

Feststoff-SCR-System auf Basis von Ammoniumcarbamat

Vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik der
Technischen Universität Kaiserslautern zur Verleihung des
akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

(Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von Diplom-Ingenieur
Thorsten Mayer

D 386
Universität Kaiserslautern
2005

Feststoff-SCR-System auf Basis von Ammoniumcarbamat

Vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik der
Technischen Universität Kaiserslautern zur Verleihung des
akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

(Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von Diplom-Ingenieur
Thorsten Mayer

Tag der mündlichen Prüfung: 22.11.2005

| | |
|---------------|---|
| Dekan: | Prof. Dr.-Ing. J. Aurich |
| Vorsitzender: | Prof. Dr.-Ing. D.-H. Hellmann |
| 1. Gutachter: | Prof. Dr.-Ing. habil. W. Müller |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr.-Ing. Dr. techn. habil. H.-J. Bart Prof. Dr.-Ing. R. Flierl |

„Jeder Erfolg ist immer nur ein Wurf zum nächsten Ziel.“

Robert Bosch

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum Mai 2002 bis Februar 2005 während meiner Tätigkeit als Doktorand bei der Robert Bosch GmbH in Stuttgart (Geschäftsbereich Diesel Systems).

Bei Herrn Dr.-Ing. Manfred Dürnholz möchte ich mich recht herzlich für die Möglichkeit der Durchführung, der Förderung sowie dem stetigen Interesse an dieser Arbeit danken. Dieser Dank geht ebenfalls an die Herren Dr.-Ing. Klaus Müller und Dr.-Ing. Johannes Schaller, die mir die Möglichkeit zur Promotion im Hause Bosch eröffneten.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. Werner Müller von der Universität Kaiserslautern für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung sowie für die wertvollen Anregungen und Diskussionen während der Durchführung und Erstellung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr.-Ing. Dieter-Heinz Hellmann von der Universität Kaiserslautern danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission. Herrn Professor Dipl.-Ing. Dr. techn. Hans-Jörg Bart sowie Prof. Dr.-Ing. Rudolf Flierl danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein außerordentlicher Dank gilt Herrn Dr. rer. nat. Christian Walz für die Betreuung dieser Arbeit sowie für seine zahlreichen und zeitaufwändigen Diskussionsbeiträge und Anregungen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Herrn Dipl.-Ing. (FH) Matthias Löhr, der mich tatkräftig bei aufgetretenen Problemen bei der Integration und Ansteuerung des Sublimierer-Systems im Versuchsfahrzeug unterstützte. Für die ständige Diskussionsbereitschaft und kooperative Zusammenarbeit danke ich allen Kolleginnen und Kollegen.

Auch gilt mein Dank allen Praktikanten, Studien- und Diplomarbeitern, die durch ihr Engagement und ihre Ideen zum Gelingen dieser Arbeit tatkräftig beigetragen haben.

Bei Herrn Heinrich Dütsch sowie den restlichen Mitarbeitern im Werkstattbereich möchte ich mich für die schnelle und unkomplizierte Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei Aufbau-, Umbau- und Reparaturarbeiten bedanken.

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Familie sowie meinen Freunden, die mich in diesem Lebensabschnitt ganz besonders unterstützten!

Abstract

Evolutionary optimizations of diesel engines will not be sufficient to fulfil the future emission limit values beyond 2005, which are dispensed from the different world-wide legusies. In order to reach these limiting values, exhaust gas after-treatment systems will be required.

The most promising technology to reduce nitrogen-oxide emissions (NO_x) is the procedure of the selective catalytic reduction (SCR). In the SCR process, NO_x reacts with ammonia (NH_3), which is injected into the flue gas stream before the catalyst. On the catalyst the toxic NO_x will be formed to elemental nitrogen (N_2) and water (H_2O).

Due to the toxicity and handling problems with ammonia, there is a need for more convenient SCR reductants. From the technical point of view, an alternative reductant has easily and completely to decompose to ammonia. From the commercial perspective, the ideal reductant would be non-toxic, easy to transport and handle, inexpensive, commonly available, environmentally safe and chemically stable at environmental conditions.

In this investigation the different potential SCR reductants will be analyzed by theoretical and practical investigations. The assessment will consider under different criteria, mainly the suitability for vehicle application.

Under these assumptions, ammonia carbamate was found to be the most suitable reductant.

A special SCR-dosing-system for the utilization of ammonia carbamate was developed to show the accordance with calculations and simulations. Basic idea of this sublimation-apparatus is the direct heating input with the heating-pillar in the ammonia-carbamate-granulate. In order to guarantee the direct heat input and the high sublimation-ratio, the heat-pillar has different bores. These bores avoid the formation of an insulating layer of the produced gaseous mixture between the heating surface and the granulate. The heat input of the pillar is realized by electrical glow-plugs. The control and feedback control was realized by ASCET (Advanced Simulation and Control Engineering Tool)

After statisfactoring functional checks of the sublimation-equipment in the laboratory, the dosing-system was integrated and tested in a test vehicle. This testing-phase includes road-tests and certification-tests on the roller test bed. The sublimation-specific characteristics (heat-up-time, additional energy requirement in combination with the heating output, pressure-build-up-time of the dosing-system etc.) and the NO_x -conversion were most important evaluation criteria.

Finally and based on the vehicle tests we can state, that ammonia carbamate is equal to AdBlue suitable for the utilisation in the SCR-procedure.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | EINLEITUNG | 1 |
| 2 | ABGAS VON VERBRENNUNGSMOTOREN | 3 |
| 2.1 | SCHADSTOFFE IM DIESELABGAS | 4 |
| 2.2 | ABGASEMISSIONSGRENZWERTE | 7 |
| 3 | SCHADSTOFFMINDERUNG AM DIESELMOTOR | 8 |
| 3.1 | ABGASNACHBEHANDLUNGSSYSTEME | 9 |
| 3.2 | OXIDATIONSKATALYSATOR | 10 |
| 3.3 | DIESELPARTIKELFILTER | 11 |
| 3.4 | DENOX-VERFAHREN | 12 |
| 4 | SCR-VERFAHREN | 14 |
| 4.1 | CHEMISMUS DES SCR-VERFAHRENS | 14 |
| 4.2 | SCR-KATALYSATOR | 16 |
| 4.3 | AMMONIAKBEREITSTELLUNG | 16 |
| 4.4 | STAND DER TECHNIK | 17 |
| 5 | AUFGABENSTELLUNG | 23 |
| 6 | MESSTECHNIK | 25 |
| 6.1 | LABORMESSTECHNIK | 25 |
| 6.1.1 | TEMPERATURMESSUNG | 25 |
| 6.1.2 | DRUCKMESSUNG | 26 |
| 6.1.3 | LEISTUNGSMESSUNG | 26 |
| 6.1.4 | GASANALYTIK | 26 |
| 6.1.5 | ANSTEUERUNG DER GLÜHSTIFTKERZEN | 27 |
| 6.1.6 | DOSIERVENTIL | 28 |
| 6.1.7 | MESSDATENERFASSUNG | 28 |
| 6.2 | FAHRZEUGMESS- UND STEUERUNGSTECHNIK | 29 |
| 6.2.1 | NO _x -SENSOREN | 30 |
| 6.2.2 | KOMPONENTEN ZUR STEUERUNG DES SYSTEMS | 30 |
| 6.2.2.1 | Echtzeitrechner ES1000 | 31 |
| 6.2.2.2 | ETK-Steuergerät | 32 |
| 6.2.2.3 | IPETRONIK | 32 |
| 6.2.3 | ASCET | 33 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 7 | AUSWAHL DER AMMONIAKLIEFERNDEN SUBSTANZEN | 34 |
| 7.1 | VERGLEICH DER REDUKTIONSMITTEL AUF LITERATURBASIS | 34 |
| 7.2 | EXPERIMENTELLER VERGLEICH DER REDUKTIONSMITTEL | 36 |
| 7.2.1 | AUTOKLAVENVERSUCHE | 36 |
| 7.2.2 | THERMO-GRAVIMETRISCHE ANALYSE | 38 |
| 7.2.3 | DIFFERENZ-SCANNING-KALORIMETRIE | 40 |
| 7.3 | DISKUSSION DER ERGEBNISSE | 41 |
| 8 | GRUNDSATZBERECHNUNGEN ZUR SUBLIMIERER AUSLEGUNG | 43 |
| 8.1 | CHEMISCH-THERMODYNAMISCHE BERECHNUNGEN | 43 |
| 8.2 | STRÖMUNGSTECHNISCHE BERECHNUNGEN | 46 |
| 8.3 | WÄRMETECHNISCHE MODELLIERUNG DES SUBLIMIERERS | 51 |
| 8.3.1 | WÄRMEÜBERGANG VOM MOTORKÜHLWASSER AUF DIE ÄUßERE REAKTORWAND | 53 |
| 8.3.2 | WÄRMELEITUNG IN DER BEHÄLTERWAND | 56 |
| 8.3.3 | WÄRMEÜBERGANG ZWISCHEN HEIZFLÄCHE UND AMMONIUMCARBAMATSCHÜTTUNG | 57 |
| 8.3.4 | BESTIMMUNG DER GESAMTWÄRMEDURCHGANGSKOEFFIZIENTEN | 61 |
| 8.4 | BILANZIERUNG DER WÄRMELEISTUNG | 62 |
| 8.5 | PRINZIP DER THERMOPHORESE | 64 |
| 8.6 | DISKUSSION DER ERGEBNISSE | 68 |
| 9 | REAKTORENTWICKLUNG | 72 |
| 9.1 | SCHEMATISCHER AUFBAU DER BEIDEN KONKURRIERENDEN REAKTOR SYSTEME | 75 |
| 9.1.1 | ROLLMEMBRANSUBLIMIERER (RMS) | 75 |
| 9.1.1.1 | Prinzipieller Aufbau des RMS | 75 |
| 9.1.1.2 | Funktionsweise des RMS | 76 |
| 9.1.2 | FALLSTEMPELSUBLIMIERER (FSS) | 76 |
| 9.1.2.1 | Prinzipieller Aufbau des FSS | 76 |
| 9.1.2.2 | Funktionsweise des FSS | 77 |
| 9.2 | VERSUCHSREIHEN MIT DEM RMS UND FSS | 77 |
| 9.2.1 | ERGEBNISSE DER RMS-APPARATUR | 78 |
| 9.2.2 | ERGEBNISSE DER FSS-APPARATUR | 79 |
| 9.3 | EIGNUNGSANALYSE DER BEIDEN SUBLIMIERER KONZEPTE | 80 |
| 9.4 | OPTIMIERUNGSSTUFEN DES FSS-SYSTEMS | 81 |
| 9.5 | FALL-GEWICHT-STEMPEL-SUBLIMIERER (FGSS) | 83 |
| 9.6 | LABORUNTERSUCHUNGEN MIT DER FGSS-APPARATUR | 84 |
| 9.6.1 | AUFHEIZVERSUCHE/SYSTEMDYNAMIK DER FGSS-APPARATUR | 84 |
| 9.6.2 | VERSUCHE ZUR WINTERTAUGLICHKEIT DES FGSS-SYSTEMS | 86 |
| 9.7 | SCHLUSSFOLGERUNGEN | 86 |
| 10 | FAHRZEUGINTEGRATION | 88 |
| 10.1 | FAHRZEUG | 88 |
| 10.2 | EINBAU DES SUBLIMIERERS IN DEN MOTORRAUM | 89 |
| 10.3 | EINBAU DES KATALYSATOR-SYSTEMS | 91 |

| | |
|--|------------|
| 11 ASCET-MODELL | 93 |
| 11.1 ÜBERBLICK ASCET-MODELL | 93 |
| 11.2 BESTIMMUNG DER SYSTEM- UND FAHRZEUGKENNGRÖßEN | 94 |
| 11.2.1 SYSTEMKENNGRÖßEN | 94 |
| 11.2.1.1 Aufheizverhalten am Dosierventil | 94 |
| 11.2.1.2 Druckaufbau im Sublimierer | 95 |
| 11.2.1.3 Bestimmung der NH ₃ -Dosiermenge des Dosierventils | 96 |
| 11.2.2 FAHRZEUGKENNGRÖßEN | 97 |
| 11.3 DOSIERSTRATEGIE | 98 |
| 11.3.1 DOSIERUNG NACH MANUELLER VORGABE | 98 |
| 11.3.2 DOSIERUNG NACH EMISSIONSKENNFELD | 98 |
| 11.3.3 DOSIERUNG NACH DEM FÜLLSTANDSMODELL | 99 |
| | |
| 12 UNTERSUCHUNG DES SYSTEMS IM FAHRZEUG | 101 |
| 12.1 ROLLENTTESTS | 101 |
| 12.1.1 MVEG-KALTTEST | 103 |
| 12.1.2 MVEG-WARMTEST | 105 |
| 12.1.3 FTP 75-TESTZYKLUS | 107 |
| 12.1.4 US 06-TESTZYKLUS | 109 |
| 12.2 GESAMTANALYSE DER ROLLENERGEBNISSE | 111 |
| 12.3 STRASSENTTESTS | 115 |
| 12.4 KRAFTSTOFFMEHRVERBRAUCH | 117 |
| 12.5 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE | 118 |
| | |
| 13 AUSBLICK | 120 |
| | |
| 14 ZUSAMMENFASSUNG | 124 |

1 Einleitung

Durch die stetig steigende Industrialisierung in Verbindung mit der Zunahme des Individualverkehrs wird es notwendig, den zusätzlichen Belastungen der Umwelt mittels neuartiger Umweltschutztechnologien entgegenzutreten. Der Automobilverkehr ist eine von mehreren Emittentengruppen, die für die Verursachung von Schadstoffen verantwortlich zu machen ist. Weitere Emittentengruppen sind Haushalte, Stromerzeuger und die Industrie. Einen Überblick über den jeweiligen Anteil gibt Tabelle 1-1.

