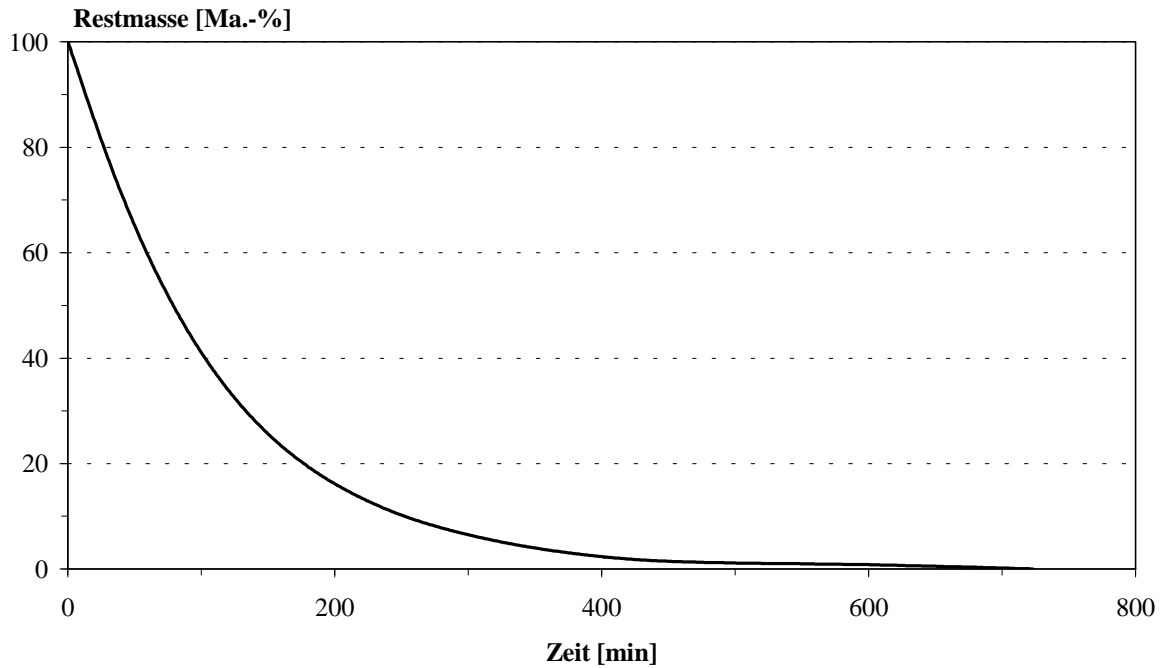


Abb. 9.2: Thermische Zersetzung von Ammoniumcarbamat unter isothermen Bedingungen bei einer Temperatur von 27,5 °C in N₂-Atmosphäre (50 ml/min)

Bei höheren Temperaturen verläuft die Meßkurve entsprechend steiler; die Zersetzung ist bereits zu einem früheren Zeitpunkt quantitativ.

Aus der in Abbildung 9.2 aufgezeichneten prozentualen Restmasse wird der Umsatz als Funktion der Halbwertszeit $U(t/t_{0,5})$ ermittelt. Beim Vergleich der experimentell ermittelten $U(t/t_{0,5})$ -Kurve mit den theoretisch berechneten Kurven (vgl. Abschnitt 4.2.2) kann auf das der Zersetzung zugrundeliegende Zeitgesetz geschlossen werden.

In **Abbildung 9.3** wird die berechnete Umsatzkurve einer Reaktion erster Ordnung (O1) mit der experimentell bestimmten Kurve verglichen.

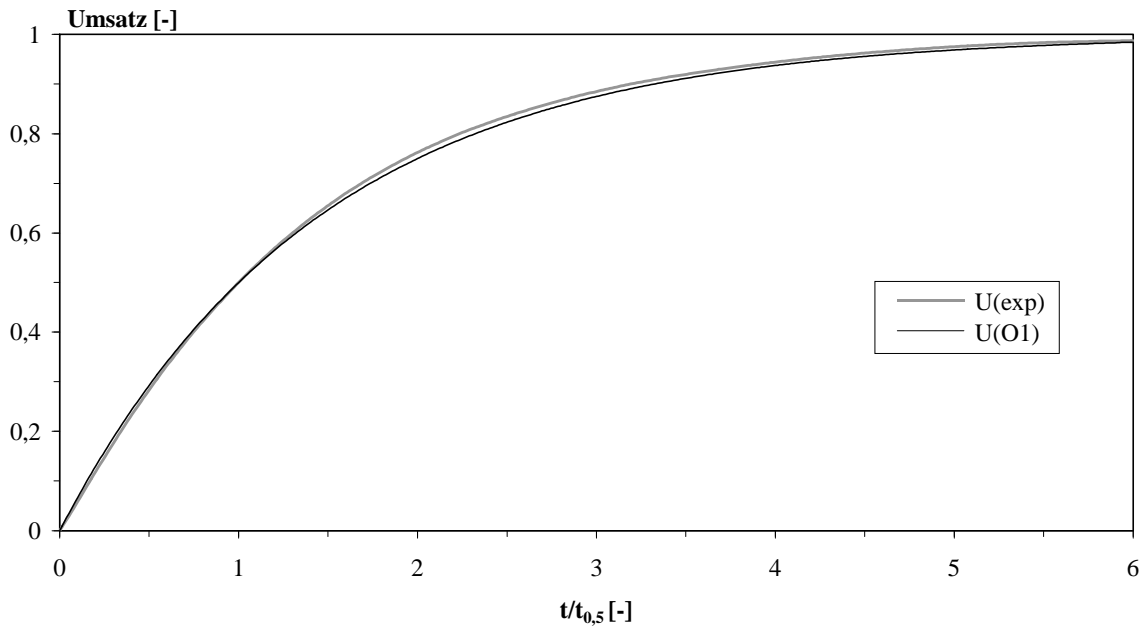


Abb. 9.3: Vergleich einer für Ammoniumcarbamat experimentell ermittelten und einer berechneten $U(t/t_{0,5})$ -Kurve für eine Reaktion 1. Ordnung

Die für Ammoniumcarbamat experimentell bestimmte Kurve $U(\text{exp})$ wird durch die berechnete Kurve einer Reaktion erster Ordnung (O1) über den gesamten Bereich sehr gut beschrieben (Abb. 9.3).

Führt man analoge Untersuchungen für die bei den anderen Temperaturen experimentell ermittelten Kurven durch, so ergibt sich, daß im gesamten betrachteten Temperaturbereich (26,5 – 50,4 °C) die thermische Zersetzung von Ammoniumcarbamat dem Zeitgesetz einer Reaktion erster Ordnung gehorcht.

Aus dem angenommenen Zeitgesetz und den ermittelten Daten lassen sich nun die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor bestimmen:

$$\frac{dU}{U} = k(T) \cdot f(U) \quad (\text{Gl. 4.14})$$

Unter Verwendung von Gleichung O1 aus Tabelle 4.1 und Separation der Variablen erhält man:

$$\int_0^U \frac{dU}{(1-U)} = k_\infty \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \int_0^t dt \quad (\text{Gl. 9.2})$$

Nach der Integration folgt schließlich:

$$-\ln(1-U) = k_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot t. \quad (\text{Gl. 9.3})$$

Um Gleichung 9.3 auszuwerten, muß der Umsatz der jeweiligen Einzelmessung zu einer diskreten Zeit bestimmt werden. In **Tabelle 9.2** ist der Umsatz von Ammoniumcarbamat bei den untersuchten Temperaturen für eine Reaktionszeit von jeweils 50 min zusammengefaßt.

Tab. 9.2: Umsätze von Ammoniumcarbamat in Abhängigkeit von der Temperatur und einer Reaktionszeit von 50 Minuten

T [°C]	26,5	27,5	28,5	30,5	33,5	36	37,8
U [-]	0,276	0,331	0,355	0,374	0,406	0,514	0,534
T [°C]	40	41,5	42,4	44,9	47,7	50,4	-
U [-]	0,595	0,651	0,669	0,697	0,775	0,867	-

Durch Logarithmieren der Funktion und Auftragung von $\ln(-\ln(1-U))$ gegen $1/T$ (*Arrhenius-Diagramm*) läßt sich die scheinbare Aktivierungsenergie E_A aus der Steigung der erhaltenen Geraden und der präexponentielle Faktor k_{∞} aus dem Ordinatenabschnitt ermitteln (**Abbildung 9.4**).

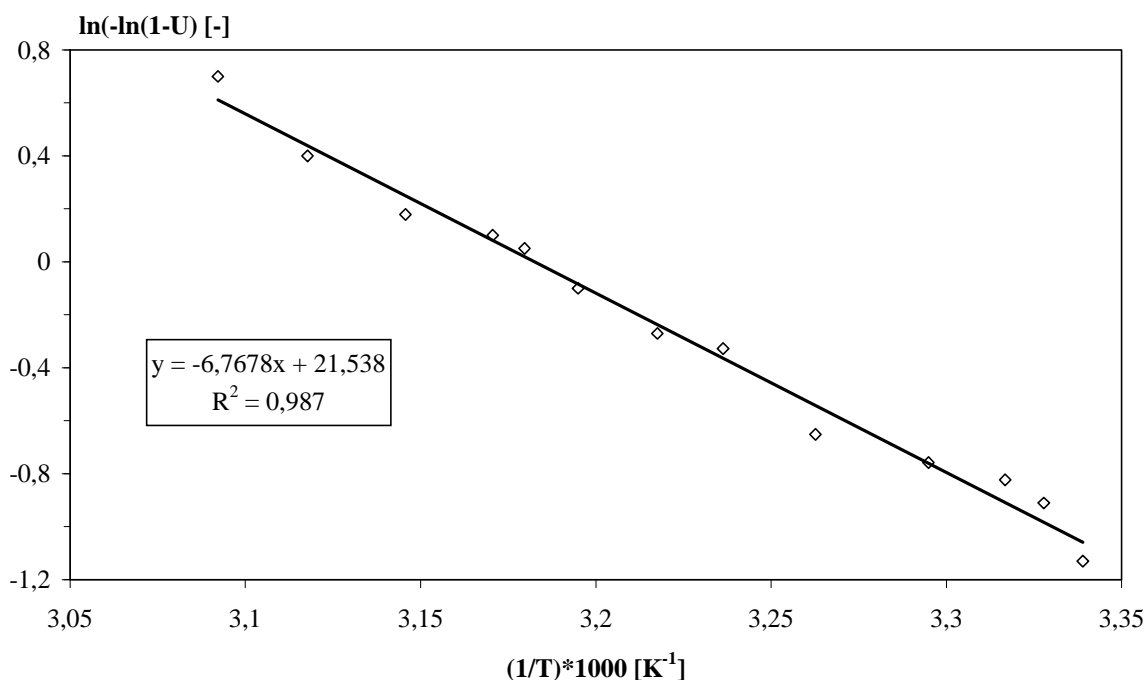


Abb. 9.4: Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors

Die Gerade wird durch lineare Regression erhalten. Als Ergebnis aus den hier durchgeführten isothermen Messungen zum thermischen Zerfall von Ammoniumcarbamat wird eine Reaktionsordnung von $n = 1$, eine scheinbare Aktivierungsenergie von $E_A = 56,3 \text{ kJ/mol}$ und ein präexponentieller Faktor von $k_\infty = 2,258 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ ermittelt.

9.2.2 Bestimmung der kinetischen Daten aus nicht-isothermen Messungen

Bei den nicht-isothermen Messungen zur Bestimmung einer Zerfallskinetik von Ammoniumcarbamat wird die Probe bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit zersetzt, analog zur Vorgehensweise in Abschnitt 7.2. Die Probenmasse beträgt bei dem hier durchgeführten Experiment 44,6 mg. Die Probe wird unter strömendem Stickstoff (50 ml/min) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min auf 120 °C erwärmt. Die resultierenden experimentellen Daten (Masse-Temperaturkurve, vgl. Abb. 7.4) werden in eine Umsatz-Temperaturkurve $((1-U)_{\text{exp}})$ transformiert. Anschließend wird nach dem in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Formalismus der Umsatz als Funktion der Temperatur durch numerische Integration berechnet. Die Modellierung wird in einem Umsatzbereich unterhalb von 0,95 durchgeführt. Dies liegt darin begründet, daß bei geringen Restmassen gegen Ende der Messung zufällige Schwankungen einen großen Einfluß auf die Berechnung des Umsatzes haben.

Die Güte der numerischen Anpassung läßt sich in sogenannten Paritätsdiagrammen graphisch überprüfen. Dabei werden die berechneten Umsätze $(1-U)_{\text{ber}}$ über den gemessenen Umsatzwerten $(1-U)_{\text{exp}}$ aufgetragen. Bei vollständiger Übereinstimmung der Werte liegen diese auf der Ursprungsgeraden. In **Abbildung 9.5** ist das entsprechende Paritätsdiagramm wiedergegeben.

Erkennbar ist, daß die berechneten von den experimentell bestimmten Umsätzen um weniger als $\pm 5 \%$ abweichen. Somit wird als Ergebnis eine Reaktionsordnung von $n = 1$, eine Aktivierungsenergie von $E_A = 57,5 \text{ kJ/mol}$ und ein präexponentieller Faktor von $k_\infty = 1,0 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ erhalten.

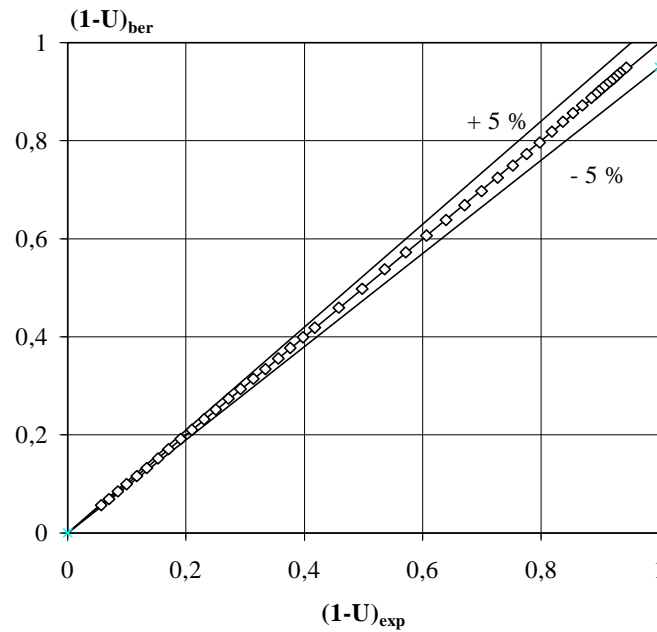


Abb. 9.5: Paritätsdiagramm für die Modellierung der Umsatzkurve bei der Zersetzung von Ammoniumcarbamat

9.3 Simulation der thermischen Zersetzung von Ammoniumcarbamat

Wie eingangs bereits erörtert, können formalkinetische Ansätze zur Beschreibung reaktionstechnischer Fragestellungen erfolgreich eingesetzt werden [25]. Im vorliegenden Abschnitt sollen die in Abschnitt 9.2 ermittelten formalkinetischen Daten hinsichtlich ihrer Validität überprüft werden. Dazu werden mit Hilfe einer kommerziell erhältlichen Software* Berechnungen bezüglich der Zersetzungsgeschwindigkeit von Ammoniumcarbamat durchgeführt.