Tabelle 1-1: Wichtige Schadstoffemittentengruppen [31, 34]

| | Staub | NO_x | C_MH_N | CO | Weitere | Summe |
|----------------------|--------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------|----------------|--------------|
| Verkehr | 9,4 % | 54,6 % | 39,0 % | 65,0 % | 3,4 % | 47,0 % |
| Haushalte | 9,2 % | 3,7 % | 32,4 % | 21,0 % | 9,3 % | 16,2 % |
| Stromerzeuger | 21,7 % | 27,7 % | 0,6 % | 0,4 % | 62,1 % | 17,5 % |
| Industrie | 59,7 % | 14,0 % | 28,0 % | 13,6 % | 25,2 % | 19,3 % |

Um eine effektive Schadstoffminderung zu realisieren, ist es zweckmäßig, in der Emittentengruppe einzugreifen, in der das Maximum der Schadstoffe vorliegt. Aus diesem Grund ist die Reduktion der verkehrsbedingten Emissionen im Hinblick auf NO_x, C_MH_N und CO besonders wichtig.

Ökobilanzen und Studien zeigen, dass mehr als 80 % der Umweltauswirkungen eines Automobils aus dem direkten Betrieb des Fahrzeugs hervorgerufen werden. Die Produktion trägt rund 10 % zu den Umweltauswirkungen des Automobils bei, das Recycling weniger als 10 %. Durch diese Kenntnis wird klar, dass Maßnahmen zur Verbesserung der Umweltverträglichkeit beim Automobil im Betrieb, angesetzt werden müssen.

Die wichtigsten Umweltziele der Automobilindustrie sind:

- Klimaschutz, insbesondere Minderung des Kraftstoffverbrauchs,
- Minderung der Emissionen und
- Schonung von Ressourcen und Minderung der Beanspruchung von Deponien durch Recycling [1].

Die Einhaltung dieser Ziele wird einerseits durch den Gesetzgeber in Form von Gesetzen, andererseits auch durch Selbstverpflichtungen der Automobilindustrie, reglementiert.

Große Bedeutung kommt hierbei der Luftreinhaltung zu, was sich in den immer strengeren, vom Gesetzgeber erlassenen, Emissionsgrenzwerten verbrennungsmotorbetriebener Kraftfahrzeuge widerspiegelt.

Die Reduzierung der Schadstoffe von Verbrennungsmotoren kann durch zwei Ansätze in Verbindung mit der prinzipiellen Verringerung der kraftfahrzeugbezogenen

Fahrleistungen realisiert werden: Einerseits durch motorische Maßnahmen, andererseits durch zusätzliche Abgasnachbehandlungstechnologien, wobei ein Zusammenspiel der genannten Ansätze ebenfalls unumgänglich ist.

Die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte wird bei Ottomotoren durch Verwendung der Drei-Wege-Katalysatortechnik erreicht. Die Konzentrationen an unverbrannten Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid sowie Stickoxiden werden so im Abgas um mehr als 99 % reduziert [49]. Um diese Konvertierungsraten zu erreichen, muss der Motor in engen Grenzen um ein Luftverhältnis von $\lambda = 1$ betrieben werden.

Da Dieselfahrzeuge (und andere Magerkonzepte) prinzipbedingt bei einem überstöchiometrischen Verbrennungsluftverhältnis ($\lambda > 1,2$) betrieben werden, kann die Drei-Wege-Katalysatortechnik des Ottomotors nicht eingesetzt werden. Aus diesem Grunde ist seit den 80er Jahren bei Dieselmotoren der Oxidationskatalysator Stand der Technik. Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe werden durch oxidierende Reaktionsbedingungen zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt, so dass das bevorzugte Reduktionsmittel Kohlenmonoxid für die Reduktion der Stickoxide nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung steht.

Zwar gibt es die Möglichkeit, die Stickoxid- und Partikelemissionen mit Hilfe motorischer Maßnahmen z.B. Abgasrückführung, Einspritzverlaufsformung etc., zu minimieren, dies ruft jedoch unabdingbar einen Zielkonflikt in Abhängigkeit der physikalisch gegebenen Grenzen hervor. Die Verminderung einer Komponente bewirkt in der Regel eine Erhöhung der anderen. Motorische Eingriffe führen zwangsläufig zu einem erhöhten Kraftstoffverbrauch, welcher auf Grund der Selbstverpflichtung der deutschen Automobilhersteller zur Senkung des flottenbezogenen CO₂-Ausstoßes nur begrenzt akzeptiert werden kann. Des weiteren können ebenfalls durch Kraftstoffqualitätsverbesserungen wie z.B. die Erhöhung der Cetanzahl (CZ), die Verringerung des Aromatenanteils sowie die Verringerung des Schwefelgehalts im Dieselkraftstoff, die Emissionswerte durch optimierte chemische Abläufe während der Verbrennung herabgesetzt werden.

Aus den zuvor genannten Gründen und den damit verbundenen Problemen ist es notwendig, die bei einem direkteinspritzenden Dieselmotor typisch entstehenden λ -abhängigen Stickoxid- und Partikelemissionen mittels neuer Abgasnachbehandlungstechnologien zu vermindern. Die wirkungsvollste Maßnahme zur Reduzierung der Partikelemissionen ist der Partikelfilter, der sich derzeit im Automobilsektor etabliert. Zur Lösung der NO_x-Problematik gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie beispielsweise die NO_x-Adsorbertechnologie oder das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR).

Die SCR-Technologie hat sich bereits seit Jahrzehnten im Kraftwerksbereich in der katalytischen Nachbehandlung von Rauchgasen bewährt. Hierbei wird als Reduktionsmittel Ammoniak in das Abgas geleitet, so dass die Umwandlung der Stickoxide in molekularen Stickstoff und Wasser an speziellen Katalysatoren bewerkstelligt wird. Die Übertragung dieser Technologie von einer stationären auf eine mobile Anwendung im Lkw- und Pkw-Bereich ruft jedoch eine Vielzahl noch zu klärender Fragen hervor.

2 Abgas von Verbrennungsmotoren

Im Otto- und im Dieselmotor entstehen bei der Verbrennung des Kraftstoffes Abgase. Diese enthalten verschiedene Verbrennungsprodukte, von denen einige als Schadstoffe eingestuft werden [50]. Die Schadstoffmenge ist von der Motorauslegung, den Betriebsbedingungen und den Umgebungsbedingungen abhängig.

Theoretisch entstehen bei der vollständigen Verbrennung eines nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Brennstoffes lediglich die Stoffe Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O). Bei der unvollständigen Verbrennung, hervorgerufen durch nicht ideale Verbrennungsbedingungen (z.B. Kraftstoffzusammensetzung, Quencheffekte (nicht verdampfte Kraftstofftröpfchen oder Kraftstofffilm an den Brennraumwandungen) bilden sich zusätzlich unerwünschte Nebenbestandteile. Hierbei seien Wasserstoff (H_2), Kohlenmonoxid (CO), teilverbrannte oder unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) und thermische Crackprodukte sowie die damit verbundenen Folgeprodukte genannt. Außerdem enthält das Abgas die Oxidationsprodukte des Stickstoffs NO und NO_2 , die zusammenfassend als NO_x bezeichnet werden. Bei Dieselmotoren und direkt einspritzenden Ottomotoren kommt als weitere Komponente Ruß hinzu. Auch die im Kraftstoff enthaltenen luftfremden Komponenten, wie beispielsweise Blei und Schwefel, bilden Schadstoffe [7, 62]. Der Begriff der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten beinhaltet die Schadstoffe Kohlenmonoxid, Stickoxide, Kohlenwasserstoffe und Partikel.

Neben den oben aufgezählten Schadstoffen emittiert der Dieselmotor ebenfalls eine weitere Anzahl verschiedener Stoffe (z.B. Cyanid, Ammoniak, Aldehyde, etc.). Diese Stoffe werden als „nicht limitierte Abgaskomponenten“ bezeichnet. Trotzdem darf nicht übersehen werden, dass sie ebenfalls in höheren Konzentrationen toxisch, mutagen oder kanzerogen wirken können [15, 32].

Tabelle 2-1 zeigt die typische Rohabgaszusammensetzung eines Otto- und Dieselmotors. Es wird deutlich, dass das Abgas beim Ottomotor zu 99,1 Gew.-% und beim Dieselmotor zu 99,9 Gew.-% aus den Komponenten Sauerstoff, Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff besteht. Die Summe der vom Gesetzgeber limitierten Abgaskomponenten ist beim Ottomotor um den Faktor 10 größer als beim Dieselmotor. Insbesondere beim Dieselmotor sind aufgrund der Verbrennung mit Luftüberschuss die Rohemissionen an HC und CO sehr viel niedriger als beim Ottomotor. Die Rußpartikel beim Ottomotor sind hingegen um Größenordnungen geringer als beim Dieselmotor.

*Tabelle 2-1: Abgaszusammensetzung von Verbrennungsmotoren ohne Abgasnachbehandlung im Teillastbereich
(Angabe der Rohemissionen in Gewichtsprozent) [48, 49]*

| Komponente | | Pkw-Ottomotor | Pkw-Dieselmotor |
|---------------------------------|------------|---------------|-----------------|
| Sauerstoff (O ₂) | | 0,80 | 15,00 |
| Kohlendioxid (CO ₂) | | 21,00 | 7,10 |
| Wasser (H ₂ O) | | 8,50 | 2,60 |
| Stickstoff (N ₂) | | 68,80 | 75,20 |
| Summe der Schadstoffe | | 0,90 | 0,09 |
| Schadstoffe | | | |
| Kohlenmonoxid (CO) | | 0,70 | 0,043 |
| Stickoxide (NO _x) | | 0,10 | 0,034 |
| Kohlenwasserstoffe (HC) | | 0,10 | 0,005 |
| Partikel | Sulfate | - | 0,004 |
| | Feststoffe | - | 0,004 |
| Aldehyde | | - | 0,001 |

2.1 Schadstoffe im Dieselaabgas

Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid entsteht durch die unvollständige Oxidation des Kraftstoffes und tritt im Vergleich zu Ottomotoren in geringem Umfang auf. Die Konzentration steigt lediglich bei Annäherung an die Rußgrenze stärker an. Das CO wird hauptsächlich unter Luftmangel gebildet, der im Brennraum des Dieselmotors nur lokal auftritt. CO ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das auch in sehr geringen Konzentrationen in der Atemluft tödlich wirken kann.

Feststoffe (PM)

Partikel (PM, engl. particulate matter) werden gemäß der kalifornischen Umweltbehörde CARB (California Air Resources Board) folgendermaßen definiert: Partikel sind alle Abgasbestandteile (mit Ausnahme des kondensierten Wassers), die nach Verdünnung mit Raumluft auf eine Temperatur unterhalb 51,7 °C auf einem definierten Filter vorgeschriebener Effektivität ($\geq 99,9\%$ für Partikel $\geq 0,4\ \mu\text{m}$ Durchmesser) abgeschieden werden.

Sie setzen sich zum großen Teil aus einem organischen Anteil (95 %), bestehend aus dem eigentlichen Ruß und den Kohlenwasserstoffen zusammen. Die restlichen 5 % bilden die anorganischen Partikelbestandteile, wie Aschen von Öl-Additiven, Rostpartikel, Salze, Metallspäne, keramische Fasern und Sulfate [62, 64].

Im Gegensatz zum Ottomotor herrschen im Brennraum des Dieselmotors aufgrund der inneren Gemischbildung unterschiedliche Kraftstoffkonzentrationen. Es existieren sowohl fette als auch magere Bereiche im Brennraum, in denen kein stöchiometrisches Luft-Kraftstoff-Gemisch herrscht. In den fetten Bereichen des durch die Verdichtung stark erhitzten Luft-Kraftstoff-Gemisches kommt es zu ersten Reaktionen, die nur im Dampfmantel der Kraftstofftröpfchen stattfinden. Durch die thermische Belastung werden die Molekülketten des Kraftstoffes aufgebrochen und freier Kohlenstoff entsteht. Wird beim Fortschreiten der Reaktion das Verbrennen dieser feinen Kohlenstoffteilchen verhindert, z.B. infolge mangelhafter Vermischung, örtlichem Sauerstoffmangel oder Verlöschen der Flamme an kalten Stellen, so findet man die Teilchen als Rußpartikel im Abgas wieder.

Die nur einige Nanometer bis Mikrometer großen Partikel bestehen im Wesentlichen aus aneinander geketteten Kohlenstoffteilchen, die eine sehr große spezifische Oberfläche besitzen, so dass sich andere Teilchen, wie unverbrannte Kohlenwasserstoffe oder Aromaten, leicht anlagern können. Auf Grund ihrer geringen Größe können sich die so angereicherten Partikel auch im Lungengewebe, speziell in den Lungenbläschen, einlagern und dort möglicherweise die Bildung von Tumoren verursachen [48]. Rußpartikel sind somit im Abgas von Dieselmotoren die kritischste Komponente. Die Minderung des Partikelaustrittes ist aufgrund dieses möglicherweise hohen Gesundheitsrisikos notwendig.

Aufgrund der derzeit aktuellen Feinstaubproblematik muss darauf hingewiesen werden, dass lediglich 7 % der Feinstaubbelastung gemessen an einer innerstädtischen Hauptverkehrsstraße aus Motorabgas stammt. Die Hauptursache der Feinstaubproblematik ist im Ferntransport (65 %) und im Straßenabrieb (19 %) zu finden. Die restlichen 9 % der Feinstaubbelastung werden durch Reifen-, Kupplungs- und Bremsabrieb sowie Reifenverschmutzung und Ladungsverwehungen hervorgerufen [41].

Kohlenwasserstoffe (HC)

Kohlenwasserstoffe bestehen aus unverbranntem oder teilweise verbranntem Dieseldieselkraftstoff sowie aus Crack- oder Folgeprodukten. Dieselmotoren weisen im Gegensatz zu Ottomotoren aufgrund des Luftüberschusses deutlich geringere HC-Emissionen auf. Bei lokalem Luftmangel oder bei Verlöschen der Diffusionsflamme in kalten Zonen kann auch im Brennraum eines Dieselmotors unvollständige Verbrennung stattfinden. Weitere Einflussfaktoren sind die Gemischbildungsqualität des Einspritzsystems und die exakte Dosierung des Kraftstoffes. Unverbrannte Kohlenwasserstoffe riechen unangenehm, fördern die Ozonbildung und gelten außerdem als krebserregend.

Stickoxide (NO_x)

Als Stickoxide bezeichnet man Moleküle, die durch Oxidation von Stickstoff (N₂) bzw. stickstoffhaltigen Verbindungen entstanden sind, wobei diese in Motorabgasen fast ausschließlich als NO, NO₂ und N₂O (Lachgas) vorliegen. Ihr Gefährdungspotenzial liegt in der Bildung von bodennahem Ozon und photochemischem Smog begründet. Stickstoffmonoxid (NO) ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches eine Veränderung der Lungenfunktion bewirkt. Stickstoffdioxid

(NO₂) ist ein stechend riechendes, giftiges Gas mit rotbrauner Farbe. Bereits bei geringen Konzentrationen hat es lungenreizende Eigenschaften, führt zur Anätzung der Schleimhäute und ist zudem gewebescheidigend. Distickstoffoxid (N₂O), besser bekannt als Lachgas, verstärkt den Treibhauseffekt und trägt zur Erwärmung der bodennahen Luftschicht bei [46].

Das NO- zu NO₂-Verhältnis liegt beim Dieselmotor in Abhängigkeit von der Last bei 0,6 bis 0,9 [62]. Bei kleiner Last wird mehr NO₂ gebildet. NO₂ entsteht durch weitere Oxidation von NO im Motor, im Abgasstrang oder noch später. Beide Moleküle werden allgemein unter dem Begriff NO_x zusammengefasst.

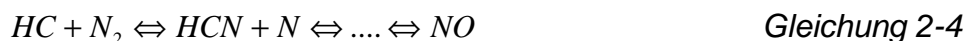
Stickoxide werden bei der Verbrennung im Dieselmotor größtenteils in den vorgemischten Flammen gebildet, die zum Zündbeginn des übrigen Gemisches im Zylinder sehr schnell abbrennen. Die Phase der vorgemischten Flamme ist bei den Direkteinspritzern besonders ausgeprägt, so dass diese im Vergleich zu Kammermotoren höhere NO_x-Emissionen aufweisen. Es wird bei Verbrennungsprozessen in „Brennstoff-NO“, „thermisches NO“ und „promptes NO“ unterteilt, wobei der Bildungsmechanismus das wesentliche Unterscheidungskriterium darstellt.

„Brennstoff-NO“ entsteht durch die Oxidation von im Dieselkraftstoff enthaltenen Stickstoffverbindungen. Es hat nur einen geringen Anteil an den Emissionen, da in Dieselkraftstoff nur wenige Stickstoffverbindungen enthalten sind.

Der größte Anteil von NO wird der thermischen Bildung zugeschrieben. Das „thermische NO“ entsteht durch die Oxidation des in der Ansaugluft enthaltenen Stickstoffs an den heißen Stellen im Brennraum (T > 2500 K). Die Bildung des thermischen NO wird durch den Zeldovic-Mechanismus [68] beschrieben. Er wurde von Baulch [4] erweitert und besteht aus den nachfolgenden drei Elementarreaktionen:



Die Bildung des „prompten NO“ erfolgt durch Aufspaltung des Luftstickstoffes durch Kohlenwasserstoffradikale, die durch den Aufbruch von Molekülketten des Dieselkraftstoffs, insbesondere in den sauerstoffarmen Vormischflammen, entsteht. Diese Bildung wurde erstmals durch Fenimore beschrieben [4]:



Der Anteil des nach Fenimore gebildeten „Prompt-NO“ beträgt im Bereich der motorischen Verbrennung nur etwa 5 - 10 %, während das „thermische NO“ nach Zeldovich über 90 % ausmacht.

2.2 Abgasemissionsgrenzwerte

In nahezu allen Ländern mit hoher Motorisierungsrate sind die Schadstoffemissionen von Kraftfahrzeugen begrenzt. Diese Begrenzung wird durch den Gesetzgeber festgelegt. Ein direkter Vergleich der Abgas-Grenzwerte ist nur dann zulässig, wenn die Emissionen nach den gleichen Testzyklen gemessen werden. Dies trifft in der Regel jedoch nicht zu. Zur Abgasmessung von fabrikneuen Personenkraftfahrzeugen werden im Rahmen der Typprüfung die Schadstoffmengen nach fest vorgeschriebenen Prüfverfahren ermittelt und mit den entsprechenden Grenzwerten verglichen.

Während beim Dieselmotor die Schadstoffe HC, CO, NO_x sowie PM limitiert sind, entfällt derzeit beim Ottomotor eine Limitierung des Partikelausstoßes. In Europa werden die Emissionsgrenzwerte (kurz EURO I, II, III etc.) durch die ECE (Economic Commission for Europe) festgelegt. Hierbei wird je nach Verbrennungsverfahren ein Grenzwert für die jeweilige Schadstoffkomponente definiert. Einen Überblick über die Emissionsgrenzwerte für otto- und dieselbetriebene Personenkraftwagen gibt Abbildung 2-1.

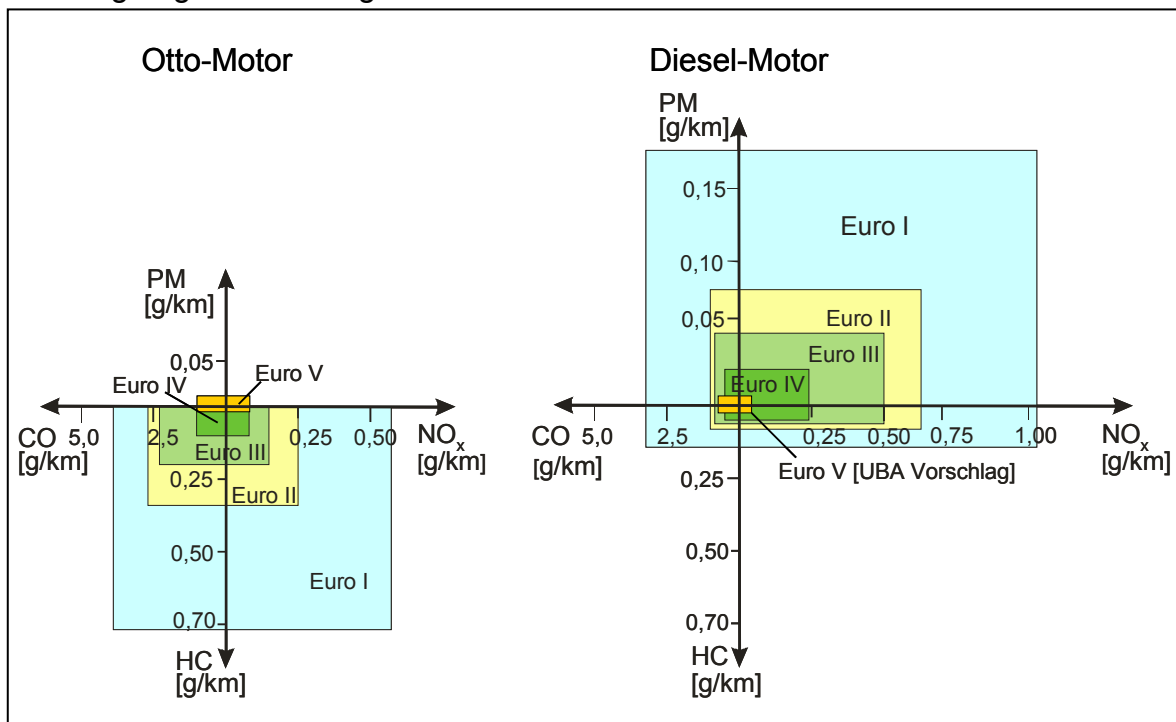


Abbildung 2-1: Europäische Grenzwerte für Otto- und Diesel-Pkw [8]

Im Anhang VII sind die für die gesetzliche Zertifizierung anzuwendenden Messverfahren und Testbedingungen aufgezeigt. Des weiteren sind die europäischen und amerikanischen NO_x- und PM-Grenzwerte einander gegenübergestellt.

3 Schadstoffminderung am Dieselmotor

Zur Erfüllung zukünftiger Abgasgrenzwerte ist neben der bereits realisierten CO- und HC-Konvertierung durch Oxidationskatalysatoren eine deutliche Partikel- und Stickoxidminderung unabdingbar. Neben den innermotorischen Möglichkeiten wird daher sehr intensiv an neuen Abgasnachbehandlungstechnologien gearbeitet. Eine Übersicht der möglichen Schadstoffminderungsmaßnahmen für Dieselmotoren zeigt Abbildung 3-1.

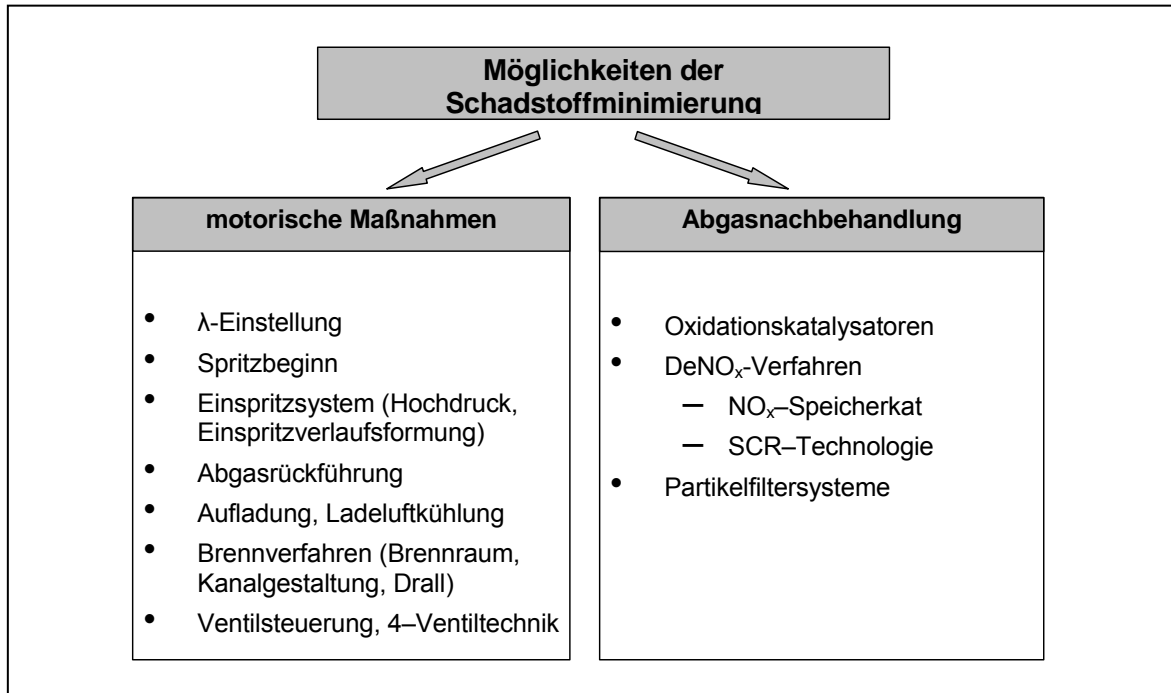


Abbildung 3-1: Schadstoffminderungsmaßnahmen für Dieselmotoren [45, 46, 62]

Bei der schadstoffoptimierten Auslegung moderner direkteinspritzender Dieselmotoren sind Grenzen durch thermodynamisch bedingte Gesetzmäßigkeiten vorgegeben. So bewirkt eine Absenkung der Stickoxidemission gleichzeitig eine Erhöhung des Partikelaustrisses sowie des Kraftstoffverbrauchs.