In einem ersten Schritt wird die Zersetzung von Ammoniumcarbamat unter isothermen Bedingungen in einem abgeschlossenen System betrachtet. Mit diesen Berechnungen sollen die Versuche mit dem Ammoniak-Generator unter zyklischer Gasentnahme simuliert werden. Dabei wird das Ammoniumcarbamat bis zum Erreichen eines definierten Entnahmedrucks im abgeschlossenen Konverter zersetzt und anschließend das NH_3 -haltige Gasgemisch auf Atmosphärendruck entspannt (vgl. Abschnitt 8.3.1). Von Interesse ist dabei die benötigte Zeit (Relaxationszeit $t_{R,80\%}$), bis sich der jeweilige Entnahmedruck erneut eingestellt hat. Bei den Berechnungen wird der NH_3 -Partialdruck als Bezugsgröße verwendet. In **Abbildung 9.6** sind

* Software Chemical Kinetics Simulator, Version 1.0; IBM (1995)

die berechneten Druck-Zeit-Verläufe, unter Verwendung der ermittelten formalkinetischen Parameter aus isothermen und dynamischen Messungen, bei einer Temperatur von 95 °C dargestellt.

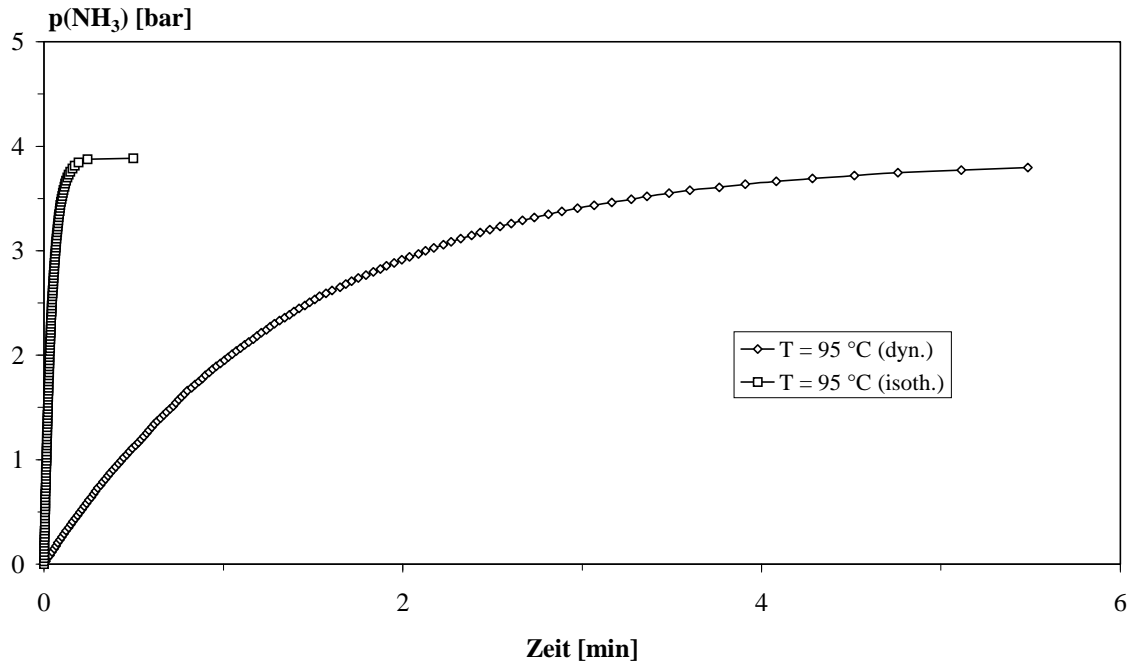


Abb. 9.6: Berechnete Druck-Zeit-Verläufe unter Verwendung der ermittelten formalkinetischen Parameter aus isothermen und dynamischen Messungen bei einer Temperatur von 95 °C

Bei Verwendung der Daten aus den isothermen Messungen wird der Systemdruck bereits nach rund 20 Sekunden erreicht. Legt man hingegen die formalkinetischen Parameter aus den Experimenten mit nicht-isothermer (dynamischer) Reaktionsführung zugrunde, so stellt sich der NH₃-Gleichgewichtsdruck erst nach ca. 5½ Minuten ein. Der NH₃-Partialdruck beträgt nach beiden Berechnungen 3,9 bar.

Ein Vergleich zwischen berechneten und experimentell ermittelten zeitlichen Verläufen des Drucks zeigt eine gute Übereinstimmung, sofern die aus dynamischen Messungen gewonnenen kinetischen Parameter eingesetzt werden (vgl. Abb. 8.4). Die aus dem isothermen Verfahren ermittelten Parameter ergeben eine unrealistisch kurze Zeit von lediglich 20 Sekunden, welche mit den tatsächlichen experimentellen Beobachtungen am Ammoniak-Generator nicht zu vereinbaren ist.

Für die nachfolgenden Berechnungen werden deshalb ausschließlich die aus dynamischen Messungen erhaltenen Daten verwendet. **Abbildung 9.7** zeigt die berechneten Druck-Zeit-

Verläufe bei Temperaturen von 85, 90, 95 sowie 100 °C. Diese Temperaturen wurden auch bei den Experimenten mit zyklischer Gasentnahme gewählt (vgl. Abschnitt 8.3.1).

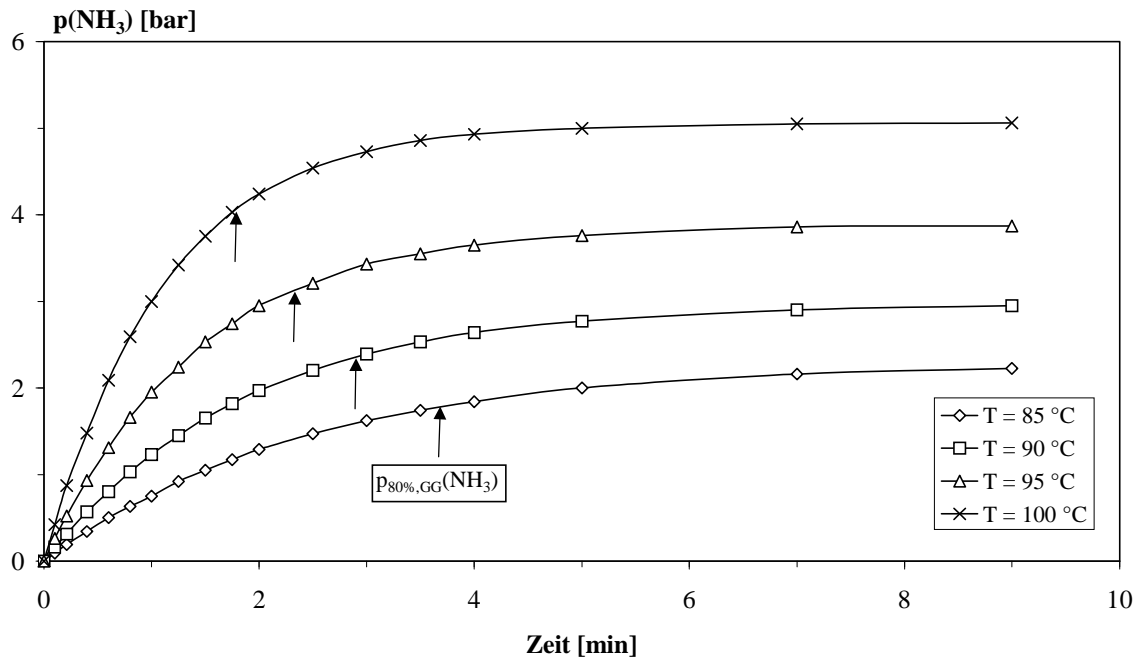


Abb. 9.7: Berechnete Druck-Zeit-Kurven unter Verwendung der formalkinetischen Parameter des dynamischen Verfahrens

Die mit einem Pfeil markierten Werte entsprechen 80 % des Systemdrucks, der bei den Versuchen unter zyklischer Gasentnahme als Entnahmedruck festgelegt wurde (vgl. Abschnitt 8.3.1). In **Tabelle 9.3** sind die berechneten Gleichgewichts- und Entnahmedrücke sowie die zugehörigen Zeiten bis zum Erreichen des Entnahmedrucks ($t_{R,80\%}$) zusammengefasst.

Tab. 9.3: Berechnete Gleichgewichtspartial- und Entnahmedrücke von NH_3 sowie die korrespondierenden Relaxationszeiten

Temperatur [°C]	85	90	95	100
$p_{GG}(\text{NH}_3)$ [bar]	2,23	2,95	3,88	5,06
$p_{80\%}(\text{NH}_3)$ [bar]	1,78	2,36	3,10	4,05
$t_{R,80\%}$ [min]	3,67	2,94	2,28	1,78

Im nächsten Schritt soll nun anhand der formalkinetischen Parameter die maximal mögliche NH_3 -Produktionsleistung berechnet werden. Diese kann bei einer gegebenen Temperatur nur dann erreicht werden, wenn das System möglichst weit vom Gleichgewicht entfernt arbeitet. Im Gegensatz zu den vorherigen Bedingungen wird deshalb bei geöffnetem Konverter, d.h.

bei Atmosphärendruck gearbeitet. Ein Druckaufbau wie im abgeschlossenen System ist somit nicht möglich. Mit diesen Randbedingungen sollen die in Abschnitt 8.4.5 durchgeführten Experimente simuliert werden, bei denen das Entnahmeventil während der gesamten Versuchsdauer geöffnet bleibt und das Produktgas dem Gleichgewicht ständig entzogen wird. Diese Randbedingungen sind auch in der obigen Simulation enthalten, nämlich zu Beginn der Reaktion, wenn noch kein Druckaufbau stattgefunden hat. Folglich arbeitet ein System, bei dem ein Druckaufbau ausgeschlossen ist, zu jedem Zeitpunkt unter den Bedingungen der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit. In **Abbildung 9.8** ist die Vorgehensweise bei deren Bestimmung nach der Methode der Anfangssteigung dargestellt /27/.

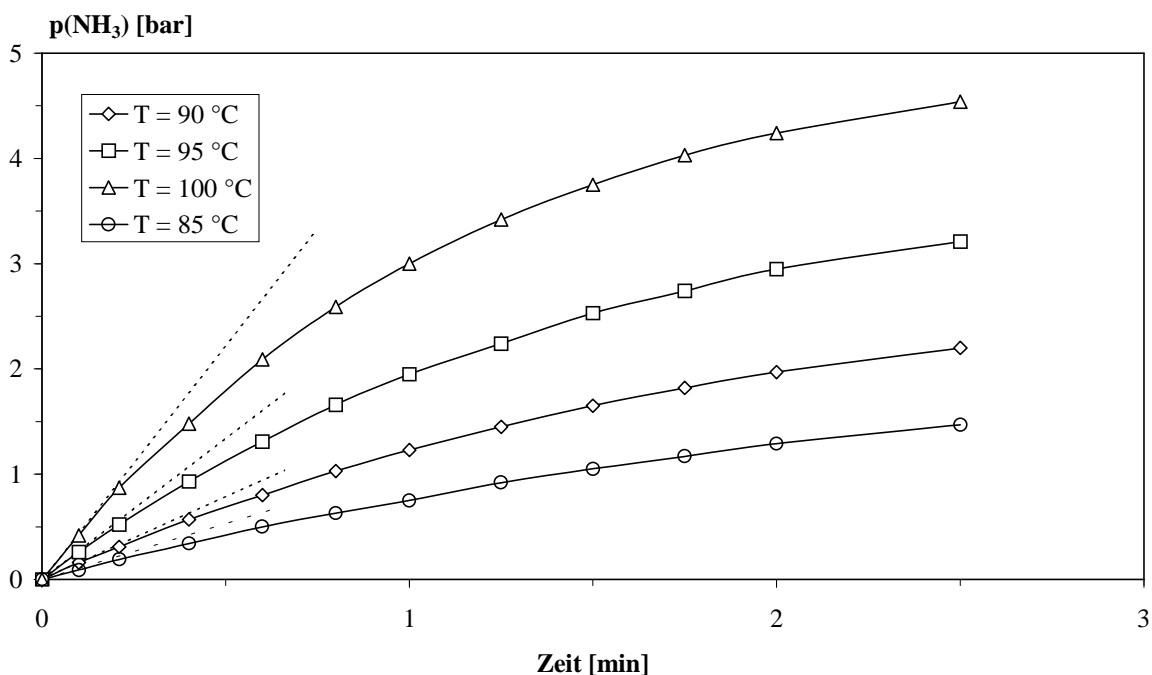


Abb. 9.8: Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit dp/dt über die jeweilige Tangentensteigung

Die jeweiligen Tangentensteigungen geben unmittelbar die Werte für dp_{NH_3}/dt an. Somit ist die zeitliche Druckänderung dp_{NH_3}/dt zu Beginn der Reaktion - unter Anwendung des idealen Gasgesetzes - ein direktes Maß für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit (dn_{NH_3}/dt). In **Tabelle 9.4** sind die berechneten Werte für die maximal freiwerdende Ammoniak-Menge pro Stunde bei Temperaturen von 85, 90, 95 und 100 °C zusammengefaßt.

Tab. 9.4: Berechnung der maximalen NH₃-Produktionsleistung

Temperatur [°C]	85	90	95	100
dp _{NH3} /dt [bar/min]	1,06	1,58	2,68	4,43
NH ₃ -Produktionsleistung [g/h]	9,1	13,4	22,4	36,5

9.4 Betrachtungen zur Wärmeübertragung vom Heizmedium auf Ammoniumcarbamat

Bei der Optimierung der Reaktionsführung spielt vor allem die Temperatur als Prozeßvariable eine entscheidende Rolle /25/. Deshalb soll nachfolgend die Wärmeübertragung vom Heizmedium auf die Ammoniumcarbamat-Schüttung eingehend charakterisiert werden. Wegen der permanenten Entnahme der Produktgase NH₃ und CO₂ kann die Zersetzung von Ammoniumcarbamat näherungsweise als irreversible Reaktion betrachtet werden. In diesem Fall wird die höchste Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch die höchste Reaktorleistung mit der technisch maximal realisierbaren Reaktortemperatur erreicht. In diesem Zusammenhang soll geklärt werden, ob bei einer vorgegebenen Temperatur des Heizmediums die Temperatur im Reaktorinneren ausreicht, um die erforderlichen Mengen an NH₃-Gas bereitzustellen.

Im praktischen Einsatz soll zur Beheizung des Ammoniak-Generators das Kühlwasser des Fahrzeugmotors als Heizmedium* genutzt werden. Die Beheizung erfolgt demnach durch indirekten Wärmetausch. Der Wärmetransport durch die Reaktorwand läßt sich, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, in drei Teilprozesse untergliedern /36/, nämlich

1. in den Wärmeübergang $\alpha_{KW,RW}$ vom Kühlwasser auf die Reaktorwand,
2. in die Wärmeleitung λ_{RW} in der Reaktorwand selbst und
3. in den Wärmeübergang $\alpha_{RW,S}$ von der Reaktorwand auf die Ammoniumcarbamatschüttung.