Die emissionstechnische Optimierung von Dieselmotoren betrifft in der Mehrzahl der Fälle den klassischen Zielkonflikt Kraftstoffverbrauch-Stickstoffoxide-Partikelemissionen. Grundsätzlich ist jedoch die motorische Verminderung von Abgasrohmissionen immer einer zusätzlichen Abgasnachbehandlung vorzuziehen. Eine vollkommene Vermeidung ist alleine durch innermotorische Maßnahmen jedoch nicht möglich.

Die Möglichkeit der Reduzierung der Schadstoffe durch innermotorische Maßnahmen wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Hauptaugenmerk wird, wie im nachfolgenden Kapitel dargestellt, auf die Abgasnachbehandlungssysteme gerichtet.

3.1 Abgasnachbehandlungssysteme

Die geforderten Abgasgrenzwerte können nicht vollständig durch Reduzierung der Roh-Emissionen durch motorische Maßnahmen erreicht werden. Daher ist eine gezielte Abgasnachbehandlung notwendig. Der Zielkonflikt zwischen PM und NO_x entscheidet dabei über die Abgasnachbehandlungsstrategie. Die gegenläufigen Abhängigkeiten dieser beiden Schadstoffe verlangen entweder einen „ NO_x -optimierten“ Motor oder einen „PM-optimierten“ Motor. Die jeweils nicht optimierte Schadstoffkomponente muss bei diesen Konzepten nachmotorisch verringert werden. Dies kann über verschiedene Abgasnachbehandlungssysteme erfolgen - beim „ NO_x -optimiertem“ Motor mit Hilfe eines Partikelfilters (DPF) und beim „PM-optimierten“ Motor mit Hilfe eines NO_x -Speicherkatalysators (NSC) oder eines SCR-Katalysators (SCR). Die verschiedenen Strategien zur Erfüllung zukünftiger Grenzwerte sind in Abbildung 3-2 dargestellt.

Der derzeit strengste Grenzwert (Tier II) wird von der kalifornischen Umweltbehörde (CARB) festgelegt. Ziel der derzeitigen Entwicklungen ist die Einhaltung dieser Grenzwerte, die seit Beginn des Jahres 2004 teilweise gültig sind und für alle Fahrzeuge im Jahr 2007 in Kraft treten werden.

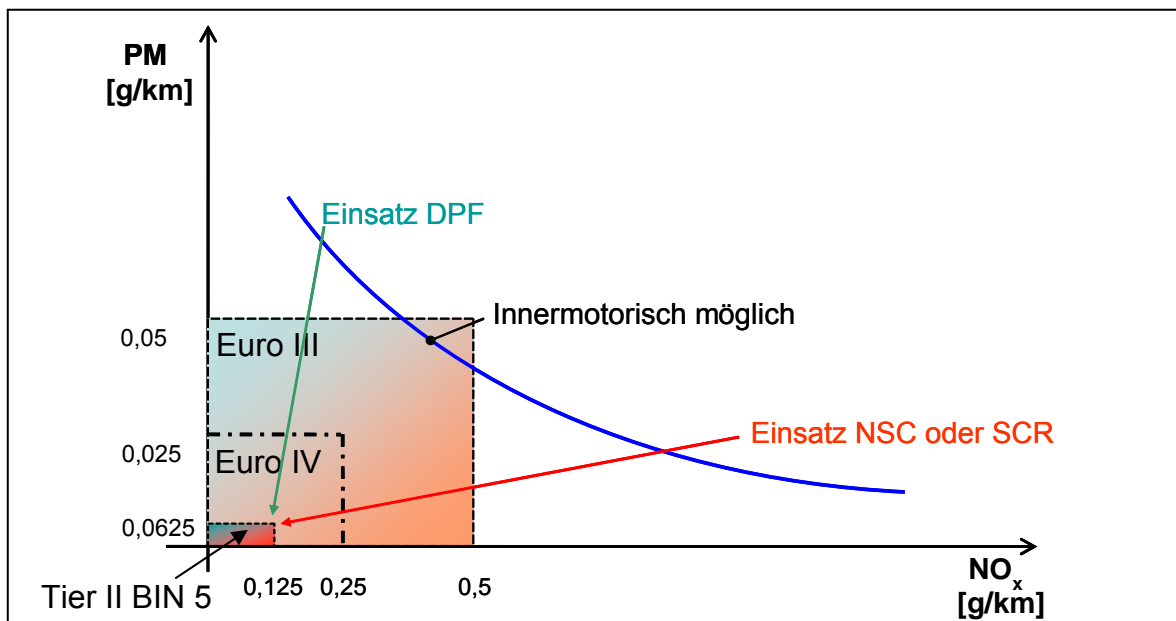


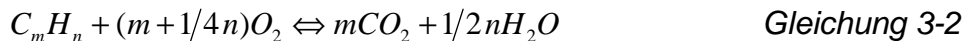
Abbildung 3-2: Abgasnachbehandlungsstrategien für Dieselmotoren

Nachfolgend werden die Möglichkeiten zur Reduzierung der limitierten Schadstoffe erläutert. Hauptproblem stellen die beiden Komponenten NO_x und PM dar. Die HC- sowie CO-Emissionen sind im Gegensatz zum Ottomotor gering, trotzdem müssen diese Bestandteile ebenfalls durch geeignete Systeme reduziert werden.

Die derzeitig als Stand der Technik anzusehenden Abgasnachbehandlungssysteme im Dieselmotorensektor werden in den anschließenden Kapiteln aufgeführt.

3.2 Oxidationskatalysator

Der Diesel-Oxidationskatalysator (Diesel Oxidation Catalyst, DOC) erfüllt verschiedene Funktionen für die Abgasnachbehandlung. Die Möglichkeit der Senkung der CO- und HC-Emissionen mit dem DOC wird beim Diesel-Pkw seit 1990 genutzt. Sobald die Zündtemperatur (oberhalb 170 °C) erreicht ist, lassen sich Konversionsraten > 90 % erreichen. Die oben genannten Schadstoffe werden zu CO₂ und H₂O nach den folgenden Gleichungen oxidiert [7]:



Der DOC begünstigt ebenfalls die Reduktion der Partikelmasse. Die vom Dieselmotor emittierten Partikel bestehen zum Teil aus Kohlenwasserstoffen, die bei steigenden Temperaturen vom Partikelkern desorbieren. Durch die Oxidation dieser Kohlenwasserstoffe im DOC kann die Partikelmasse um 15-30 % reduziert werden.

Eine weitere wesentliche Funktion des DOC ist die Oxidation des NO zu NO₂. Ein hoher NO₂-Anteil im NO_x ist für eine Reihe von nachgelagerten Komponenten (Partikelfilter, NO_x-Speicherkatalysator, SCR) wichtig.

Der DOC kann auch als katalytischer Brenner eingesetzt werden. Dabei wird die bei der Oxidation von CO und HC frei werdende Reaktionswärme zur Erhöhung der Abgastemperatur genutzt. Die HC- und CO-Emissionen werden zu diesem Zweck über eine motorische Nacheinspritzung oder über ein nachmotorisches Einspritzventil gezielt erhöht. Katalytische Brenner werden z.B. zur Anhebung der Abgastemperatur bei der Partikelfilterregeneration eingesetzt [49].

3.3 Dieselpartikelfilter

Die effektivste Möglichkeit zur Einhaltung zukünftiger Grenzwerte für PM-Emissionen ist der Einsatz eines Dieselpartikelfilters (Diesel particulate filter, DPF). Diese Filter bestehen entweder aus Keramikmonolithen bzw. -fasern oder basieren auf Metallträgern (Sintermetall). Abbildung 3-3 zeigt einen Keramikmonolithen, dessen Kanäle abwechselnd auf der einen oder der anderen Seite verschlossen sind.

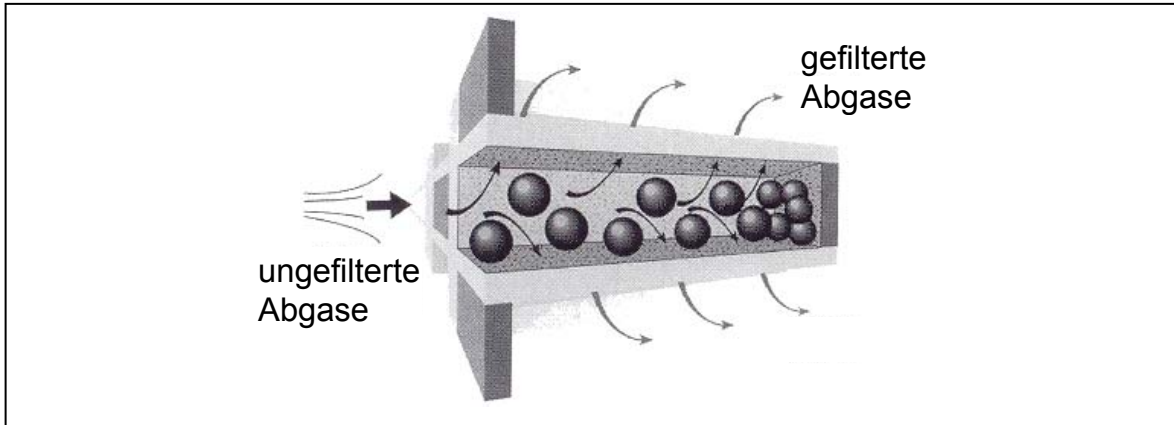


Abbildung 3-3: Prinzip des Partikelfilters [14]

Das Abgas durchströmt die Wände, während die Partikel ausgefiltert werden. Ein technisches Problem stellt die Filterregeneration dar. Partikelablagerungen führen zu erhöhtem Abgasgedruck, wodurch der Kraftstoffverbrauch (bis zu 5 %) steigt. Die Regeneration erfolgt bei diesen Filtern über einen diskontinuierlichen Rußabbrand. Dieser Rußabbrand wird durch Maßnahmen, wie beispielsweise die Senkung der Rußabbrandtemperatur mittels Additiven und / oder der Erhöhung der Abgastemperatur durch motorische Eingriffe, bewerkstelligt. Die Haltbarkeit der Filter wird durch die Neigung zum Verstopfen durch Aschen und die thermische Dauerstabilität beeinflusst.

Demhingegen wird beim CRT-System (Continuously Regenerating Trap) ein kontinuierlicher Rußabbrand ohne Einleitung aktiver Maßnahmen sichergestellt; dies bezeichnet man auch als passive Regeneration. Das Prinzip beruht darauf, dass Ruß mit NO_2 bereits bei Temperaturen von 300 - 450 °C verbrannt werden kann. Das CRT-System besteht aus einer Katalysator-Rußfilter-Einheit. In einem vorgeschalteten Oxidationskatalysator werden zunächst die Schadstoffe CO, HC und NO oxidiert. Das unter anderem gebildete NO_2 reagiert später im nachgeschalteten Rußfilter mit dem dort abgeschiedenen und gespeicherten Kohlenstoff und verbrennt ihn zu CO_2 und wird selbst wieder zu NO reduziert. Die dadurch vermiedenen Temperaturspitzen erhöhen die Filterlebensdauer. Zwingend erforderlich ist beim CRT-System jedoch die Verwendung von schwefelarmem Kraftstoff (bis 10 ppm), da ansonsten eine Deaktivierung des Oxidationskatalysators die Folge wäre. Die Wirksamkeit des Verfahrens wurde in Nkw-Flottenversuchen demonstriert, aber in der Regel sind auch bei Nutzfahrzeugen weitere Regenerationsmaßnahmen vorgesehen. Bei Pkws, die häufig im niedrigen Lastbereich betrieben werden, lässt sich eine vollständige Regeneration des Partikelfilters durch den CRT-Effekt nicht realisieren [49, 62].