Die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{KW,RW}$ vom Kühlwasser (KW) auf die Reaktorwand (RW) erfolgt über die Nusselt-Zahl (vgl. Gl. 4.24). Da die Nusselt-Zahl eine

* Im folgenden werden die Begriffe „Heizmedium“ und „Kühlwasser“ synonym verwendet

Funktion der Reynolds- und Prandtl-Zahl ist, müssen zunächst die fluiddynamischen Verhältnisse des Heizmediums betrachtet werden.

Wie in Abschnitt 8.1 beschrieben, besteht der Konverter des Ammoniak-Generators aus einem Doppelrohrreaktor. Der Hohlraum zwischen innerem Rohr und Mantel bildet einen konzentrischen Ringspalt, der vom Heizmedium durchströmt wird. In **Abbildung 9.9** ist die Geometrie des Ringspalts wiedergegeben.

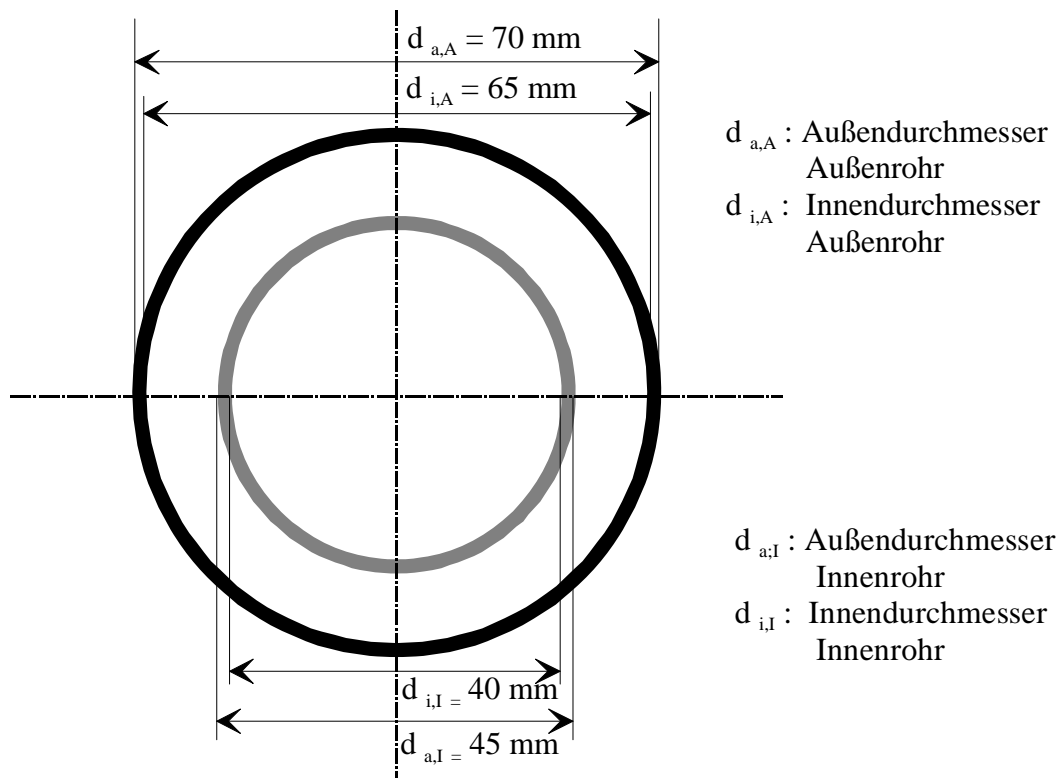


Abb. 9.9: Überblick über die Maße am Ringspalt

Zur Beschreibung der Strömungsverhältnisse wird die Reynolds-Zahl berechnet (Gl. 9.4), wobei $u_{\text{H}_2\text{O}}$ die Strömungsgeschwindigkeit und $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ die kinematische Viskosität des Wassers bedeuten.

$$\text{Re} = \frac{u_{\text{H}_2\text{O}} \cdot d_h}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Gl. 9.4})$$

Die charakteristische Abmessung zur Ermittlung dieser dimensionslosen Kenngröße ist hierbei der hydraulische Durchmesser d_h des Ringspalts. Dieser berechnet sich aus der Differenz zwischen dem Innendurchmesser des Außenrohres $d_{i,A}$ und dem Außendurchmesser des Innenrohres $d_{a,I}$ (Gl. 9.5):

$$d_h = d_{i,A} - d_{a,I} \quad (\text{Gl. 9.5})$$

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Umwälzthermostat hat einen maximalen Kühlwasserdurchsatz von 14 ℓ/min. Somit läßt sich die Strömungsgeschwindigkeit aus der Kontinuitätsgleichung (Gl. 9.6) ermitteln /67/.

$$u_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{F_{\text{RS}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Gl. 9.6})$$

mit

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \text{Kühlwassermenge pro Zeiteinheit} \quad [\text{kg/s}]$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \text{Dichte des Wassers} \quad [\text{kg/m}^3]$$

$$F_{\text{RS}} = \text{Fläche des Ringspalts} \quad [\text{m}^2]$$

Die maximale Kühlwassergeschwindigkeit beträgt somit 0,13 m/s. Die zur Berechnung der Reynolds-Zahl benötigten Werte für die kinematische Viskosität des Wassers ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$) sind der Literatur entnommen /68/.

Eine weitere wichtige dimensionslose Kenngröße zur nachfolgenden Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten vom Kühlwasser auf die Reaktorwand ist die Prandtl-Zahl (vgl. Gl. 4.26). Mit ihr wird die physikalische Beschaffenheit des Fluids erfaßt. Sie beschreibt das Verhältnis von Impulstransport durch Reibung und dem Wärmetransport durch Leitung. In **Abbildung 9.10** sind die Werte für die Reynolds- und die Prandtl-Zahl im Temperaturbereich von 25 bis 95 °C wiedergegeben. Die Werte für die Prandtl-Zahl sind ebenfalls der Literatur entnommen /68/.

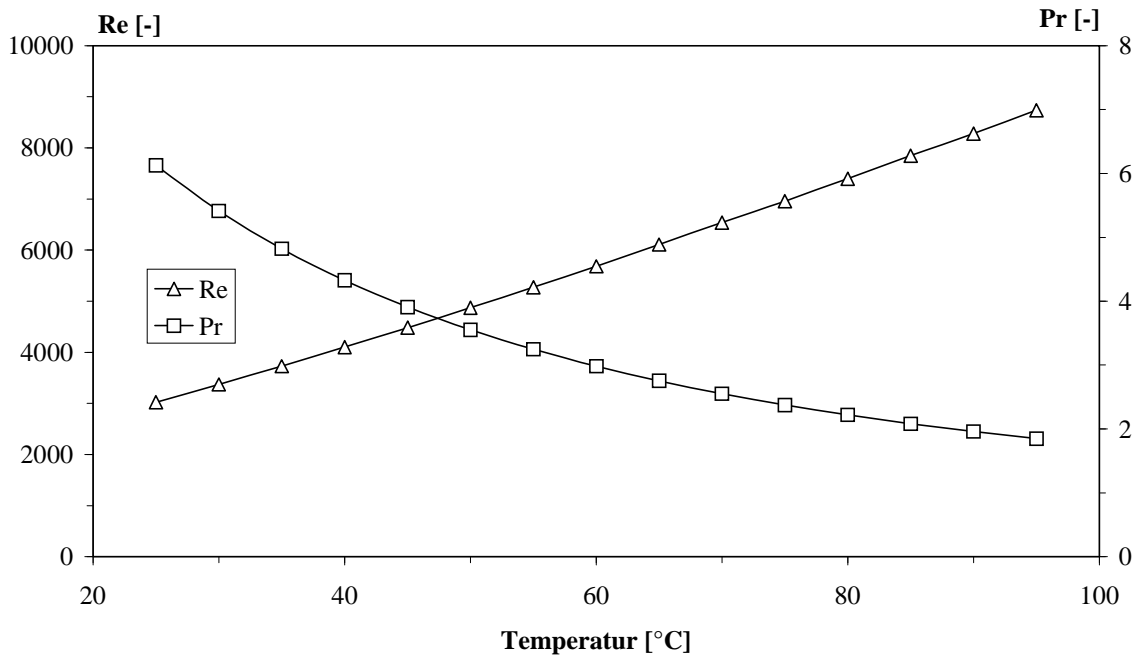


Abb. 9.10: Reynolds- und Prandtl-Zahl in Abhängigkeit von der Temperatur des Kühlwassers im konzentrischen Ringspalt

Von Interesse ist hierbei vor allem die Reynolds-Zahl. Diese nimmt im betrachteten Temperaturbereich aufgrund der abnehmenden kinematischen Viskosität des Wassers kontinuierlich zu und liegt im gesamten Bereich bei Werten zwischen $2300 < Re < 10^4$. Bei diesen Reynolds-Zahlen befindet man sich im Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung (vgl. Abschnitt 4.3).

Aufbauend auf diesen fluiddynamischen Betrachtungen können nachfolgend die Berechnungen zum Wärmetransport vom Heizmedium auf den Feststoff Ammoniumcarbammat durchgeführt werden.

9.4.1 Wärmeübergang vom Kühlwasser auf die Reaktorwand

Wie bereits in Abschnitt 4.3 beschrieben, läßt sich der Wärmeübergang von einem Fluid auf eine Wand bei erzwungener Strömung durch die folgende dimensionslose Beziehung beschreiben [25]:

$$Nu = f(Re, Pr) \quad (\text{Gl. 4.23})$$

Die Nusselt-Zahl stellt einen dimensionslosen Wärmeübergangskoeffizienten dar (vgl. Gl. 4.24).

Bei Strömungen im laminar-turbulenten Übergangsbereich ($2300 < Re < 10^4$) durch einen konzentrischen Ringspalt läßt sich die Nusselt-Zahl mit Hilfe von Gleichung 9.7 berechnen /68, 72/.

$$Nu = (1 - \gamma) \cdot Nu_{m,La} + \gamma \cdot Nu_{Tu} \quad (\text{Gl. 9.7})$$

mit

$Nu_{m,La}$ = Mittlere Nusselt-Zahl bei laminarer Strömung

Nu_{Tu} = Nusselt-Zahl bei turbulenter Strömung

und

$$\gamma = \frac{Re - 2300}{10^4 - 2300} \quad 0 \leq \gamma \leq 1 \quad (\text{Gl. 9.7a})$$

γ ist ein Koeffizient, der sowohl den laminaren als auch den turbulenten Stromungsanteil berücksichtigt, wobei $\gamma=0$ eine rein laminare und $\gamma=1$ eine rein turbulente Strömung beschreibt /69/. Am Anfang des Ringspalts bildet sich aufgrund der Reibung zwischen den Wänden und dem Fluid ein Geschwindigkeitsprofil und, bei gleichzeitiger Wärmeübertragung, ein Temperaturprofil aus. Die Nusselt-Zahl $Nu_{m,La}$ bei hydrodynamischem und thermischem Anlauf sowie einer laminaren Strömung wird mit Gleichung 9.8 berechnet /70/:

$$Nu_{m,La} = \left(Nu_{1,La}^3 + Nu_{2,La}^3 + Nu_{3,La}^3 \right)^{1/3} \quad (\text{Gl. 9.8})$$

mit

$$Nu_{1,La} = 3,66 + 1,2 \cdot \left(\frac{d_{i,A}}{d_{a,I}} \right)^{-0,8} \quad (\text{Gl. 9.8a})$$

$$Nu_{2,La} = 1,615 \cdot \left[1 + 0,14 \cdot \left(\frac{d_{i,A}}{d_{a,I}} \right)^{-0,5} \right] \cdot \left(2300 \cdot Pr \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{1/3} \quad (\text{Gl. 9.8b})$$

$$Nu_{3,La} = \left(\frac{2}{1 + 22 Pr} \right)^{1/6} \cdot \sqrt{2300 \cdot Pr \cdot \frac{d_h}{L}} \quad (\text{Gl. 9.8c})$$

Die Nusselt-Zahl Nu_{Tu} bei vollständig ausgebildeter turbulenter Strömung ($Re \geq 10^4$) läßt sich nach Gleichung 9.9 berechnen, wobei L die Länge des Konverters (0,205 m) ist /72/.

$$\text{Nu}_{\text{Tu}} = 0,86 \cdot \left(\frac{d_{i,A}}{d_{a,I}} \right)^{-0,16} \cdot \frac{(0,0308/8) \cdot 10^4 \cdot \text{Pr}}{1 + 12,7 \sqrt{0,0308/8} (\text{Pr}^{2/3} - 1)} \cdot \left(1 + \left(\frac{d_h}{L} \right)^{2/3} \right) \quad (\text{Gl. 9.9})$$

Gleichung 9.7 gilt unter der Randbedingung einer Wärmeübertragung am Innenrohr bei wärmegedämmtem Außenrohr /73/. Da der Ammoniak-Generator mit einer Isolierung versehen ist, treffen diese Bedingungen im vorliegenden Fall weitgehend zu. Der Gültigkeitsbereich von Gleichung 9.7 liegt bei /68/:

$$2300 < \text{Re} < 10^4$$

$$0,6 < \text{Pr} < 1000$$

$$0 < d_h/L < 1$$

Der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{\text{KW,RW}}$ läßt sich nun durch Umformen von Gleichung 4.24 in Gleichung 9.10 berechnen, wobei $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ die Wärmeleitfähigkeit des Wassers bedeutet.

$$\alpha_{\text{KW,RW}} = \frac{\text{Nu} \cdot \lambda_{\text{H}_2\text{O}}}{d_h} \quad (\text{Gl. 9.10})$$

Abbildung 9.11 zeigt die Nusselt-Zahl als Maß für den dimensionslosen Wärmeübergangskoeffizienten, aufgetragen über der Reynolds-Zahl.