3.4 DeNO_x-Verfahren

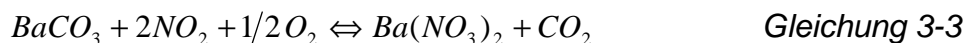
Die Reduzierung der Stickoxide im dieselmotorischen Abgas wird derzeit sehr stark erforscht. Verschiedene Systeme befinden sich in der Entwicklungsphase oder sind bereits in der Serienentwicklung. Die beiden vielversprechendsten Systeme sind zum einen der NO_x-Speicherkatalysator und zum anderen das SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction). Letzteres wird im Kapitel 4 näher erläutert. Andere Systeme, wie beispielsweise das SNCR (selektive nicht katalytische Reduktion) oder das NSCR-Verfahren (nicht selektive katalytische Reduktion), werden im Rahmen dieser Arbeit nicht beschrieben und sind hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

NO_x-Speicherkatalysator

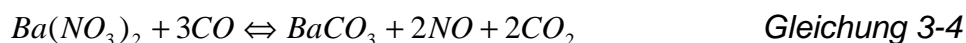
Die Technik eines NO_x-Speicherkatalysators (NO_x Storage Catalyst, NSC) findet sowohl bei direkteinspritzenden Ottomotoren als auch bei Dieselmotoren Anwendung. Der NSC baut die Stickoxide in zwei Schritten ab:

- Beladungsphase: kontinuierliche NO_x-Einspeicherung in die Speicherkomponente des Katalysators im mageren Abgas
- Regeneration: periodische NO_x-Ausspeicherung und Konvertierung im fetten Abgas

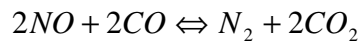
Der NO_x-Speicherkatalysator ist mit chemischen Verbindungen beschichtet, die eine hohe Neigung haben, mit NO₂ eine feste, aber chemisch reversible Verbindung einzugehen. Beispiele hierfür sind die Oxide und Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle, wobei aufgrund des Temperaturverhaltens überwiegend Bariumnitrat verwendet wird. Da nur NO₂, nicht aber NO direkt eingespeichert werden kann, werden die NO-Anteile des Abgases in einem vorgeschalteten oder integrierten Oxidationskatalysator zu NO₂ oxidiert. Im NSC reagiert das NO₂ mit den Verbindungen der Katalysatoroberfläche z.B. Bariumcarbonat (BaCO₃) als Speichermaterial und Sauerstoff (O₂) aus dem mageren Dieselaabgas zu Nitraten:



Der NO_x-Speicherkatalysator speichert so die Stickoxide. Mit zunehmender Menge an gespeicherten Stickoxiden (Beladung) nimmt die Fähigkeit des Katalysators, weitere Stickoxide zu binden, ab. Die Menge der Stickoxide, die den Katalysator passiert, steigt mit der Zeit an und eine Regeneration wird notwendig. Die eingelagerten Stickoxide müssen aus der Speicherkomponente entfernt und in die Komponenten Stickstoff (N₂) und Kohlendioxid (CO₂) konvertiert werden. Hierzu muss im Abgas Luftmangel ($\lambda < 1$), also Kraftstoffüberschuss, herrschen. Als Reduktionsmittel dienen die im Abgas vorhandenen Stoffe CO, H₂ und verschiedene Kohlenwasserstoffe. Die Ausspeicherung, im Folgenden mit CO als Reduktionsmittel dargestellt, geschieht in der Weise, dass das CO das Nitrat (z.B. Bariumnitrat Ba(NO₃)₂) zu N₂ reduziert und wieder ein Carbonat gebildet wird:



Dabei entstehen CO_2 und NO . Eine Rhodium-Beschichtung reduziert anschließend die Stickoxide in der vom Drei-Wege-Katalysator bekannten Weise mittels CO zu N_2 und CO_2 [60]:



Gleichung 3-5

Die prinzipielle Funktion eines NO_x -Speicherkatalysators ist in Abbildung 3-4 dargestellt.

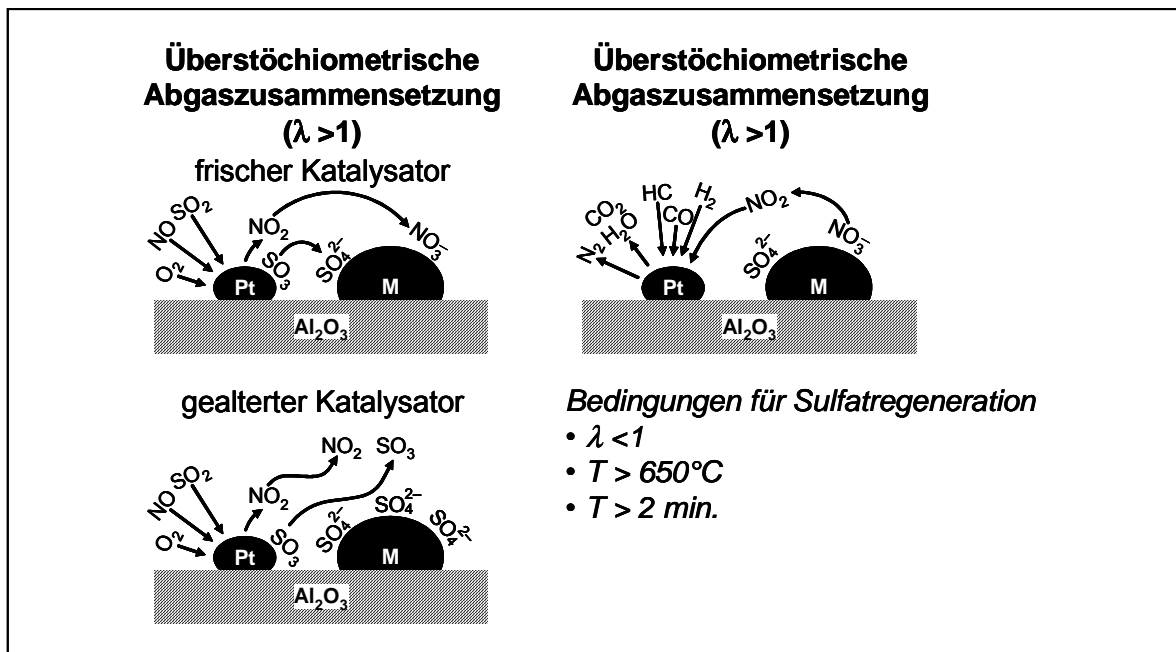


Abbildung 3-4: Funktionsweise des Speicherkatalysators [14]

Es bleibt anzumerken, dass die fehlende Vollastfähigkeit des NSC einen großen Nachteil darstellt. Des weiteren weisen Speicherkatalysatoren eine große Schwefelempfindlichkeit auf, so dass die NO_x -Speicherfähigkeit nachhaltig beeinflusst wird.

4 SCR-Verfahren

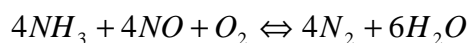
Unter den Verfahren zur Verminderung der Stickoxide in sauerstoffreichem Abgas wird der SCR-Technologie (selective catalytic reduction, SCR) ein großes Potenzial eingeräumt. Diese Technologie ist bereits seit Jahrzehnten bei der katalysierten Nachbehandlung von Rauchgasen im stationären Kraftwerksbereich erprobt und befindet sich derzeit in der Serieneinführung für Nutzfahrzeuge. Die selektive katalytische Reduktion arbeitet im Unterschied zum NO_x-Speicherkatalysator kontinuierlich und greift nicht in den Motorbetrieb ein. Aufgrund des Sauerstoffüberschusses in dieselmotorischen Abgasen ist das Reduktionsvermögen der enthaltenen Kohlenwasserstoffe nicht ausreichend, um Stickoxide zu reduzieren. Aus diesem Grund ist die Zudosierung eines selektiv wirkenden Reduktionsmittels in den Abgasstrom vor dem Katalysator notwendig [60]. Das Prinzip beruht darauf, dass ausgewählte Reduktionsmittel in Gegenwart von Sauerstoff selektiv Stickoxide (NO_x) reduzieren. Selektiv bedeutet hierbei, dass die Oxidation des Reduktionsmittels bevorzugt (selektiv) mit dem Sauerstoff der Stickoxide und nicht mit dem im Abgas vorhandenen molekularen Sauerstoff erfolgt. Hierbei hat sich Ammoniak als das Reduktionsmittel mit der höchsten Selektivität bewährt [49]. Es reagiert mit Stickstoffmonoxid bzw. Stickstoffdioxid zu molekularem Stickstoff und Wasser.

Im folgenden wird auf die chemischen Grundlagen des SCR-Verfahrens, die Katalysatorkonzepte und die NH₃-Bereitstellungsmöglichkeiten eingegangen sowie ein Überblick des derzeitigen Stands der Technik der im Praxisbetrieb erprobten SCR-Verfahren eingegangen.

4.1 Chemismus des SCR-Verfahrens

In den meisten Anwendungen erfolgt die Bereitstellung des Reduktionsmittels NH₃ indirekt, d.h. das zur Reduktion benötigte Ammoniak wird aus einer NH₃-abspaltenden Vorläufersubstanz gewonnen. Die Ammoniakbereitstellung aus Harnstoff erfolgt beispielsweise über einen Thermolyse- und Hydrolyseschritt. Die Zersetzungsreaktionen verschiedener Vorläufersubstanzen sind im Anhang I dargestellt. Bei den nachfolgenden SCR-Reaktionen wird von reinem, zur Verfügung stehendem Ammoniakgas ausgegangen.

Grundsätzlich unterscheidet man zur Stickoxidreduktion am SCR-Katalysator zwei Verfahren, die „direkte Reduktion“ des Rohabgases sowie das Prinzip der „Oxidation vor Reduktion“ [21]. Beide Möglichkeiten weisen eine starke Abhängigkeit zwischen der Katalysatortemperatur und dem möglichen Stickoxidumsatz, der im wesentlichen in der Reaktionskinetik der SCR-Reaktion begründet liegt, auf [46]. Bei der „direkten Reduktion“ reagiert das vorwiegend im Abgas enthaltene Stickstoffmonoxid mit Ammoniak und dem überschüssigen Sauerstoff nach Gleichung 4-1.



Gleichung 4-1

Beim Prinzip der „Oxidation vor Reduktion“ wird durch Verwendung eines platinhaltigen Oxidationskatalysators ein hoher Anteil (maximal 50 %) der primär als NO vorhandenen Stickoxide zu NO₂ oxidiert. Gleichzeitig werden die Produkte der unvollkommenen Verbrennung (CO, HC) gemäß nachfolgenden Reaktionsgleichungen oxidiert:



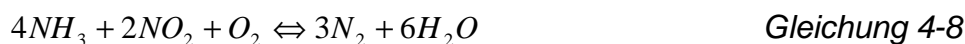
Die Stickoxidreduktion nach Gleichung 4-5 (Verwendung eines vorgeschalteten Oxidationskatalysators) läuft ca. 4 - 10mal schneller ab als nach Gleichung 4-1, der Umsetzung mit Sauerstoff [21]. Die Reaktion kann bereits bei Temperaturen ab 170-200 °C erfolgen. Hierdurch wird eine deutliche Steigerung der NO_x-Konversion im Tieftemperaturbereich ermöglicht.



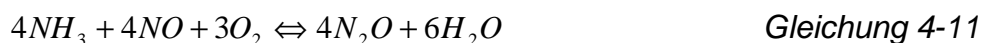
Um einem übermäßigen Reduktionsmittelverbrauch entgegenzuwirken, sollte der maximale NO₂-Anteile nicht wesentlich über 50 % betragen, da dann von einem geänderten Chemismus ausgegangen werden muss. Diesen Chemismus verdeutlicht Gleichung 4-6.

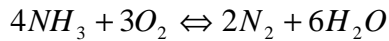


Neben diesen Hauptreaktionen (Gleichung 4-1, Gleichung 4-5 und Gleichung 4-6) finden auch noch folgende Nebenreaktionen statt:



Es kann allerdings auch zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen, die unter dem Begriff der Ammoniakverbrennung zusammengefasst werden [60]. So führen sehr hohe Abgastemperaturen zu einem hohen Ammoniakverbrauch und zur Bildung von Lachgas (N₂O). Außerdem können die Stickoxidemissionen steigen und führen so den gesamten Vorgang des SCR-Verfahrens ad absurdum:





Gleichung 4-14

Wird mehr Reduktionsmittel dosiert als bei der Reduktion mit NO_x umgesetzt wird, so kann es zu einem unerwünschten NH_3 -Schlupf kommen. NH_3 hat eine sehr niedrige Geruchsschwelle (15 ppm) in Umgebungsluft. Die Entfernung des NH_3 kann durch einen dem SCR-Katalysator nachgeschalteten Oxidationskatalysator erfolgen. Dieser Sperrkatalysator oxidiert das eintretende Ammoniak zu N_2 und H_2O .