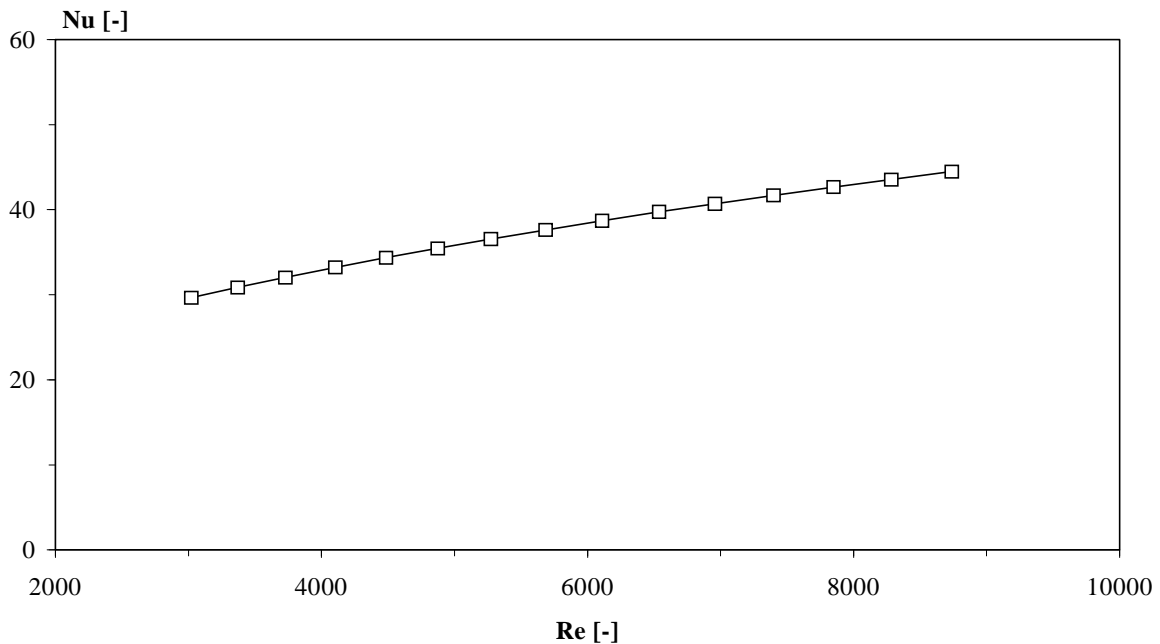


Abb. 9.11: Dimensionsloser Wärmeübergangskoeffizient (Nu) in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl bei der Strömung des Kühlwassers im konzentrischen Ringspalt

Die Abbildung weist aus, daß die Nusselt-Zahl und somit der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{KW,RW}$, mit steigender Reynolds-Zahl zunimmt.

In **Tabelle 9.5** sind die Ergebnisse der Berechnungen des Wärmeübergangskoeffizienten sowie die relevanten dimensionslosen Kenngrößen zusammengefaßt.

Tab. 9.5: Zusammenfassung der relevanten dimensionslosen Kenngrößen und der Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{KW,RW}$ im Temperaturbereich von 25 bis 95 °C

T [°C]	Pr [-]	Re [-]	Nu [-]	$\alpha_{KW,RW}$ [W/m ² K]
25	6,13	3024	29,7	900
30	5,41	3371	30,9	950
35	4,82	3729	32,0	999
40	4,33	4103	33,2	1047
45	3,90	4485	34,4	1094
50	3,55	4874	35,5	1141
55	3,25	5273	36,5	1186
60	2,98	5684	37,6	1231
65	2,75	6109	38,7	1275
70	2,55	6538	39,7	1318
75	2,38	6959	40,7	1357
80	2,22	7397	41,7	1396
85	2,08	7849	42,7	1436
90	1,96	8282	43,5	1470
95	1,85	8738	44,5	1506

9.4.2 Wärmeleitung in der Reaktorwand

Als weiterer Widerstand bezüglich des Wärmetransports wirkt die Wärmeleitfähigkeit des jeweiligen Behältermaterials. Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient λ_{RW} ist eine material-spezifische Größe. Weiterhin bestimmt die Wanddicke s die Stärke des Widerstands (vgl. Gl. 4.21). In **Tabelle 9.6** sind die Werte des verwendeten Reaktormaterials angegeben /68/.

Tab. 9.6: Spezifizierung des verwendeten Reaktormaterials

DIN-Bezeichnung	Werkstoff-Nr.	$\lambda_{RW(T=20\text{ °C})}$ [W/m·K]	$\lambda_{RW(T=100\text{ °C})}$ [W/m·K]	s [m]
H1	1.0345	55	55	$2,5 \cdot 10^{-3}$

9.4.3 Wärmeübergang von der Reaktorwand auf die Ammoniumcarbammat-Schüttung

Um den dritten Teilprozeß des Wärmedurchgangs zu charakterisieren, muß der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{RW,S}$ von der Reaktorwand auf die ruhende Schüttung, bestehend aus Ammoniumcarbammat, bestimmt werden. Dieser läßt sich wie folgt berechnen /74, 68/:

$$\alpha_{RW,S} = \phi \cdot \alpha_{RW,P} + \alpha_{rad} \quad (\text{Gl. 9.11})$$

mit

$$\alpha_{RW,S} = \text{Wärmeübergangskoeffizient Reaktorwand – Schüttung} \quad [\text{W/m}^2 \cdot \text{K}]$$

$$\phi = \text{Oberflächenbedeckungsgrad} \quad [-]$$

$$\alpha_{RW,P} = \text{Wärmeübergangskoeffizient Reaktorwand – Partikel} \quad [\text{W/m}^2 \cdot \text{K}]$$

$$\alpha_{rad} = \text{Wärmeübergang durch Strahlung} \quad [\text{W/m}^2 \cdot \text{K}]$$

Da im betrachteten Temperaturbereich der Beitrag durch Strahlung α_{rad} vernachlässigbar ist /71/, kann $\alpha_{RW,S}$ aus dem Produkt des Oberflächenbedeckungsgrads ϕ und dem Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{RW,P}$ von der Reaktorwand auf einen Partikel der Schüttung berechnet werden (Gl. 9.12):

$$\alpha_{RW,S} = \phi \cdot \frac{4 \cdot \lambda_g}{d} \left[\left(1 + \frac{2 \cdot (\Lambda + \delta)}{d} \right) \ln \left(1 + \frac{d}{2 \cdot (\Lambda + \delta)} \right) - 1 \right] \quad (\text{Gl. 9.12})$$

mit

$$\lambda_g = \text{Wärmeleitfähigkeit der Gase} \quad [\text{W/m} \cdot \text{K}]$$

$$\Lambda = \text{modifizierte freie Weglänge} \quad [\text{m}]$$

$$d = \text{Partikeldurchmesser} \quad [\text{m}]$$

$$\delta = \text{Oberflächenrauigkeit} \quad [\text{m}]$$

Die Größe Λ wird nach Gleichung 9.13 berechnet.

$$\Lambda = 2 \cdot \frac{2 - \gamma}{\gamma} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}{M}} \cdot \frac{\lambda_g}{p \cdot (2 \cdot c_{p,g} - R/M)} \quad (\text{Gl. 9.13})$$

Dabei bedeuten R die ideale Gaskonstante, p der Druck, M die Molmasse, λ_g die Wärmeleitfähigkeit und $c_{p,g}$ die spezifische Wärmekapazität des Gases. Bei den Berechnungen wird ein Druck von 10^5 Pa eingesetzt.

Die in Gleichung 9.13 auftretende Größe γ ist der sogenannte Akkomodationskoeffizient, der ein Maß für den Energieaustausch beim Wandstoß eines Moleküls darstellt. Nach *Martin* läßt sich die Temperaturabhängigkeit von γ nach Gleichung 9.14 abschätzen [71].

$$\lg\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) = 0,6 - \frac{\frac{1000\text{K}}{T} + 1}{2,8} \quad (\text{Gl. 9.14})$$

Mangels Literaturdaten für Ammoniumcarbamat wird in Anlehnung an andere Feststoffe eine Oberflächenrauigkeit von $\delta = 5 \mu\text{m}$ und ein Oberflächenbedeckungsgrad von $\phi = 0,5$ angenommen*.

Von besonderem Interesse für den Betrieb des Ammoniak-Generators ist die geometrische Form des festen Ammoniumcarbamats. Bei der Füllung des Vorratsbehälters besteht die Möglichkeit, den Feststoff als Pulver, in Form von Prills oder aber als Pellets einzubringen. Bei den Laborversuchen wird Ammoniumcarbamat in Form von Prills mit einem Partikeldurchmesser von rund 1 mm eingesetzt. Die Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{(RW,S)}$ vom Partikeldurchmesser der Ammoniumcarbamatschüttung ist in **Abbildung 9.12** dargestellt.

* Der Einfluß dieser Parameter auf die Werte des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{(RW,S)}$ ist in Anhang B angegeben.

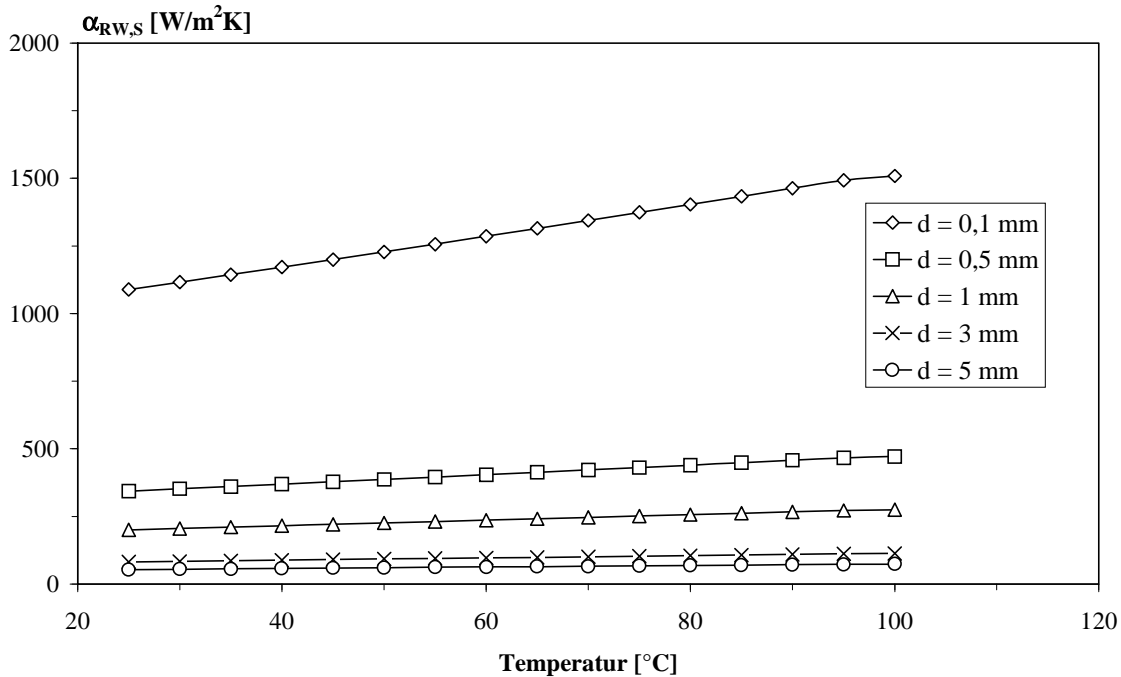


Abb. 9.12: Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{(RW,S)}$ von der Reaktorwand auf die Ammoniumcarbamat-Schüttung in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser

Der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{RW,S}$ steigt mit sinkendem Partikeldurchmesser an. So ist beim Einsatz von pulverförmigem Ammoniumcarbamat ($d = 0,1$ mm) der Wärmeübergangskoeffizient um ca. einen Faktor 20 größer als bei Verwendung von Partikeln mit einem Einzeldurchmesser von 5 mm.

9.4.4 Berechnung des Wärmedurchgangs

Bevor der Wärmedurchgangskoeffizient κ bestimmt wird, sollen zunächst die dazu benötigten Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{(KW,RW)}$ und $\alpha_{(RW,S)}$ verglichen werden (**Abbildung 9.13**). Für diese Gegenüberstellung wird bei der Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{(RW,S)}$ ein Partikeldurchmesser von $d = 1$ mm eingesetzt, da bei den Experimenten im Labor Ammoniumcarbamat mit einem vergleichbaren Korndurchmesser verwendet wird.

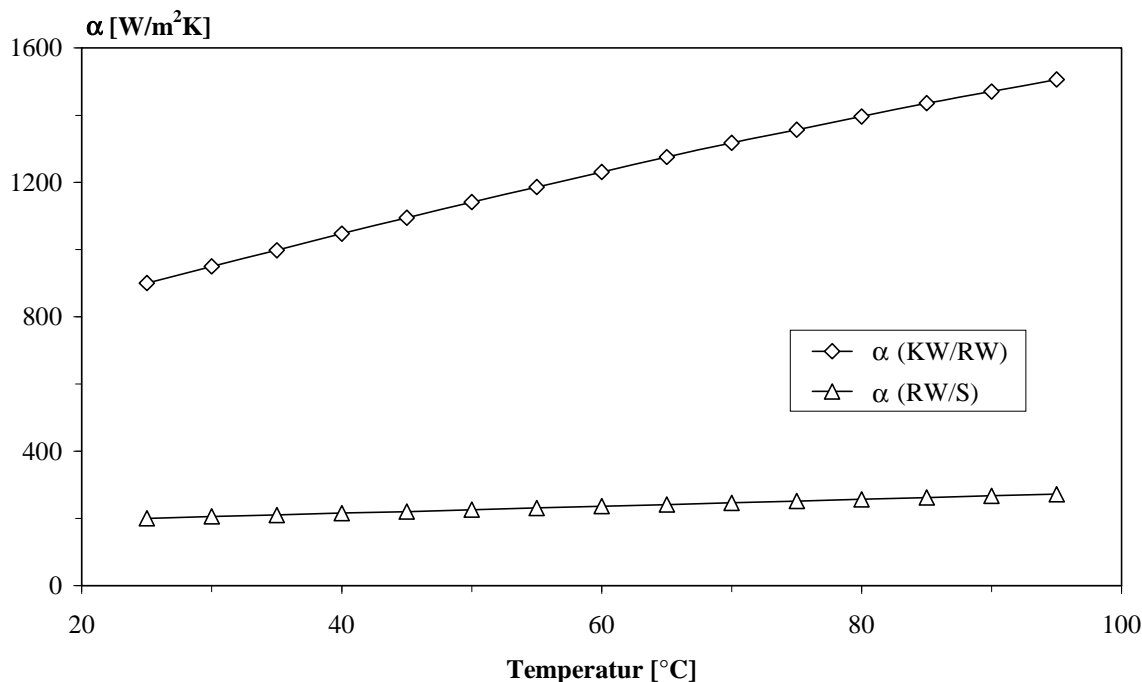


Abb. 9.13: Vergleich der Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{\text{KW,RW}}$ und $\alpha_{\text{RW,S}}$ in Abhängigkeit von der Kühlwassertemperatur

Der Vergleich zeigt, daß der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{\text{(KW,RW)}}$ bereits bei einer Temperatur von 25 °C etwa um das Fünffache über dem Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{\text{(RW,S)}}$ liegt. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Werte für $\alpha_{\text{(KW,RW)}}$ zu, während $\alpha_{\text{(RW,S)}}$ in vergleichsweise geringerem Maße von der Temperatur abhängig ist.

Unter Einbeziehung der Wärmeleitung λ_{RW} und der Wandstärke s (vgl. Tabelle 9.4) kann der Gesamtwiderstand für die Wärmeübertragung vom Heizmedium auf die Ammoniumcarbamat-Schüttung nach Gleichung 9.15 berechnet werden.

$$\kappa = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{KW,RW}}} + \frac{s}{\lambda_{\text{RW}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{RW,S}}}} \quad (\text{Gl. 9.15})$$

In **Tabelle 9.7** sind die ermittelten Werte für den Wärmeübergang vom Heizmedium auf die Reaktorwand $\alpha_{\text{KW,RW}}$, von der Reaktorwand auf die ruhende Ammoniumcarbamat-Schüttung $\alpha_{\text{RW,S}}$ und für den Wärmedurchgangskoeffizienten κ zusammengefaßt.

Tab. 9.7: Zusammenfassung der Wärmeübergangs- und Wärmedurchgangskoeffizienten im Temperaturbereich von 30 bis 95 °C

T [°C]	30	35	40	45	50	55	60
$\alpha_{KW,RW}$ [W/m ² ·K]	950	999	1047	1094	1141	1186	1231
$\alpha_{RW,S}$ [W/m ² ·K]	205	210	215	221	226	231	236
κ [W/m ² ·K]	168	172	177	182	187	191	196
T [°C]	65	70	75	80	85	90	95
$\alpha_{KW,RW}$ [W/m ² ·K]	1275	1318	1357	1396	1436	1470	1506
$\alpha_{RW,S}$ [W/m ² ·K]	241	246	251	257	262	267	272
κ [W/m ² ·K]	201	206	210	215	219	224	228

In **Abbildung 9.14** ist der Wärmedurchgangskoeffizient als Funktion der Temperatur aufgetragen.

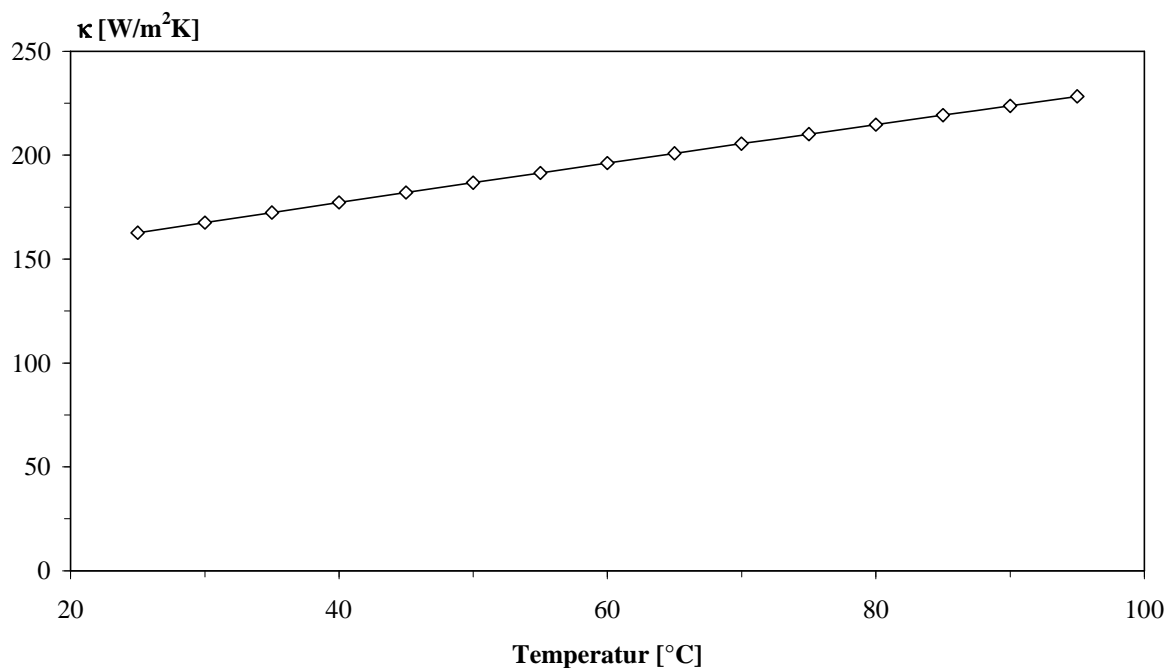


Abb. 9.14: Wärmedurchgangskoeffizient vom Heizmedium auf die Ammoniumcarbammat-Schüttung als Funktion der Kühlwassertemperatur

Abbildung 9.14 ist zu entnehmen, daß der Wärmedurchgangskoeffizient nahezu linear mit der Temperatur zunimmt.

9.4.5 Ermittlung der Wärmeleistung

In diesem Abschnitt soll die Wärmeleistung ermittelt werden, die zur Zersetzung von Ammoniumcarbamat aufgebracht werden muß, um ausreichende Mengen an Ammoniak zur Reduktion der Stickstoffoxide bereitzustellen. Als Grundlage dienen hierbei wiederum die Stickstoffoxid-Emissionen an den ausgewählten Betriebspunkten des MVEG-Testzyklus (vgl. Abschnitt 8.5). Aus der je Zeiteinheit benötigten Reduktionsmittelmenge \dot{m}_B und der Reaktionsenthalpie von Ammoniumcarbamat ($\Delta H_R = 148 \text{ kJ/mol} \approx 1900 \text{ J/g}$, vgl. Abschnitt 9.3) läßt sich die zur Bereitstellung benötigte Wärmeleistung \dot{Q} berechnen (Gl. 9.16).

$$\dot{Q} = \frac{\Delta H_R \cdot \dot{m}_B}{3600} \quad (\text{Gl. 9.16})$$

mit

$$\dot{Q} = \text{Wärmeleistung} \quad [\text{W}]$$

$$\Delta H_R = \text{Reaktionsenthalpie von Ammoniumcarbamat} \quad [\text{J/g}]$$

$$\dot{m}_B = \text{Benötigte Ammoniumcarbamatmenge pro Stunde am Betriebs-} \quad [\text{g/h}]$$

punkt B

In **Tabelle 9.8** sind die zur Senkung der NO_x -Emissionen benötigten Mengen des Reduktionsmittels und die dafür notwendigen Wärmeleistungen an den einzelnen Betriebspunkten zusammengefaßt.

Tab 9.8: Wärmeleistung zur Bereitstellung der benötigten Reduktionsmittelmengen

Betriebspunkt	1	2	3	4	5	6	7	8
\dot{m}_B [g/h]	15,2	11,2	26,0	7,6	17,5	12,5	36,0	42,0
Wärmeleistung [W]	8,0	5,9	13,7	4,0	9,2	6,6	19,0	22,1

Von Interesse ist nunmehr, ob an diesen Betriebspunkten, bei vorgegebener Temperatur des Heizmediums und der jeweils benötigten Wärmeleistung, die Temperatur im Reaktorinneren ausreicht, um genügende Mengen an NH_3 -Gas bereitzustellen. Durch Umstellen von Gleichung 4.22 läßt sich aus der Wärmeleistung \dot{Q} , dem Wärmedurchgangskoeffizienten κ , der Austauschfläche A und einer gegebenen Kühlwassertemperatur T_{KW} die tatsächliche Temperatur T_R im Reaktorinneren an der Schüttung nach Gleichung 9.17 berechnen.

$$T_R = T_{KW} - \frac{\dot{Q}}{\kappa \cdot A} \quad (\text{Gl. 9.17})$$

mit

$$A = 2 \cdot \pi \cdot r_m \cdot L \quad \text{und} \quad r_m = \frac{r_{a,l} - r_{i,l}}{\ln \frac{r_{a,l}}{r_{i,l}}} \quad (\text{Gl. 9.17a})$$

In Gleichung 9.17a ist r_m der mittlere Durchmesser im Kreisrohr und L die Reaktorlänge ($L = 0,205$ m). Zur Berechnung der tatsächlichen Reaktionstemperatur an der Schüttung wird exemplarisch der Betriebspunkt 8 des Zyklus ausgewählt. An diesem Betriebspunkt tritt die höchste NO_x -Emission pro Zeiteinheit auf, was bedeutet, daß hier die höchste Reduktionsmittelmenge pro Zeiteinheit und somit die maximale Wärmeleistung aufgebracht werden muß. Zur Senkung der NO_x -Emission unter den Grenzwert der EURO IV-Norm, bei einer Fahrgeschwindigkeit von 120 km/h, werden ca. 18,3 g Ammoniak pro Stunde verbraucht, was einer Menge an Ammoniumcarbamat von rund 42 g/h entspricht. Die hierfür benötigte Wärmeleistung beträgt 22,1 W. In **Tabelle 9.9** sind die Temperaturen an der Schüttung für Kühlwassertemperaturen zwischen 65 bis 95 °C zusammengefaßt.

Tab. 9.9: Reaktionstemperatur an der Schüttung bei vorgegebener Kühlwassertemperatur

T_{KW} [°C]	65	70	75	80	85	90	95
κ [W/m ² ·K]	201	206	210	215	219	224	228
T_R [°C]	61,0	66,1	71,1	76,2	81,3	86,4	91,4
ΔT [°C]	4,0	3,9	3,9	3,8	3,7	3,6	3,6

Die Ergebnisse zeigen, daß mit zunehmender Temperatur des Heizmediums T_{KW} die Temperaturdifferenz ΔT zur Reaktortemperatur T_R abnimmt.

In der nachfolgenden Diskussion soll geprüft werden, ob die Temperaturen im Inneren des Reaktors zur Bereitstellung der erforderlichen Mengen an Ammoniak zur Reduktion der Stickstoffoxide ausreichen.

9.5 Diskussion der Ergebnisse

Bei der Interpretation der formalkinetischen Parameter müssen zunächst die beiden eingesetzten Verfahren zur Ermittlung der Daten hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile betrachtet werden. Die isotherme Versuchsführung bietet den Vorteil, daß die Proben-temperatur präziser festgelegt werden kann als im nicht-isothermen Fall. Es stellt sich bezüglich der Temperatur ein stationärer Zustand ein. Weiterhin sind Änderungen im Verlauf der Umsatzkurven relativ leicht zu erkennen, hervorgerufen beispielsweise durch eine Änderung des Reaktionsmechanismus. Nachteilig wirken sich dagegen die langen Meßzeiten bis zu 12 Stunden (vgl. Abb. 9.2) und die Vielzahl der erforderlichen Einzelmessungen aus. Auch der von Messung zu Messung notwendige Probenwechsel kann möglicherweise Auswirkungen auf die Eigenschaften der Proben haben. Das größte Problem ist jedoch der Zeitraum, der bis zum Erreichen der isothermen Phase der Messung verstreicht. Während dieser Zeit sind die Reaktionsbedingungen nicht hinreichend definiert, so daß eine quantitative Auswertung erschwert wird. Dies gilt besonders für den Übergang von der Aufheizphase in das isotherme Temperatursegment. Darüber hinaus sind im Fall des Ammoniumcarbamat nur Messungen bis ca. 50 °C möglich, da während der Aufheizperiode zu höheren Temperaturen bereits der überwiegende Teil der Probe abreagiert und somit die Menge der verbleibenden Substanz nicht mehr ausreicht, um ein verwertbares Meßsignal aufzuzeichnen.

Der Vorteil der nicht-isothermen Methode besteht vor allem darin, daß ein Probenwechsel nicht erforderlich ist, da alle kinetischen Informationen im Meßsignal einer einzigen Messung enthalten sind. Daraus resultiert eine enorme Zeitersparnis im Vergleich zu den notwendigen Meßreihen bei isothermer Versuchsführung. Des weiteren kann es bei grundlagenorientierten Untersuchungen für technologische Prozesse von Vorteil sein, die nicht-isotherme Methode zu wählen, da oftmals eine bessere Übereinstimmung mit den Gegebenheiten technischer Anlagen erzielt wird /32/. So werden isotherme Verhältnisse bei der thermischen Freisetzung von NH_3 aus Ammoniumcarbamat über den Kühlwasserkreislauf im Kraftfahrzeug kaum anzutreffen sein. Ein wesentlicher Mangel besteht allerdings darin, daß eine eventuelle Änderung des Reaktionsmechanismus im untersuchten Temperaturintervall anhand des Meßsignals nur schwer oder gar nicht zu erkennen ist.

Ein Vergleich der experimentell ermittelten Daten der thermischen Zersetzung von Ammoniumcarbamat aus isothermen und nicht-isothermen Messungen zeigt eine durchaus akzeptable Übereinstimmung sowohl bei der Ermittlung der Reaktionsordnung als auch der

Aktivierungsenergie. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Thermolyse von Ammoniumcarbamat unter den hier gewählten Bedingungen einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt. Jedoch liegt der aus der nicht-isothermen Methode ermittelte Wert für den präexponentiellen Faktor k_{∞} ($1,0 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) um eine Größenordnung unter dem aus isothermen Messungen erzielten Ergebnis ($2,258 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$). Es ist jedoch zu beachten, daß die Ermittlung formalkinetischer Parameter eng an die jeweils herrschenden experimentellen Bedingungen gekoppelt ist. So können beispielsweise durch eine Variation der Aufheizgeschwindigkeit oder der Breite des gewählten Temperaturintervalls abweichende Ergebnisse erhalten werden. Dies könnte ein Grund für die Abweichungen der Ergebnisse aus isothermen Messungen sein, da hier nur Untersuchungen in einem Temperaturbereich von ca. 25 bis 50 °C möglich sind.

Eine Prüfung hinsichtlich der Validität der erhaltenen formalkinetischen Parameter zeigt, daß einzig die aus dynamischen Messungen erzielten Werte eine befriedigende Simulation der Gegebenheiten im Ammoniak-Generator erlauben. So lassen sich sowohl der zeitliche Druckverlauf bei der zyklischen Gasentnahme (Abschnitt 8.3.1) als auch die maximal mögliche Produktionsleistung für NH_3 (Abschnitt 8.4.5) mit einer akzeptablen Genauigkeit simulieren.

Ein Vergleich der Relaxationszeiten $t_{R,80\%}$ zeigt, daß die berechneten Werte kürzer sind als die tatsächlich im Experiment benötigte Zeit, bis sich nach einer Gasentnahme der jeweilige Systemdruck einstellt. So wird beispielsweise bei einer Temperatur von 100 °C eine Relaxationszeit von ca. 2 Minuten errechnet, im Experiment werden hierfür rund 6 Minuten benötigt. Auch bei der Berechnung der maximal möglichen NH_3 -Produktionsleistung werden höhere Werte erhalten als bei den entsprechenden Laborversuchen (Abschnitt 8.4.5).

Zur Erklärung dieser Befunde sind mehrere Ansätze denkbar. So werden bei der Simulation ideal isotherme Bedingungen angenommen. In den Experimenten unter zyklischer Gasentnahme wird jedoch beobachtet, daß bei der Expansion des Gasgemischs die Temperatur im Reaktor deutlich absinkt, je nach Entnahmedruck um bis zu 5 °C (vgl. Abb. 8.3 bis 8.6). Weiterhin wird bei der Ermittlung der kinetischen Daten aus thermogravimetrischen Untersuchungen aufgrund der geringen Einwaage (< 50 mg) eine homogene Verteilung der Temperatur innerhalb der Probe angenommen, was bei einer Feststoffmenge bis zu rund 100 g im Ammoniak-Generator fragwürdig erscheint. Vielmehr ist hier mit einem Temperaturgradienten innerhalb der Feststoff-Schüttung zu rechnen. Aus den genannten Gründen ist davon auszugehen, daß sowohl bei der zyklischen als auch bei der permanenten Gasentnahme die tatsächliche Reaktionstemperatur geringer ausfällt als die bei der Simulation vorgegebene Temperatur. Folglich ist die errechnete Reaktionsgeschwindigkeit größer, was

im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen zu verkürzten Relaxationszeiten bzw. zu höheren NH_3 -Produktionsleistungen führt.