4.2 SCR-Katalysator

Im Gegensatz zur Drei-Wege-Technik kommen beim SCR-Verfahren keine edelmetallhaltigen Kontakte zum Einsatz, da diese die Bildung von Lachgas begünstigen. Stattdessen haben sich Übergangsmetalloxide als geeignete Aktivkomponenten erwiesen [17]. Bei den bewährten SCR-Katalysatoren handelt es sich vorwiegend um TiO_2 -gestützte $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ -Substrate, wobei die einzelnen Substrate folgende reaktive Eigenschaften besitzen [46]:

- V_2O_5 : sehr hohe Stickoxid-Reduktionsaktivität, hohe SO_2 -Oxidationsaktivität
- WO_3 : mittlere Stickoxid-Reduktionsaktivität, niedrige SO_2 -Oxidationsaktivität

Durch geeignete Kombinationen der Aktivkomponenten können SCR-Katalysatoren mit einem hohen Stickoxidsminderungspotenzial und gleichzeitig geringer Oxidationsaktivität für Schwefeldioxid hergestellt werden. Im tiefen Temperaturbereich wird der mögliche Stickoxidumsatz durch die Kinetik der SCR-Reaktion bestimmt. Eine Vergrößerung der Anzahl an aktiven Zentren geht mit einer Umsatzsteigerung einher. Hohe Vanadinbeladungen bieten Vorteile hinsichtlich der Tieftemperaturaktivität unter 300 °C . Bei höheren Abgastemperaturen ist neben einem Rückgang der Selektivität der Stickoxidreduktion mit einer Oxidation des Reduktionsmittels zu rechnen. Neben dem Mischungsverhältnis und der Menge an Aktivkomponenten hat auch die Art der Aufbringung in den Wash-Coat wesentlichen Einfluss auf den Katalysatorwirkungsgrad. Eine vergrößerte Wash-Coat-Menge bewirkt einen deutlichen Anstieg des Speichervermögens für das Reduktionsmittel [46].

4.3 Ammoniakbereitstellung

Das zur selektiven katalytischen Reduktion benötigte Ammoniak kann auf verschiedene Weisen bereitgestellt werden. Die Bereitstellungsmöglichkeiten lassen sich in drei Gruppen gliedern:

Direkte Speicherung: Bei dieser Bereitstellungsmöglichkeit wird Ammoniakgas bzw. Salmiakwasser verwendet. Diese Reduktionsmittel können ohne zusätzliche Maßnahmen (thermische Zersetzungsprozesse etc.) direkt in den Abgastrakt dosiert werden. Aus sicherheitstechnischen und politischen Randbedingungen werden Dosierkonzepte der direkten Speicherung keine große Zukunft gegeben.

Adsorption und Desorption: Die Speichersubstanzen (Metallsalze, organische Adsorber) adsorbieren NH_3 bei Raumtemperatur und desorbieren es bei höheren

Temperaturen wieder. Hierdurch ist es möglich, das Reduktionsmittel NH_3 ohne Nebenprodukte freizusetzen [59]. Als Speichersubstanzen kommen Erdalkali-Halogenide und Übergangsmetallchloride zum Einsatz.

Thermolyse und Hydrolyse: Durch Zersetzung von Hilfsstoffen durch Thermolyse- und/oder Hydrolyseprozesse wird das Reduktionsmittel NH_3 gewonnen. Diese Hilfsstoffe lassen sich in feste und flüssige Substanzen unterscheiden. Bei der Generierung Ammoniaks aus diesen Hilfsstoffen kann es jedoch zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte kommen.

Einen Überblick der zuvor erwähnten NH_3 -Bereitstellungsmöglichkeiten zeigt Abbildung 4-1:

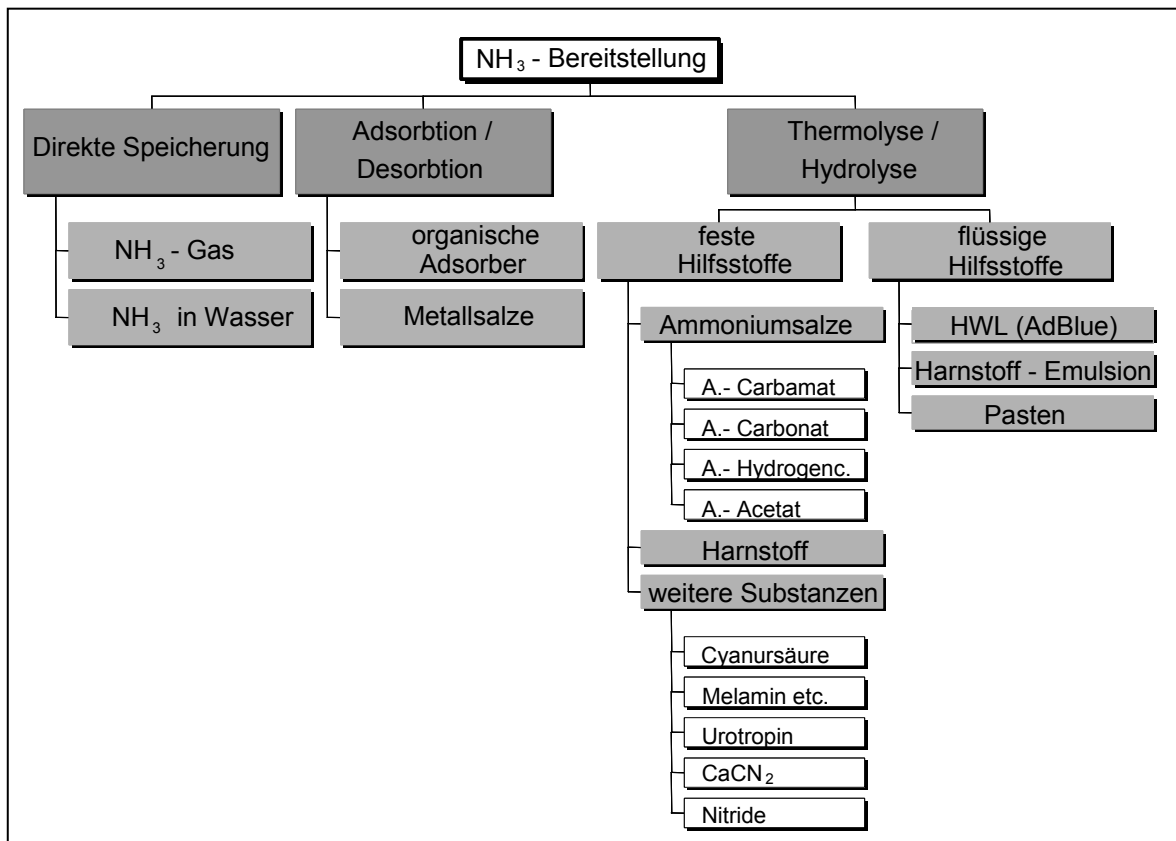


Abbildung 4-1: Bereitstellungsmöglichkeiten von Ammoniak für den Kfz-Einsatz

4.4 Stand der Technik

Derzeit befinden sich mehrere Reduktionsmittel zur NH_3 -Bereitstellung in Erprobung und werden nach verwendetem Reduktionsmittel entsprechend untergliedert:

Harnstoffwasserlösung (flüssig)

Die am weitesten erforschte und favorisierte Möglichkeit der für die SCR-Reaktion benötigten NH_3 -Bereitstellung bildet die der Harnstoffwasserlösung (meist 32,5 Gew.-%). Harnstoffwasserlösung (HWL), auch unter dem Begriff AdBlue geläufig, ist ein flüssiges Reduktionsmittel. Die Dosierung der HWL kann ohne Druckluftunterstützung (Pkw-Bereich) oder mit Druckluftunterstützung (Lkw-Bereich) erfolgen. Im Pkw-Bereich wird die Dosierung mittels Pumpe und Dosier-

ventil direkt in den Abgastrakt eingebracht. Im Lkw-Bereich wird die Harnstoffwasserlösung unter Verwendung der dort zur Verfügung stehenden Druckluft zu einem Aerosolgemisch und anschließend über ein Zerstäuberröhrchen dem Abgastrakt zugeführt. Vorteil der druckluft-unterstützten Variante ist die Möglichkeit der zentralen Platzierung des Zerstäuberröhrchens im Abgastrakt. Hierdurch wird eine homogene Katalysatorbeaufschlagung des Reduktionsmittels gewährleistet, was sich bei der druckluftlosen Dosierung im Pkw-Bereich als problematisch erweist. Durch Thermo- und Hydrolyseprozesse wird die HWL in Ammoniak und CO_2 umgewandelt. Der Ammoniak wandelt anschließend die Stickoxide in Wasser und molekularen Stickstoff am SCR-Katalysator um.

Die Vorteile der HWL-basierten Systeme liegen in der einfachen und sicheren Dosierung, der unbedenklichen Handhabung von HWL sowie der OBD-Fähigkeit (OBD, On-Board-Diagnose).

Neben der zuvor bereits als nachteilig eingestuftem Problematik der homogenen Reduktionsmittelverteilung ist ebenfalls die Nebenproduktbildung bei unvollkommener Zersetzung der HWL zu erwähnen. Die Nebenprodukte können sich auf der Katalysatoroberfläche ablagern und somit die Alterung des Katalysators beschleunigen. Eine vollkommene Zersetzung ist nur dann gewährleistet, wenn ausreichend Zeit und damit verbunden ein ausreichend großes Bauvolumen (Vermischungs-, Zersetzungsstrecke) des Systems vorhanden ist. Daher ist die Verwendung von Harnstoffwasserlösung für den Aufbau kompakter Abgasreinigungssysteme nur bedingt geeignet. Diese Problematik kommt insbesondere bei Systemen mit vorgeschaltetem Oxidationskatalysator oder Kombinationssystemen zum Tragen. Als ebenfalls nachteilig einzustufen ist die unzureichende Wintertauglichkeit (Gefrierpunkt der 32,5 Gew.-%igen HWL liegt bei $-11,5\text{ }^\circ\text{C}$) und das geringe volumen- und massebezogene Ammoniakspeichervermögen [3, 12, 19, 28, 42].

Aus den zuvor erwähnten Gründen bleibt es fragwürdig, ob HWL-gestützte Dosiersysteme für die Pkw-Anwendung geeignet sind. Im Lkw-Bereich werden hingegen derzeit bereits von verschiedenen Herstellern druckluftunterstützte Dosiersysteme zur Serienreife entwickelt oder bereits serienmäßig angeboten.

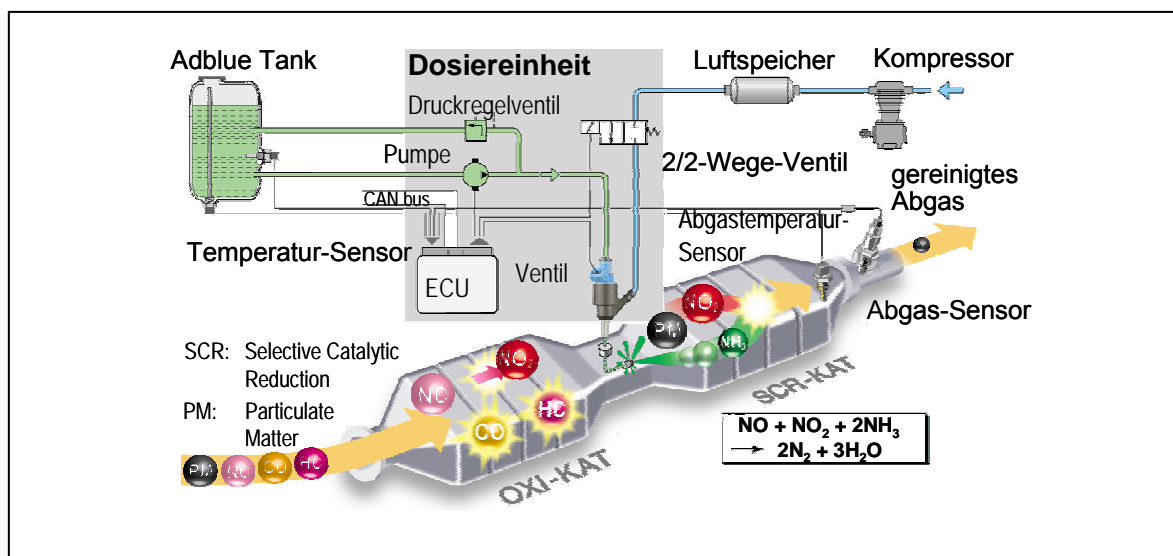


Abbildung 4-2: Druckluft unterstütztes HWL-Dosiersystem [40]

NH₃-Gas (gasförmig)

Die Verwendung des Reduktionsmittels NH₃ in Form von verflüssigtem Ammoniak stellt die einfachste Lösung der prinzipiellen NH₃-Bereitstellungsmöglichkeiten dar. Ein solches System mit einer Ammoniakgasflasche und dazu gehöriger Dosiereinheit wurde bereits bei der Firma Purem entwickelt und getestet. Das Schema dieses Ammoniak-Gasdosiersystems der Firma Purem zeigt Abbildung 4-3.