Weiterhin werden im Rahmen dieser Arbeit die relevanten thermodynamischen Daten für Ammoniumcarbamat bestimmt (vgl. Abschnitt 9.1). Bei deren Ermittlung wird, ausgehend von der Gleichgewichtskonstanten, unter Verwendung eines nicht-kalorimetrischen Verfahrens nach *van 't Hoff*, die Reaktionsenthalpie ΔH_R bestimmt. Zu berücksichtigen ist allerdings, daß die Reaktionsenthalpie selbst temperaturabhängig ist. Bei der Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ wird deshalb nicht unbedingt eine Gerade erhalten (vgl. Abb. 9.1). Allerdings kann laut Schrifttum die Reaktionsenthalpie im betrachteten Temperaturintervall als hinreichend temperaturunabhängig angesehen werden, so daß eine Bestimmung von ΔH_R aus der Gleichgewichtskonstanten zulässig ist [26, 27].

Für die Reaktionsenthalpie von Ammoniumcarbamat werden Werte von 148 kJ/mol (1900 J/g) aus dem *van 't Hoff'schen* Verfahren und von ca. 126 kJ/mol (1600 J/g) anhand von DSC-Messungen erhalten (vgl. Abschnitt 7.2). Ein Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten und in Tabelle 9.1 zusammengefaßten thermodynamischen Ergebnisse mit den zitierten Literaturangaben zeigt, daß einzig die von *Joncich* publizierten Daten eine ähnliche Größenordnung aufweisen (vgl. Tabelle 5.1).

In Abschnitt 9.4 wird die Wärmeübertragung vom Heizmedium auf die Ammoniumcarbamat-Schüttung, bestehend aus den drei eingangs beschriebenen Teilprozessen, charakterisiert (vgl. Abschnitt 4.3).

Im ersten Teilprozeß, dem Wärmeübergang vom Kühlwasser auf die Reaktorwand, ist zu erkennen, daß dieser mit steigender Reynolds-Zahl zunimmt (vgl. Abb. 9.11). Deren Erhöhung kann prinzipiell auf drei Arten erreicht werden (vgl. Gl. 9.4):

- durch eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Kühlwassers $u_{\text{H}_2\text{O}}$,
- durch eine Vergrößerung des hydraulischen Durchmessers d_h des Ringspalts,
- durch eine Erhöhung der Kühlwassertemperatur, wodurch die Viskosität des Wassers ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$) abnimmt.

Geht man jedoch, wie im Praxisbetrieb üblich, von einem konstanten Kühlwasserdurchsatz aus ($G_{\text{H}_2\text{O}} = \text{konst.}$) und nimmt die Temperatur des Kühlwassers in den verschiedenen Betriebspunkten des Motors als gegeben an, so läßt sich der Wert der Reynolds-Zahl ausschließlich über den hydraulischen Durchmesser d_h beeinflussen (vgl. Gl. 9.4). Nimmt man weiterhin an, daß der Außendurchmesser des Innenrohrs $d_{a,I}$ aufgrund der Größe des

Konverters gegeben ist, so läßt sich der hydrodynamische Durchmesser einzig durch den Innendurchmesser des Außenrohres $d_{i,A}$ variieren (vgl. Gl. 9.5). Die Variation von $d_{i,A}$ (bei $d_{a,I} = \text{const.}$) ist allerdings mit zwei gegenläufigen Effekten verbunden. Verringert man $d_{i,A}$, so nimmt, bei konstantem Kühlwasserdurchsatz, die Strömungsgeschwindigkeit des Wasser zu, wodurch die Reynolds-Zahl erhöht wird. Gleichzeitig nimmt aber der hydrodynamische Durchmesser d_h ab, wodurch sich die Reynolds-Zahl verringert.

Bei der Konstruktion eines Ammoniak-Generators hat die Dimensionierung der Durchmesser von innerem bzw. äußerem Rohr nicht nur Auswirkungen auf den hydrodynamischen Durchmesser d_h , sondern auch auf das Durchmesser Verhältnis $d_{i,A}/d_{a,I}$. Dieses Durchmesser Verhältnis ist ebenfalls eine dimensionslose Kenngröße bei der Berechnung der Nusselt-Zahl bzw. des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{(KW,RW)}$ (vgl. Gl. 9.8.a und 9.8.b). Geometrisch ähnliche Ringspalte zeichnen sich durch ein gleiches Durchmesser Verhältnis $d_{i,A}/d_{a,I}$ aus [68]. Bei konstantem Außendurchmesser des Innenrohres ist das Durchmesser Verhältnis nunmehr eine Funktion des Innendurchmessers des Außenrohres $d_{i,A}$ und nimmt proportional mit diesem zu. In **Abbildung 9.15** sind die Reynolds- und die Nusselt-Zahl als Funktion von $d_{i,A}$ (bei $d_{a,I} = \text{const.}$) exemplarisch für eine Kühlwassertemperatur von 95 °C aufgetragen.

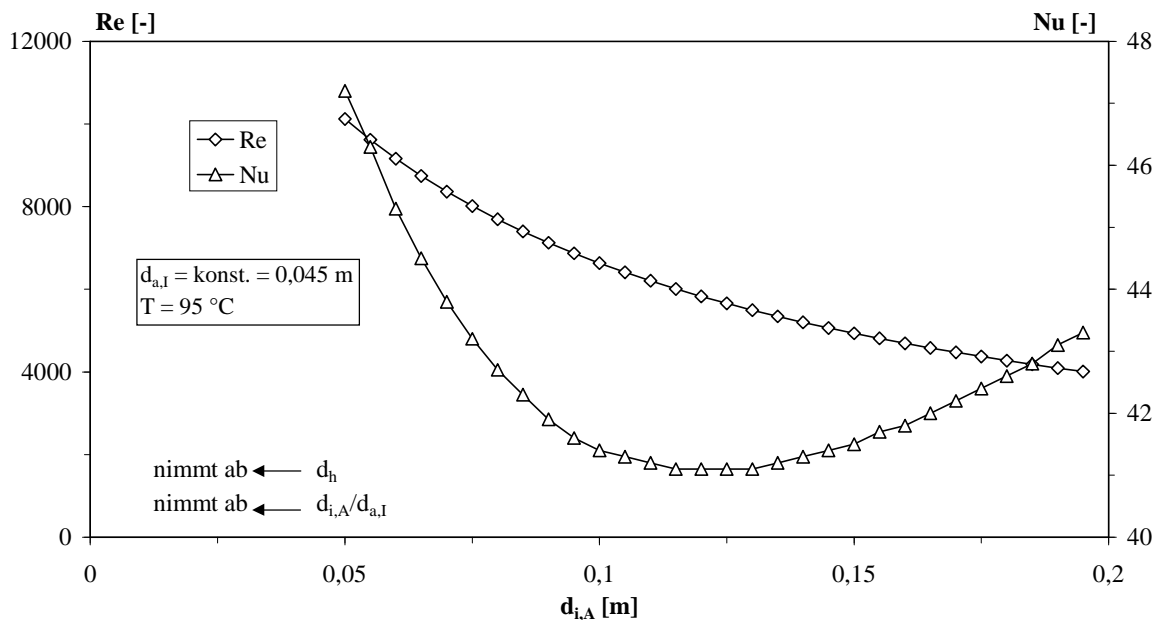


Abb. 9.15: Einfluß des Innendurchmessers des Außenrohres $d_{i,A}$ (bei $d_{a,I} = \text{const.}$) auf die Reynolds- bzw. Nusselt-Zahl bei einer Kühlwassertemperatur von 95 °C

Die Reynolds-Zahl nimmt mit zunehmendem Innendurchmesser des Außenrohres $d_{i,A}$, also mit zunehmendem hydrodynamischen Durchmesser, ab (Abb. 9.15). Dies bedeutet auch, daß

die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers den Wert der Reynolds-Zahl stärker beeinflusst als der unmittelbar in deren Berechnung eingehende hydrodynamische Durchmesser.

Die Nusselt-Zahl als Funktion von $d_{i,A}$ zeigt unter Anwendung von Gleichung 9.7 einen u-förmigen Verlauf. Weiterhin ist Abbildung 9.15 zu entnehmen, daß die höchsten Werte der Nusselt- und der Reynolds-Zahl bei einem kleinen Durchmesser Verhältnis bzw. bei einem geringen hydrodynamischen Durchmesser erhalten werden. Folglich ist ein schmaler Ringspalt bei der Konstruktion eines Ammoniak-Generators für einen möglichst hohen Wärmeübergangskoeffizienten vom Heizmedium auf die Reaktorwand von Vorteil.

Der bestimmende Parameter des zweiten Teilprozesses ist die Wärmeleitfähigkeit λ des eingesetzten Werkstoffs. Allerdings zeigen die Ergebnisse in Abschnitt 9.4.2, daß die Wärmeleitung durch die Wand für den Wärmedurchgang den geringsten Einzelwiderstand darstellt. Da sich die Werte der Wärmeleitfähigkeit für die in Frage kommenden Werkstoffe in einer vergleichbaren Größenordnung bewegen, dürfte das Hauptaugenmerk bei der Wahl eines geeigneten Materials auf dessen mechanischer und chemischer Beständigkeit sowie auf den Materialkosten liegen.

Die in Abschnitt 9.4.4 geschilderten Ergebnisse verdeutlichen, daß der Hauptwiderstand bei der gesamten Wärmeübertragung im dritten Teilprozeß, nämlich dem Wärmeübergang von der Reaktorwand auf die Schüttung, zu suchen ist. Im Vergleich der Wärmeübergangskoeffizienten liegt $\alpha_{(RW,S)}$, bei einem Partikeldurchmesser von $d = 1$ mm, im gesamten Bereich deutlich unterhalb von $\alpha_{(KW,RW)}$, wobei mit zunehmender Temperatur die Differenz immer größer wird (vgl. Abb. 9.13). Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Wärmeübergangs auf die Schüttung liegt in der Verkleinerung des Partikeldurchmessers. Bereits bei einer Partikelgröße von rund 0,1 mm liegen $\alpha_{(KW,RW)}$ und $\alpha_{(RW,S)}$ in der gleichen Größenordnung. Für den technischen Betrieb ist deshalb der Einsatz des Feststoffs in Form eines möglichst feinen Pulvers von erheblichem Vorteil. Von einer Befüllung mit Prills oder Pellets ist aus den genannten Gründen abzusehen.

Bei der Überprüfung hinsichtlich der Kapazität des Ammoniak-Generators wurde der Betriebspunkt 8 des MVEG-Testzyklus ausgewählt, da bei diesen Bedingungen die höchste NO_x -Emission pro Zeiteinheit auftritt, was bedeutet, daß hier auch die höchste Reduktionsmittelmenge pro Zeiteinheit bereitgestellt werden muß.

Dazu wurde anhand der am Betriebspunkt 8 benötigten Wärmeleistung von 22,1 W die Differenz zwischen der Kühlwassertemperatur und der tatsächlichen Reaktionstemperatur an der Ammoniumcarbammat-Schüttung berechnet. Diese Differenz nimmt mit steigender

Temperatur des Heizmediums ab. Die Ursache liegt in der Zunahme des Wärmedurchgangskoeffizienten κ im betrachteten Temperaturbereich (vgl. Abb. 9.14).

Die Ergebnisse zeigen, daß an diesem Betriebspunkt die Produktionsleistung des Ammoniak-Generators nicht mehr uneingeschränkt ausreicht, um die zur Entfernung der emittierten Stickstoffoxide benötigte Reduktionsmittelmenge bereitzustellen (vgl. Tab. 9.8). So werden bei einem Beladungsverhältnis von 0,1 entsprechend einer Ammoniumcarbamatmenge von 39 g (0,5 Mol) und einer Temperatur von 90 °C rund 9 g/h an Ammoniak erzeugt. Die Ergebnisse zeigen weiter, daß mit steigendem Beladungsverhältnis und zunehmender Temperatur die pro Zeiteinheit freiwerdende NH_3 -Menge zunimmt. Maximal werden hier bei einer Temperatur von 95 °C und einem Beladungsverhältnis von 0,2 ca 15 g/h des Reduktionsmittels erzeugt. Bei noch höheren Temperaturen ($T_R = 105$ °C) können etwa 22 g/h an NH_3 bereitgestellt werden (vgl. Abb. 8.13).

Allerdings gilt es festzuhalten, daß die Kapazität des Ammoniak-Generators bei den anderen Betriebspunkten des MVEG-Zyklus ausreicht, die anfallenden Stickstoffoxide zu reduzieren.

10 AUSBLICK

Die vorliegenden Laborergebnisse zeigen, daß das Prinzip des Ammoniak-Generators, betrieben mit Ammoniumcarbamat als NH_3 -Quelle, eine ernstzunehmende Alternative zur Reduktionsmittelerzeugung für die Emissionsminderung von Stickstoffoxiden nach dem SCR-Verfahren darstellt.

Bestätigt werden diese Ergebnisse durch erste praktische Erprobungen des Systems in einem Niederflur-Stadtbus der Leipziger Verkehrsbetriebe. Zur Emissionssenkung der Schadstoffkomponenten CO, HC, Partikeln und NO_x ist das Testfahrzeug mit einem Oxidationskatalysator, einem Rußpartikelfilter sowie einem DeNO_x-Katalysator ausgestattet. Am Oxidationskatalysator werden die Komponenten CO und HC zu CO_2 und H_2O sowie ein Teil des NO zu NO_2 umgesetzt. Die im Filtersystem nahezu vollständig zurückgehaltenen Rußpartikeln werden durch das zuvor gebildete NO_2 oxidiert. Die noch im Abgas enthaltenen Stickstoffoxide ($\text{NO} + \text{NO}_2$) werden anschließend an dem DeNO_x-Katalysator nach dem SCR-Verfahren reduziert. Das hierzu benötigte Reduktionsmittel wird dabei aus einem Prototyp des Ammoniak-Generators bereitgestellt /77/. Bislang konnten damit die NO_x -Emissionen um rund 75 % gesenkt werden /64/.

In einem derzeit anlaufenden BMBF-Forschungsprojekt soll dieses neuartige System zur Abgasnachbehandlung im Hinblick auf den Einsatz in Nutzfahrzeugen weiterentwickelt werden /48/. Gegenstand der künftigen Forschungsarbeiten ist die Realisierung und Erprobung eines kombinierten Systems zur Partikel- und NO_x -Emissionsminderung sowie zur Senkung des Kraftstoffverbrauchs. Um eine möglichst kompakte Bauweise zu ermöglichen, soll das Partikelfilter mit katalytisch aktiven Komponenten beschichtet werden, wodurch das Volumen des nachgeschalteten SCR-Katalysators verringert, im günstigsten Fall sogar eingespart werden könnte.

Ein weiteres Ziel dieses Projekts ist die Entwicklung einer Kaltstartvorrichtung. Da der über die Abwärme des Kühlwassers beheizte Ammoniak-Generator erst bei betriebswarmem Motor die erforderlichen Reduktionsmittelmengen bereitstellen kann, soll eine Vorrichtung entwickelt werden, die unmittelbar nach Inbetriebnahme des Fahrzeugs die benötigten NH_3 -Mengen liefert. Außerdem gilt es, den bislang bestehenden Prototyp des Ammoniak-Generators hinsichtlich einer maximalen Wärmeübertragung zu verbessern.