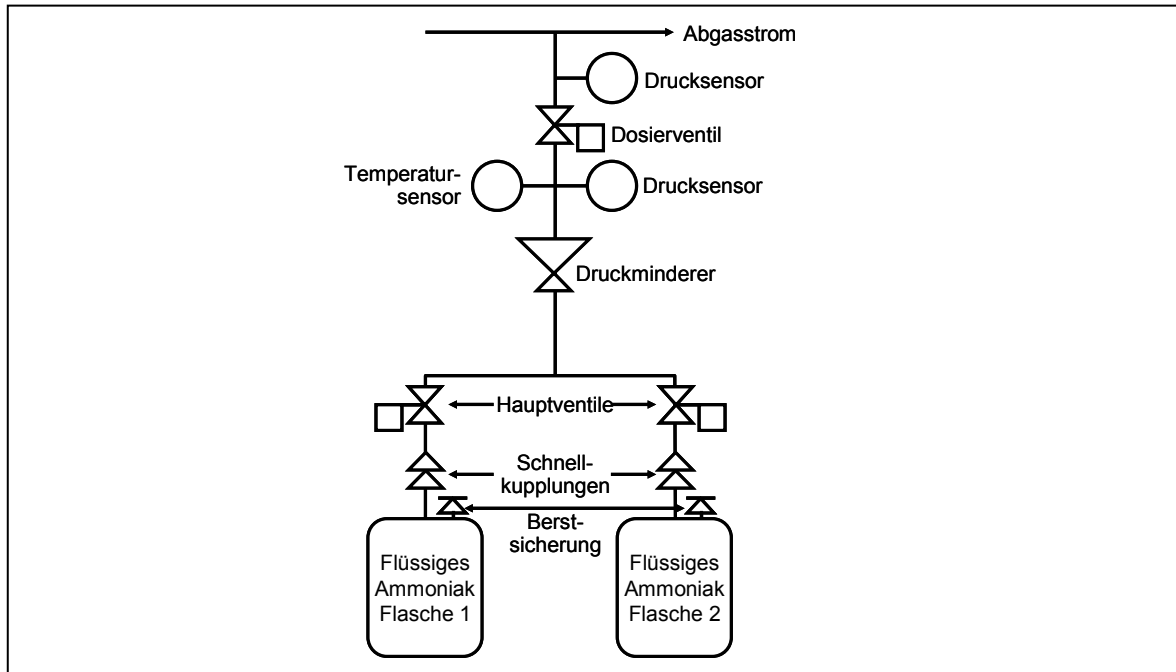


Abbildung 4-3: Schematische Darstellung eines Ammoniak-Dosiersystems [12]

Hierbei wird das Reduktionsmittel Ammoniakgas in Druckbehältern mitgeführt. Der Druck innerhalb der Behälter liegt, abhängig von der Umgebungstemperatur, zwischen 1,5 bar (-25 °C) und 20 bar (50 °C). Das Reduktionsmittel Ammoniak wird mittels Druckminderer aus einer NH₃-Gaskartusche entnommen und über ein getaktetes Dosierventil dem Abgastrakt zudosiert. Zusätzliche Aufbereitungsmaßnahmen, Nebenproduktbildungen, Homogenisierungsprobleme oder unzureichende Aufbereitungszeit treten nicht auf.

Die bereits erwähnten sicherheitstechnischen Randbedingungen verweigerten jedoch die Akzeptanz dieses einfachen und wirksamen Systems.

Harnstoff (fest)

Das Feststoff-SCR-System, welches unter dem Namen GD-Kat (gesteuerter Dieselkatalysator) bekannt ist, wurde und wird im Rahmen eines FVV- bzw. VFI-Projektes an der Universität Kaiserslautern entwickelt. Dieses System arbeitet mit festem Harnstoff zur NH₃-Bereitstellung [63]. Fester Harnstoff, in Form von etwa 2 mm großen Pellets, wird in eine vorgeschaltete Reaktorkammer mittels Zellenrad-Dosierers und Druckluft transportiert. In dieser beheizten Reaktorkammer erfolgt die Umsetzung des Harnstoffes durch Thermo- und anschließender Hydrolyse unter Verwendung eines geringen Abgasteilstroms zu gasförmigem Ammoniak. Die eigentliche Stickoxidminderung erfolgt durch den nachgeschalteten SCR-Katalysator.

Der Aufbau dieses auf Festharstoff beruhenden SCR-Systems ist in Abbildung 4-4 schematisch dargestellt.

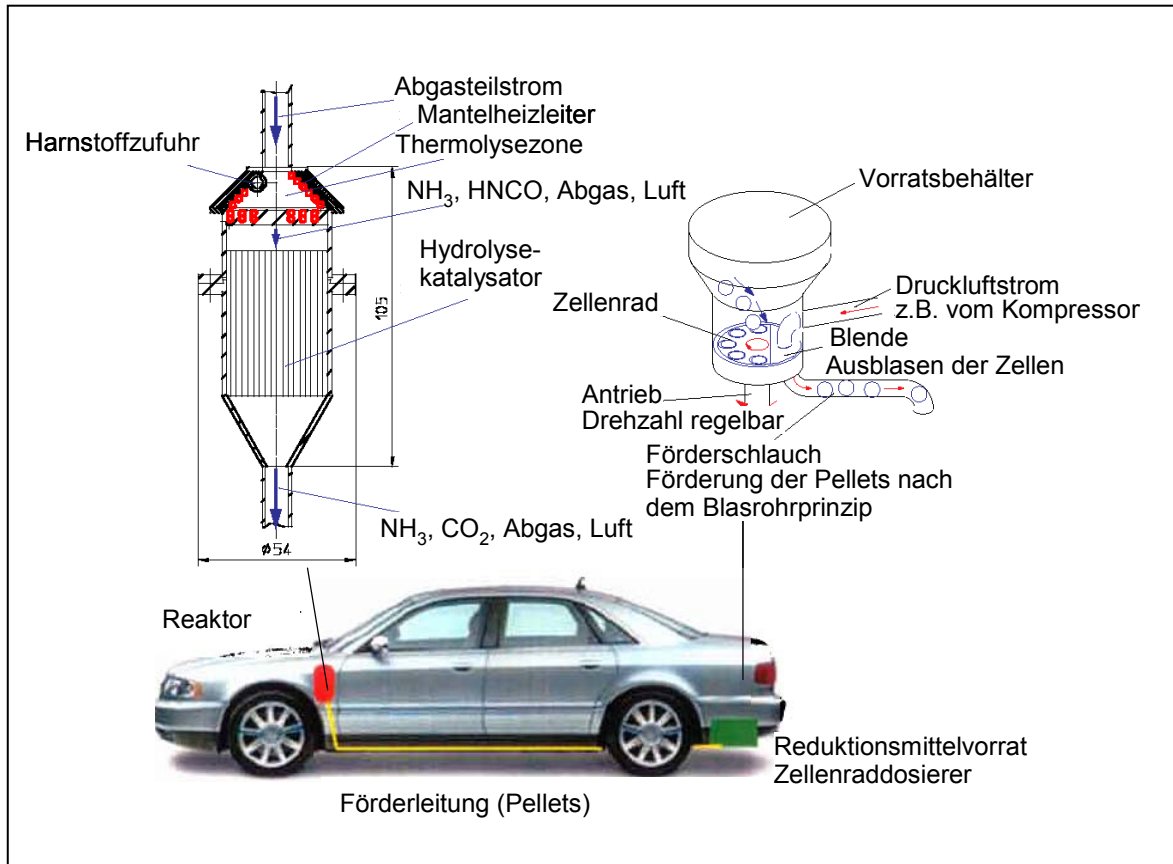


Abbildung 4-4: Schematischer Aufbau des Gesamtsystems „GD-Kat“ [63]

Die Vorteile dieses Systems liegen in der hohen Ammoniakspeicherichte des verwendeten Reduktionsmittels Harnstoff, der unbedenklichen Handhabung und der Wintertauglichkeit. Nachteile besitzt dieses Feststoff-SCR-System in Bezug auf die Entstehung von Folgeprodukten bei der Harnstoffzersetzung.

Ammoniumcarbamat

Wie aus Harnstoffwasserlösung, festem Harnstoff und Ammoniakgas kann man auch aus Ammoniumcarbamat Ammoniak gewinnen. Derzeit sind zwei auf Ammoniumcarbamat als Reduktionsmittel beruhende Dosiersysteme bekannt, die sich hinsichtlich ihrer Funktion, der Sublimation des Ammoniumcarbamats bei Temperaturen über 60 °C (bei Umgebungsdruck), wie folgt unterscheiden:

Feststoffdosiersystem der Firma HJS: Kerngedanke dieses Systems ist die indirekte Wärmeeinkoppelung des Motorkühlwassers ins Ammoniumcarbamatschüttgut. Hierbei wird ein mit Ammoniumcarbamat befüllter Behälter kontinuierlich mit Motorkühlwasser umspült. Der Wärmeeintrag in das Ammoniumcarbamatschüttgut wird hierdurch geschaffen. Durch den durch Sublimation hervorgerufenen Druckanstieg im Behälter kann das gasförmige Ammoniak-Kohlendioxid-Gemisch mittels Dosierventil entnommen werden. Unter Verwendung eines Luft- bzw. Abgasstroms wird dieses Gemisch nach der Dosierstelle dem Abgastrakt zugeführt. Diese Maßnahme vermeidet, dass sich das Gasgemisch an kalten Stellen hinter

der eigentlichen Dosiereinheit als Sublimat niederschlägt, da eine Verdünnung des Gasgemisches erfolgt.

Der Vorteil dieses Systems besteht in der gasförmigen NH_3 -Dosierung und in der Nutzung der Motorabwärme. Der benötigte zusätzliche Energiebedarf zur Sublimierung des Ammoniumcarbamat entfällt. Der Nachteil dieses System liegt in der fehlenden Dynamik, da die Sublimierung über die Wärmeeinkoppelung des Motorkühlwassers sehr träge ist. Zwischen Behälterwand und Ammoniumcarbamat-schüttgut bildet sich ein Gaspolster aus, welches der Funktion einer Wärmesperre gleich kommt und die Sublimationsraten negativ beeinflusst. Einen weiteren Nachteil besitzt dieses System in der Kaltstartphase des Motors. Die zur Sublimation benötigte Kühlwassertemperatur von mehr als $60\text{ }^\circ\text{C}$ liegt zu diesem Zeitpunkt nicht vor. Ein zusätzlicher elektrisch autark beheizter Wasserkreislauf ist notwendig, was jedoch den Vorteil der quasi kostenlos zur Verfügung stehenden Energieeinkoppelung mittels Motorkühlwasser zunichte machen würde. Die notwendige Dynamik ist ebenfalls bei einer solchen Lösung fraglich. Der prinzipielle Aufbau dieses Systems ist in Abbildung 4-5 dargestellt.