Bei positivem Verlauf der Forschungs- und Entwicklungsarbeit könnte mit dem Einsatz eines wirkungsvollen Systems zur Minderung der NO_x-Emissionen, noch vor Oktober 2005 (Inkrafttreten der EURO IV-Norm) zu rechnen sein.

ANHANG

A: Toxikologische Betrachtung der untersuchten Ammoniumsalze und Ammoniak

A1: Ammoniak

CAS-Nr.: 7664-41-7 RTECS: BO 0875000

Auszug aus dem Sicherheitsdatenblatt der Fa. Merck/Schuchardt
(Sicherheitsdatenblatt gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG, Stand 25.06.1997)

Mögliche Gefahren

Entzündlich; giftig beim Einatmen

Angaben zur Toxikologie

Akute Toxizität

LD₅₀(oral, Ratte): 350 mg/kg

Weitere toxikologische Hinweise

Nach Hautkontakt: Verätzungen

Nach Augenkontakt: Verätzungen

Nach Einatmen: Schleimhautreizungen, Husten und Atemnot. Die Inhalation kann Ödeme im Respirationstrakt bewirken.

Nach Resorption toxischer Mengen: Erregung, Krämpfe, Ataxie (Störungen der Bewegungskoordination)

Angaben zur Ökologie

Eine Umweltgefährdung kann bei unsachgemäßer Handhabung und Entsorgung nicht ausgeschlossen werden.

Vorschriften

Kennzeichnung nach EG-Richtlinien

Symbol:	T
Bezeichnung:	Giftig
R-Sätze:	10-23

S-Sätze: 7/9-16-38-45

Deutsche Vorschriften

Wassergefährdungsklasse: 2

Lagerklasse VCI: 2A

A2: Ammoniumcarbamat

CAS-Nr.: 1111-78-0 RTECS: eY 8575000

Auszug aus dem Sicherheitsdatenblatt der Fa. Merck/Schuchardt
(Sicherheitsdatenblatt gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG, Stand 06.12.1996)

Mögliche Gefahren

Gesundheitsschädlich beim Verschlucken

Angaben zur Toxikologie

Akute Toxizität

LD₅₀ (oral, Ratte): 1400 mg/kg

Weitere toxikologische Hinweise

Die uns vorliegenden Daten sind für eine gewerbetoxikologische Beurteilung nicht ausreichend. Eine Beschreibung von toxischen Symptomen liegt uns nicht vor.

Nicht hautreizend im Tierversuch.

Weitere Angaben

Weitere gefährliche Eigenschaften können nicht ausgeschlossen werden.

Das Produkt ist mit der bei Chemikalien üblichen Vorsicht zu handhaben.

Angaben zur Ökologie

Ökotoxische Wirkungen

Biologische Effekte: Toxisch für Wasserorganismen

Weitere Angaben zur Ökologie

Für Ammoniumionen gilt: Biologische Effekte: bei Fischen toxisch ab 0,3 mg/l

Fischnährtiere: toxisch ab 0,3 mg/l

Nicht in Gewässer, Abwasser oder Erdreich gelangen lassen.

Vorschriften

Kennzeichnung nach EG-Richtlinien

Symbol: Xn

Bezeichnung: Gesundheitsschädlich

R-Sätze:	22
S-Sätze:	---
<i>Deutsche Vorschriften</i>	
Wassergefährdungsklasse:	1 (schwach wassergefährdende Stoffe)

A3: Ammoniumhydrogencarbonat

CAS-Nr.: 1066-33-7 RTECS: BO 860000

Auszug aus dem Sicherheitsdatenblatt der Fa. Merck/Schuchardt
(Sicherheitsdatenblatt gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG, Stand 21.06.1994)

Mögliche Gefahren

Gesundheitsschädlich beim Verschlucken

Angaben zur Toxikologie

Akute Toxizität

LD₅₀ (oral, Ratte): 1576 mg/kg

Weitere toxikologische Hinweise

Nach Hautkontakt: Entfettende Wirkung an der Haut mit eventueller sekundärer Entzündung.

Nach Augenkontakt: Reizungen

Angaben zur Ökologie

Ökotoxische Wirkungen

Bakterientoxizität: *Ps. putida* EC₅₀: 2690 mg/l /16 h

Weitere Angaben zur Ökologie

Bakterizide Wirkung

Nicht in Gewässer, Abwasser oder Erdreich gelangen lassen.

Vorschriften

Kennzeichnung nach EG-Richtlinien

Symbol:	Xn
Bezeichnung:	Gesundheitsschädlich
R-Sätze:	22
S-Sätze:	---

Deutsche Vorschriften

Wassergefährdungsklasse: 1 (schwach wassergefährdende Stoffe)

A4: Ammoniumcarbonat

CAS-Nr.: 10361-29-2 RTECS: BP 1925000

Auszug aus dem Sicherheitsdatenblatt der Fa. Merck/Schuchardt
(Sicherheitsdatenblatt gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG, Stand 29.01.1997)

Mögliche Gefahren

Gesundheitsschädlich beim Verschlucken

Angaben zur Toxikologie*Akute Toxizität*

LD₅₀ (oral, Ratte): 1975 mg/kg

Weitere toxikologische Hinweise

Nach Einatmen von Staub: Leichte Reizungen der Atemwege

Nach Hautkontakt: Keine Reizung

Nach Augenkontakt: Leichte Reizerscheinungen

Nach Verschlucken: lokale Reizerscheinungen, Übelkeit, Erbrechen, Durchfall

Sonstige Hinweise

Nach Resorption großer Mengen: Blutdruckabfall, Kollaps, ZNS-Störungen, Krämpfe, Bewußtseinstörungen, Atemlähmung, Hämolyse

Weitere Angaben

Bei sachgerechter Handhabung sind keine toxischen Effekte zu erwarten.

Angaben zur Ökologie*Ökotoxische Wirkungen*

Biologische Effekte: Toxisch für Wasserorganismen

Weitere Angaben zur Ökologie

Für Ammoniumionen gilt: Biologische Effekte: Fische: toxisch ab 0,3 mg/l

Fischnährtiere: toxisch ab 0,3 mg/l

Bei sachgemäßer Handhabung sind keine ökologischen Probleme zu erwarten.

Vorschriften*Kennzeichnung nach EG-Richtlinien*

Symbol: Xn

Bezeichnung: Gesundheitsschädlich

R-Sätze: 22

S-Sätze: ---

Deutsche Vorschriften

Wassergefährdungsklasse: 1 (schwach wassergefährdende Stoffe)

A5: Ammoniumacetat

CAS-Nr.: 631-61-8 RTECS: AF 3675000

Auszug aus dem Sicherheitsdatenblatt der Fa. Merck/Schuchardt
(Sicherheitsdatenblatt gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG, Stand 09.07.1996)

Mögliche Gefahren

Daten zur Bewertung liegen uns nicht vor. Eine Zuordnung im Sinne der Richtlinie 67/584/EWG kann deshalb nicht erfolgen. Gefährliche Eigenschaften sind nicht auszuschließen. Das Produkt ist mit der bei Chemikalien üblichen Vorsicht zu handhaben.

Angaben zur Toxikologie

Akute Toxizität

Quantitative Daten zur Toxizität dieses Produkts liegen uns nicht vor.

Weitere Toxikologische Hinweise

Nach Verschlucken großer Mengen: Muskelbeschwerden, Erregung, Krämpfe, Kopfschmerzen, Tremor, Übelkeit, Psychosen

Angaben zur Ökologie

Ökotoxische Wirkungen

Quantitative Daten zur ökologischen Wirkung dieses Produkts liegen uns nicht vor.

Weitere Angaben zur Ökologie

Für Ammoniumionen gilt: Biologische Effekte: Fische: toxisch ab 0,3 mg/l

Fischnährtiere: toxisch ab 0,3 mg/l

Bei sachgemäßer Handhabung sind keine ökologischen Probleme zu erwarten.

Vorschriften

Kennzeichnung nach EG-Richtlinien

Symbol: ---

Bezeichnung: ---

R-Sätze: ---

S-Sätze: ---

Deutsche Vorschriften

Wassergefährdungsklasse: 1 (schwach wassergefährdende Stoffe)

B: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{RW,S}$ von der Oberflächenrauigkeit und dem Oberflächenbedeckungsgrad

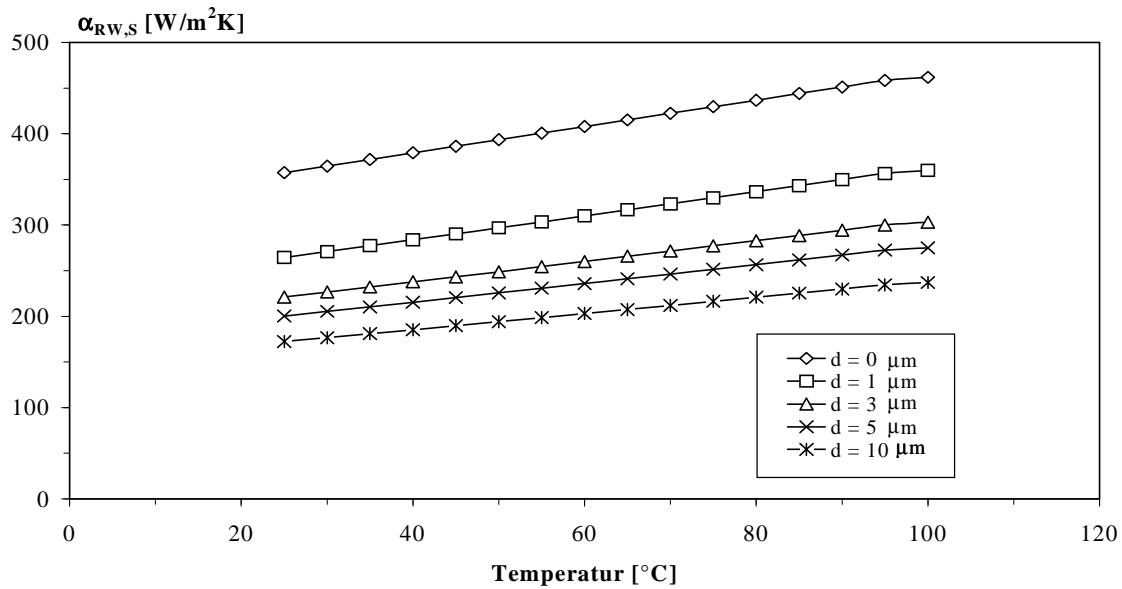


Abb. B.1: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{RW,S}$ von der Oberflächenrauigkeit

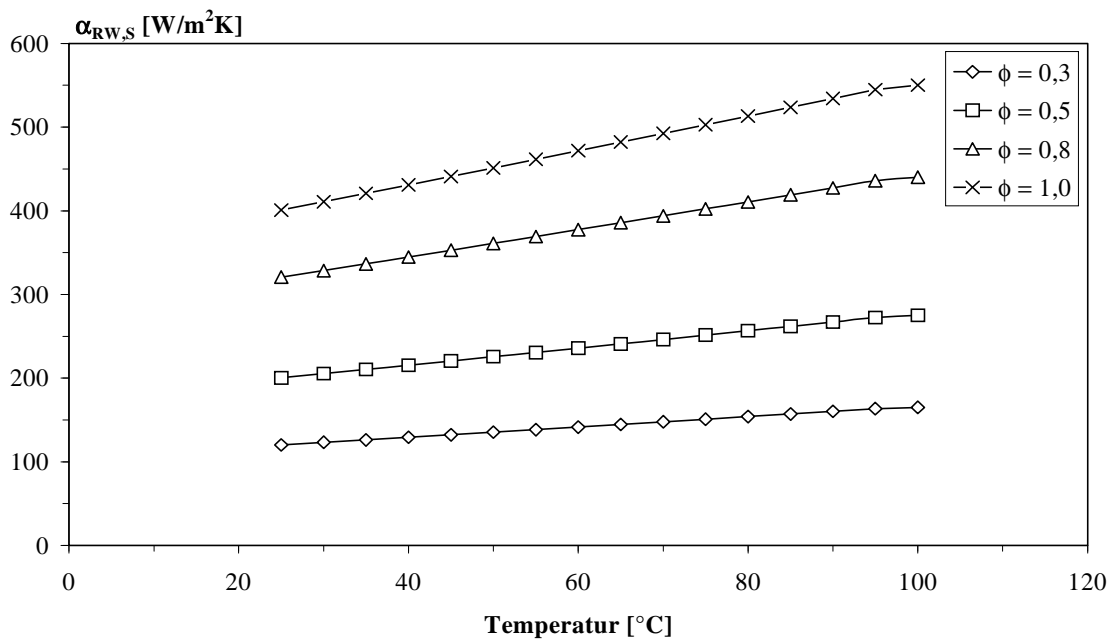


Abb. B.2: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{RW,S}$ vom Oberflächenbedeckungsgrad

C: Fehleranalyse

C1: Wiedergabe von Unsicherheiten

Eine zu messende Größe kann grundsätzlich nur mit endlicher Genauigkeit bestimmt werden. Die Ursachen hierfür sind in der Unvollkommenheit der Meßanordnung und der Unzulänglichkeit der menschlichen Beobachtung zu suchen. Die auftretenden Abweichungen lassen sich in zwei Gruppen unterteilen, nämlich in zufällige und systematische Fehler. Zufällige Fehler sind dadurch gekennzeichnet, daß positive und negative Abweichungen gleich wahrscheinlich sind. Sie treten beispielsweise durch Störungen am Meßgerät, hervorgerufen durch Erschütterungen, oder durch Ablesefehler des Beobachters auf. Zur Erhöhung der Genauigkeit des Meßwertes ist die Messung unter gleichen Versuchsbedingungen n-mal zu wiederholen. Aus den n Versuchen wird das arithmetische Mittel \bar{x} der Meßwerte x_i nach Gleichung C.1 ermittelt

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{Gl. C.1})$$

Der Fehler δx kann mit Hilfe der Standardabweichung beschrieben werden (Gl. C.2) /63/

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Gl. C.2})$$

Systematische Fehler lassen sich mit Hilfe der Statistik nicht beschreiben. Deshalb ist beispielsweise durch Kalibration des Meßgeräts sicherzustellen, daß die systematischen Abweichungen kleiner als die geforderte Präzision sind. In diesem Fall muß der Fehler δx abgeschätzt werden. Sofern ein Meßwert durch mehrere voneinander unabhängige Fehler δx_i beeinflußt wird, ist der Gesamtfehler δx wie folgt zu berechnen:

$$\delta x = \sqrt{\sum_{i=1}^{\ell} (\delta x_i)^2} \quad (\text{Gl. C.3})$$

Kann eine gesuchte Größe nicht direkt bestimmt werden, sondern ergibt sie sich als Funktion $f(x_1, \dots, x_m)$ mit den partiellen Ableitungen $\partial f / \partial x_i$, so gilt für die Unsicherheit von f:

$$\partial f = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \delta x_i \right)^2} \quad (\text{Gl. C.4})$$

C2: Lineare Regression

Die Bestimmung von Ausgleichsgeraden der allgemeinen Form $y = ax + b$ erfolgt mittels linearer Regression (Anpassung einer Geraden nach der Methode der kleinsten Quadrate).

$$S(a, b) = \sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2 \rightarrow \text{Min} \quad (\text{Gl. C.5})$$

Für n Wertepaare (x_i, y_i) muß die Summe der Abstandsquadrate $S(a, b)$ ihren kleinstmöglichen Wert annehmen. Die notwendige Bedingung für ein Minimum von $S(a, b)$ ist, daß die partiellen Ableitungen erster Ordnung nach a bzw. b den Wert Null annehmen. Die Steigung a der Ausgleichsgeraden wird dann mit Hilfe von Gleichung C.6 und der Achsenabschnitt b nach Gleichung C.7 berechnet.

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i - n \cdot \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \cdot \bar{x}^2} \quad (\text{Gl. C.6})$$

$$b = \bar{y} - a \cdot \bar{x} \quad (\text{Gl. C.7})$$

$$\text{mit } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{und} \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

Die berechneten Ausgleichsgeraden sind in den jeweiligen Abbildungen angegeben.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Daimler-Benz Umweltbericht; **(1993)** 29-31
- /2/ Wellburn, A. R.; Air Pollution and Climate Change; 2. Auflage, Longman; Scientific & Technical, Essex **(1994)**
- /3/ Armor, J. N.; Environmental Catalysis; Applied Catal. B1 **(1992)** 221-256
- /4/ EU-Abgasvorschrift 98/69/EG, vom 28.12.1998, Amtsblatt der EU
- /5/ Rubi, V., Fränkle, G.; Neue Mercedes-Benz Nutzfahrzeug-Dieselmotoren zur Erfüllung der ab 1992 geltenden verschärften Grenzwerte; Motortechnische Zeitschrift MTZ 52 **(1991)** 508-516
- /6/ Lauscher, W., Fleischer, F., Maier, L.; Möglichkeiten und Grenzen von NO_x-Minderungsmaßnahmen bei MAN-B&W-Viertakt-Großdieselmotoren; MTZ 54 **(1993)** 64-72
- /7/ CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0; Georg Thieme Verlag, Stuttgart **(1995)**
- /8/ Von der Heide, B.; Entstickung von Rauchgasen nach dem NO_x-OUT-Verfahren; Vortrag anlässlich der UTEC 89, Linz **(1989)**
- /9/ Kurze, S., Weisweiler, W.; Catalytic Cracking of n-Dodecane and Diesel Fuel to improve the Selective Catalytic Reduction of NO_x in Automotive Exhausts containing Excess Oxygene; Chem. Eng. Technol. 22, 10 **(1999)** 855-858.
- /10/ Engler, B. H., Leyrer, J., Lox, E. S., Ostgathe, K.; Catalytic Reduction of NO_x with Hydrocarbons under lean Exhaust Gas Conditions; SAE Technical Paper Series 930735 **(1993)** 535-563
- /11/ Wahl, T., Jacob, E., Weisweiler, W.; NO_x-Verminderung bei Dieselmotoren; Teil 1: Modellgasuntersuchungen mit stickstofffreien Reduktionsmitteln; MTZ 57 **(1996)** 506-514
- /12/ Hohenberg, G., Weisweiler, W.; Beurteilung der NO_x-Konversion mittels kontinuierlich arbeitender DeNO_x-Katalysatoren bzw. NO_x-Speicher-katalysatoren an einem Otto-DI-Motor und Feststellung der limitierten und nicht limitierten Emissionen; Vorhaben Nr. 664, FVV – Forschungsvereinigung Verbrennungskraft-

- maschinen e.V., Frankfurt. Informationstagung Motoren, 14. April 1999, Frankfurt, Heft R 501 (1999) 191-210
- /13/ Stäbler, K., Schönbacher, B., Bilger, H.; NO_x-Minderung durch Sekundärmaßnahmen; VGB Kraftwerkstechnik 68 (1988) 735-743
- /14/ Weisweiler, W., Maurer, B.; NO_x-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff; Vorhaben Nr. 605, FVV – Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V., Frankfurt. Informationstagung Motoren, 6. September 1995, Nürnberg, Heft R 484 (1995) 1-20
- /15/ Köser, H.; SCR-DeNO_x-Katalysatoren; Vulkan-Verlag, Essen (1992)
- /16/ Tuenter, G., van Leeuwen, W., Snepvangers, L.; Kinetics and Mechanism of the NO_x Reduction with NH₃ on V₂O₅-WO₃-TiO₂ Catalyst; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25 (1986) 633-636
- /17/ Janssen, F., van den Kerkhof, F., Bosch, H., Ross, J.; Mechanism of the Reaction of Nitric Oxide, Ammonia, and Oxygen over Vanadia Catalysts; J. Phys. Chem. 91 (1987) 5921-5927
- /18/ Ozkan, U., Yeping, C., Kumthekar, M.; Investigation of the Reaction Pathways in Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over V₂O₅ Catalysts: Isotopic Labeling Studies Using ¹⁸O₂, ¹⁵NH₃, ¹⁵NO, and ¹⁵N¹⁸O; J. Catal. 149 (1994) 390-403
- /19/ König, A., Held, W., Richter, T., Puppe, L.; Katalytische Stickoxidverminderung bei Dieselmotoren; VDI-Berichte 714 (1988) 309-325
- /20/ Maurer, B.; Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1997)
- /21/ Zürbig, J.; Das SINOx-System – Weiterentwicklung zur Serienreife; 3. Dresdner Motorenkolloquium 20./21. Mai 1999; Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden; Berichte und Informationen 112-117
- /22/ Koebel, M., Elsener, M., Eicher, H.; Mit Harnstoff gegen Stickoxide; Technische Rundschau 49 (1990) 74-78
- /23/ Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie; Band 12, Verlag Chemie, Weinheim (1976)
- /24/ Verbundvorhaben: „Stickoxidminimierung am Pkw-Dieselmotor bei optimalem Energieverbrauch“; (kurz:“GD-Kat“) Förderkennzeichen: 19 K 9728 0 des Bundesministeriums für Bildung und Forschung

- /25/ Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A.; Chemische Reaktionstechnik; Thieme Verlag, Stuttgart (1987)
- /26/ Wedler, G.; Lehrbuch der Physikalischen Chemie; Verlag Chemie, Weinheim (1987)
- /27/ Atkins, P. W.; Physikalische Chemie; Verlag Chemie, Weinheim (1990)
- /28/ Fevre, A., Murat, M.; Analyse Théoretique des Lois cinétiques couramment utilisées en Thermoanalyse pour l'Etude des Réactions solide-gas – part I; J. Thermal Analysis 7 (1975) 429-443
- /29/ Fevre, A., Murat, M.; Analyse Théoretique des Lois cinétiques couramment utilisées en Thermoanalyse pour l'Etude des Réactions solide-gas – part II; J. Thermal Analysis 7 (1975) 445-463
- /30/ Brown, M. E., Galwey, A. K.; The Distinguishability of Selected Kinetic Models for Isothermal solid-state Reactions; Thermochim. Acta 29 (1979) 129-146
- /31/ Sharp, J. H., Brindley, G. W., Narahari Achar, B. N.; Numerical Data for some commonly used solid-state Reaction Equations; J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 379-382
- /32/ Hemminger, W. F., Cammenga, H. K.; Methoden der thermischen Analyse; Springer Verlag, Berlin (1989)
- /33/ Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., Teepe, S., Weichmann, J.; Investigation of the Kinetics of Thermal Degredation of Commodity Plastics; Combust. Sci. and Tech. 116/117 (1996) 129-151
- /34/ Bronstein, I. N., Semendjajew, K. A.; Taschenbuch der Mathematik; Verlag Harri Deutsch, Frankfurt (1995)
- /35/ Zurmühl, R.; Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker; Springer Verlag, Berlin (1965)
- /36/ Fitzer, E., Fritz, W.; Technische Chemie, Springer-Verlag, Berlin (1989)
- /37/ Hollemann, A. F., Wiberg, E.; Lehrbuch der Anorganischen Chemie; Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1985)
- /38/ Beyer, H., Walter, W.; Lehrbuch der Organischen Chemie; S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1988)

-
- /39/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie; System-Nr. 23, NH_4^+ ; Verlag Chemie, Berlin (1936)
- /40/ Lange's Handbook of Chemistry; 12. Ausgabe, McGraw-Hill Book Company, New York (1979)
- /41/ Joncich, J., Solka, B. H., Bower, J. E.; The thermodynamic Properties of Ammonium Carbamate; J. Chem. Ed. 44 (10) (1967) 598-600
- /42/ Clark, K. G., Hetherington, H. C.; The Heat of Formation of Ammonium Carbamate from Ammonia and Carbon Dioxide; J. Am. Soc. 49 (1927) 1915
- /43/ Schier, B.; BASF AG Ludwigshafen; Ammoniak-Abteilung RCN/H, N 311; pers. Mitteilung
- /44/ Robert Bosch GmbH; Verfahren und Vorrichtungen zur selektiven katalytischen NO_x -Reduktion; Patentschrift DE 197 28 343 C1 (1999)
- /45/ Biltz, W., Rahlfs, E.; Höhere Ammoniakate von Halogeniden aus der Eisengruppe; Z. anorg. Ch. 148 (1925) 145-171
- /46/ Wolfram, H.; Dissertation, Universität Dresden (1913)
- /47/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie; System-Nr. 59, Fe Teil B; Verlag Chemie, Berlin (1932)
- /48/ Verbundvorhaben: „Entstickung von Dieselmotoren-Abgas durch Regelung der Reduktionsmittelzugabe“; (kurz: “EDAR“) Förderkennzeichen 19U 9922D des Bundesministeriums für Bildung und Forschung
- /49/ Biltz, W., Fetkenheuer, B.; Über Ammoniakverbindungen der Halogenide des zweiwertigen Nickels und Kobalts und ihre Beziehungen zueinander; Z. anorg. Ch. 89 (1914) 134-163
- /50/ Biltz, W.; Über das Vermögen kristallisierter Salze, Ammoniak zu binden; Z. anorg. Ch. 130 (1923) 93-138
- /51/ Biltz, W., Fetkenheuer, B.; Über Ammoniakverbindungen der Nickelhalogenide; Z. Anorg. Allgem. Chem. 83 (1913) 163-176
- /52/ George, T. D.; Wendtland, W. W.; The thermal Decomposition of Metal Complexes – II; J. Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963) 395-405
- /53/ Friker, H. H.; Dissertation, Universität Bonn (1953)

- /54/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie; System-Nr. 57, Ni Teil C; Verlag Chemie, Weinheim (1968)
- /55/ Ephraim, F.; Über die Natur der Nebenvalenzen – Thermischer Abbau von Ammoniakaten des Kupfers; Chem. Ber. 52 (1919) 940-957
- /56/ Bouzat, N.; Composés Cuproammoniques; Ann. Chim. Phys. (7) 29 (1903) 305-321
- /57/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie; System-Nr. 60, Cu Teil B; Verlag Chemie, Berlin (1958)
- /58/ Leybold-Heraeus GmbH; Betriebsanleitung BINOS[®] Gas-Analysen-System
- /59/ CLD 700 El ht Manual; Zellweger-Eco-Systeme GmbH
- /60/ Jander, G., Jahr, K. F.; Maßanalyse; Walter de Gruyter, Berlin (1986)
- /61/ Breuer, K.-H., Eysel, W.; The calorimetric Calibration of Differential Scanning Calorimetry Cells; Thermochim. Acta 57 (1982) 317-329
- /62/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie; System-Nr. 25, Cs; Verlag Chemie, Berlin (1938)
- /63/ Taylor, J. R.; Fehleranalyse; Verlag Chemie, Weinheim (1988)
- /64/ Hühwohl, G., Maurer, B., Zikoridse, G.; Das SCRT-System - Die Kombination Partikelfilter mit SCR-Katalysator – ermöglicht die gleichzeitige Verminderung der Partikel- und NO_x-Emissionen bei Nutzfahrzeugdieselmotoren; 3. Dresdner Motorenkolloquium 20./21. Mai 1999; Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden; Berichte und Informationen 129-140
- /65/ Walz, C.; Präparation von thermisch stabilisierten TiO₂-Xerogelen zur Herstellung von Trägerkatalysatoren für die Stickoxidminderung in sauerstoffreichem Abgas; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH) (1997)
- /66/ Bonnier, M. C.; Contribution à l'Etude des Carbonates Ammoniacaux; Ann. Chim. 10/5,6 (1926) 37-94
- /67/ Arbeitsvorschriften für das Chemisch-Technische Grundpraktikum; Institut für Chemische Technik und Polymer-Institut, Universität Karlsruhe (TH) (1993)
- /68/ VDI-Wärmeatlas; Springer Verlag, Berlin (1997)

-
- /69/ Rotta, J. C.; Turbulente Strömungen: Eine Einführung in die Theorie und ihre Anwendung; Teubner Verlag, Stuttgart (1972)
- /70/ Stephan, K.; Wärmeübertragung bei turbulenter und bei laminarer Strömung in Ringspalten; Chemie Ingenieur Technik 34 (3) (1962) 207-212
- /71/ Martin, H.; Wärme- und Stoffübertragung in der Wirbelschicht; Chem. Ing. Tech. 52 (3) (1980) 199-209
- /72/ Gnielinski, V.; Ein neues Berechnungsverfahren für die Wärmeübertragung im Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung; Forschung im Ingenieurwesen 61 (1995) (3) 240-248
- /73/ Petukhov, B. S., Roizen, L. I.; Generalized Relationships for Heat Transfer in a turbulent Flow of Gas in Tubes of annular Section; High Temperature 2 (1964) 65-68
- /74/ Schlünder, E. U.; Heat Transfer to packed and stirred Beds from the Surface of immersed Bodies; Chem. Eng. Process. 18 (1994) 31-53
- /75/ Schmitzer, S.; Stickoxid-Minderung in sauerstoffreichen Abgasen: Herstellung von TiO₂-beschichteten, V₂O₅-haltigen und mit Metalloxiden modifizierten Trägerkatalysatoren; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH) (1997)
- /76/ Sestak, J., Berggren, G.; Study of the Kinetics of the Mechanism of solid-state Reactions at increasing Temperatures; Thermochem. Acta 3 (1971) 1-12
- /77/ Internationale Patentschrift PCT/EP 98/02697 (1999)

LEBENS LAUF

Name	Dirk Stieger
Geboren am	28.12.1967
in	Weingarten / Württemberg
Familienstand	ledig

SCHULBILDUNG

08/74 – 07/78	Grundschule Weingarten
08/78 – 05/87	Gymnasium Weingarten

WEHRDIENST

07/87 – 06/89	Soldat auf Zeit (SaZ 2) / Fernspähkompanie 200
---------------	--

STUDIUM

Universität Karlsruhe (TH)

10/89 – 05/96	Studium der Chemie Schwerpunkt: Chemische Technik Abschluß: Diplom-Chemiker
---------------	---

FernUniversität Hagen

seit 10/96	Zusatzstudium der Wirtschaftswissenschaften
------------	---

BERUFSERFAHRUNG / PROMOTION

07/96 – 03/00	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH) Bearbeitung verschiedener Forschungsvorhaben in Kooperation mit Industriepartnern und Anfertigung der Promotion
---------------	---