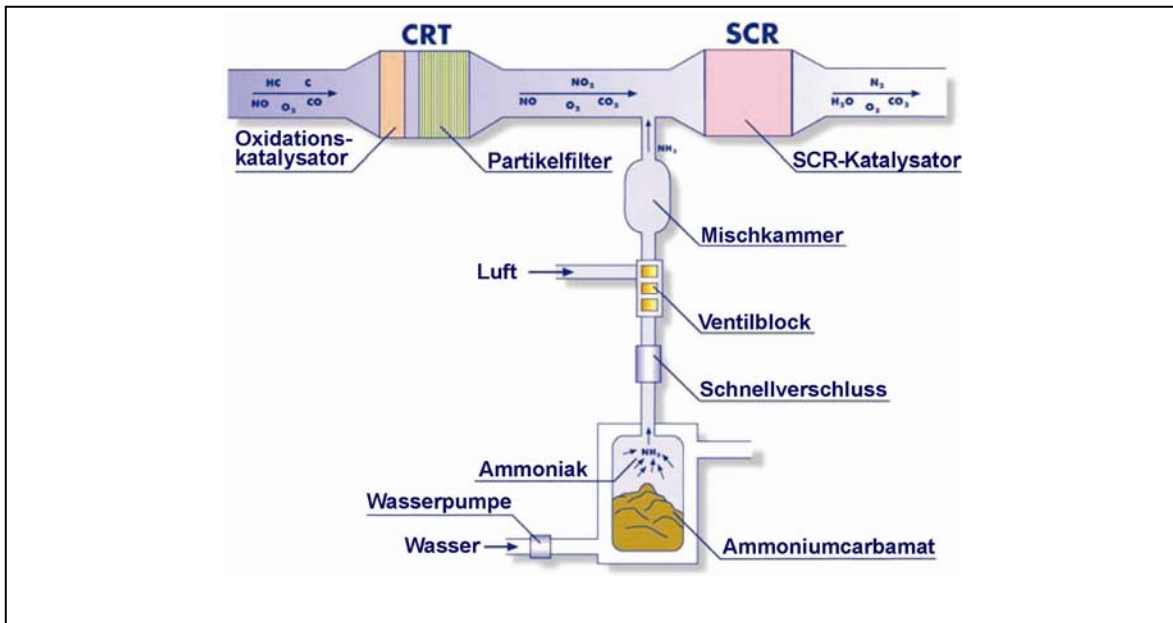


Abbildung 4-5: Feststoff-SCR-System HJS [38, 39]

Feststoffdosiersystem der Firma FEV: Das pulverförmige Ammoniumcarbamat befindet sich als Pressling in einer Kartusche oberhalb der Dosiervorrichtung. Zur Sublimation des Feststoffes wird ein flüssiges Wärmeträgermedium im geschlossenen Kreislauf elektrisch erwärmt und über eine Düse von unten direkt gegen das Ammoniumcarbamat gespritzt. Hierbei entsteht aus dem sublimierten Ammoniumcarbamat ein Gasgemisch aus Ammoniak und Kohlendioxid, wodurch der Druck im Raum unterhalb des Feststoffes ansteigt. Dieser Gasdruck wird mittels Drucksensor erfasst und auf einen vorgegebenen Schwellwert eingeregelt, um ein treibendes Druckgefälle zum Abgasstrang sicherzustellen. Die Dosierung des Ammoniak/Kohlendioxid-Gasgemisches erfolgt über ein proportionales Dosierventil. Der prinzipielle Aufbau dieses Systems ist in Abbildung 4-6 dargestellt [59].

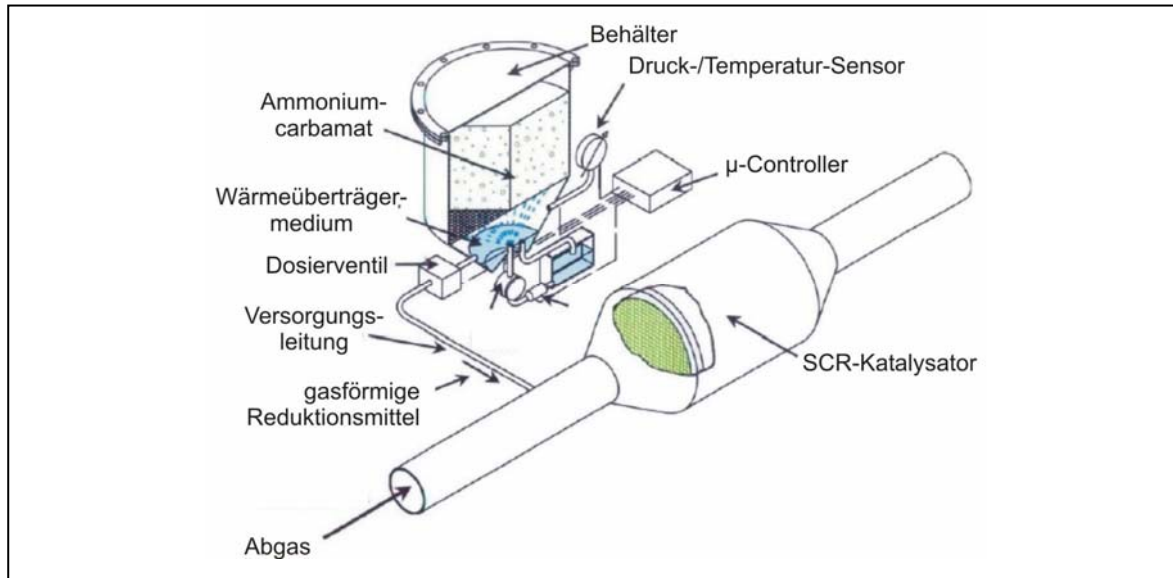


Abbildung 4-6: Feststoff-SCR-System der Firma FEV [18]

Hauptvorteil dieses Systems gegenüber dem HJS-Ammoniumcarbamatsystem liegt im verbesserten Druckaufbauverhalten sowie der Möglichkeit, den Schwell- bzw. Dosierdruck regeln zu können. Nachteilig zu sehen ist der indirekte Wärmefluss über das Wärmeträgermaterial, das zusätzlich elektrisch aufgeheizt werden muss, sowie die erforderliche Abscheidung des Wärmeträgers vom entstehenden Gasgemisch. Durch die über einen längeren Zeitraum anhaltende Bedüsung des Ammoniumcarbamats mit dem Wärmeträgeröl ist ebenfalls eine ungewollte chemische Umwandlung des Ammoniumcarbamats festzustellen. Um dieses umgewandelte Ammoniumcarbamats nun vollständig zu zersetzen, sind höhere Temperaturen als im Vergleich zu nicht gealtertem, frischem Ammoniumcarbamats notwendig [Diplomarbeit M. Amende]. Laut Amende weist dieses System ebenfalls eine nicht zufrieden stellende Systemzuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit bezüglich des Druckaufbauverhaltens und der Dosiercharakteristik auf.

Prinzipiell wurde jedoch der Einsatz Ammoniumcarbamats als potenzielles Reduktionsmittel bestätigt.

5 Aufgabenstellung

Das SCR-Verfahren in seiner klassischen Form ist eines der wirksamsten NO_x -Abgasnachbehandlungssysteme, das derzeit bei Fahrzeugherstellern und Automobilzulieferfirmen zur Einhaltung zukünftiger Emissionsgrenzwerte näher untersucht und entwickelt wird. Hauptnachteil dieser Technologie ist die Notwendigkeit des Mitführens eines zusätzlichen NH_3 -freigebenden Betriebsstoffs zur Reduktion der NO_x -Emissionen. Aus diesem Grund gilt es die Frage zu beantworten, welche NH_3 -abspaltende Vorläufersubstanz die zweckmäßigste und geeignetste ist. Aus sicherheitstechnischen Gründen wird auf die einfachste Möglichkeit, der direkten Verwendung reinen Ammoniakgases aus Druckgasbehältern, verzichtet [8]. Durch die Vielzahl der derzeit bekannten, auf unterschiedlichen Ansätzen beruhender Pkw-SCR-Systeme (vgl. Kapitel 4.4) ist die Fragestellung, welche Vorläufersubstanz zu favorisieren ist, noch nicht eindeutig geklärt. Im Bereich der Nutzfahrzeugsparte besteht dieser Klärungsbedarf jedoch nicht mehr. Hier wird ein System, beruhend auf 32,5 gew.-%iger Harnstoffwasserlösung, bei verschiedensten Zuliefererfirmen bereits zur Serienreife entwickelt. Im Pkw-Bereich gilt es jedoch noch zu klären, welches Reduktionsmittel hierfür am aussichtsreichsten erscheint. Aus diesem Grunde werden innerhalb dieser Arbeit verschiedene potenzielle Reduktionsmittel untersucht und im Anschluss entsprechend auf ihre Eignung hin bewertet. Die Hauptanforderungen an die alternativ zu untersuchenden Reduktionsmittel werden wie folgt definiert :

- hohe gravimetrische und volumetrische Ammoniak-Speicherdichte
- geringer Dampfdruck aus Sicherheitsgründen
- einfache und schnelle Dosierbarkeit über einen weiten Temperaturbereich
- geringer Energieaufwand zur Ammoniakfreisetzung
- vollständige Zersetzung bei Temperaturen kleiner $100\text{ }^\circ\text{C}$ (unter Mitberücksichtigung der Verwendung vorherrschender Wärmequellen, wie z.B. Motorkühlwasser, Motoröl, Abgas)
- gute Umweltverträglichkeit / geringe Toxizität
- einfache zu realisierende Verteilung / Infrastruktur
- wirtschaftlich herstellbar / preiswert
- nebenproduktfreie Zersetzung
- chemische Langzeitbeständigkeit (Lagerung im Vorratsbehälter).

Neben den auf Literaturbasis gestützten Eigenschaften dieser Reagenzien, z.B. volumetrische und gravimetrische Ammoniak-Speicherdichte, sollen ebenfalls Erkenntnisse bei der Bewertung einfließen, die während der Verwendung dieser Substanzen im Laborbetrieb gewonnen werden konnten. Hierbei sei beispielsweise die Handhabung, auftretende Auffälligkeiten bei der Zersetzung der entsprechenden Substanzen etc. genannt. Die Beurteilung und Eignung der verwendeten

Substanzen erfolgt jedoch primär unter dem Aspekt einer möglichen Anwendbarkeit im Pkw-Betrieb.

Insbesondere der Punkt des zur Verfügung stehenden Bauraums im Pkw für das alternative SCR-Dosiersystem inklusive des Reduktionsmittelbevorratungsraums ist zu hinterfragen. Durch ihn wird entschieden, welche Reduktionsmittelbevorratungsstrategie letztendlich zum Tragen kommt. Ist genügend Bauraum vorhanden, kann das System so konzipiert werden, dass eine ausreichend Menge an Reduktionsmittel in Verbindung der geforderten Inspektionsintervallabdeckung (20-30 tkm Service-Intervalle) an Board mitgeführt werden kann. Ist dies nicht der Fall, d.h. der Reduktionsmittelbevorratungsraum muss kleiner ausfallen, kann die Strategie der Wechselkartuschen greifen.

Der Aspekt der Wahl der zuvor genannten Bevorratungsstrategien soll jedoch innerhalb der ersten Phase dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden. Vielmehr wird Wert darauf gelegt, ein alternatives SCR-Dosierkonzept zu erstellen, mit dessen Hilfe und Erkenntnissen weiterführende, seriennahe Dosiersysteme konzipiert werden können.

Prinzipiell soll diese Entwicklung sowohl unter Einbeziehung praktisch durchgeführter Versuchsreihen im Labor als auch auf theoretischen Berechnungen erfolgen.

Nach Aufzeigen der Funktionalität des Reaktors unter Laborbedingungen soll dieser in ein Testfahrzeug integriert werden und durch ausgiebige Versuchsreihen unter realen Bedingungen auf unterschiedlichste Kriterien hin erprobt werden. Kriterien, die während dieses Praxisbetriebs näher untersucht werden, sind z.B. das Kaltstartverhalten, die Systemdynamik und der benötigte Energiebedarf zur Reduktionsmittelfreisetzung in Verbindung des erhöhten Kraftstoffverbrauchs bei Betrieb des SCR-Dosiersystems.

Die Erprobung erfolgt mit Hilfe sogenannter Funktionsmodelle, die mit dem Software-Tool ASCET (Advanced Simulation and Control Engineering Tool) programmiert werden. Ziel ist es, unter Einbeziehung der Dosierstrategie und der damit verbunden Vermeidung eines NH_3 -Schlupfs, die während des dynamischen Fahrbetriebs entstehenden NO_x -Emissionen zu minimieren. Nach diesen Vorarbeiten und gewonnenen Erkenntnissen im Fahrbetrieb wird das maximal mögliche NO_x -Minderungspotenzial des Systems im Rahmen von europäischen und amerikanischen Rollentests analysiert und bewertet.

6 Messtechnik

Prinzipiell wird zwischen der Labormesstechnik für die Grundsatzversuche und der später im Fahrbetrieb verwendeten Fahrzeugmesstechnik unterschieden. Diese Technik ist notwendig, um eine kontrollierte Zersetzung des verwendeten Reduktionsmittels sowie eine einwandfreie Regelung und Steuerung des Gesamtsystem-Reaktors zu gewährleisten.

6.1 Labormesstechnik

Bei den Reaktoren wird die zur Zersetzung der Reduktionsmittel benötigte Energie rein über Glühstiftkerzen (GSK) oder in Kombination der GSK und eines regelbaren Thermostats, welcher den Wärmeeintrag mittels Kühlwasser simuliert, eingekoppelt. Die Bestromungsdauer der Glühstiftkerzen und die damit verbundene Glühstiftkerzentemperatur lässt sich durch Variation des Tastverhältnisses und der Tasterfrequenz variabel gestalten. Die notwendige Glühstiftkerzenleistung wird unter Verwendung einer Stromzange gemessen. Die Wärmeeinkoppelung der Glühstiftkerzen in den beheizten Stempel erfolgt bei allen Reaktoren in Formschluss. Die Detektierung der bei der Sublimation entstehenden Gase NH_3 und CO_2 erfolgt über eine Gasanalytik der Firma Fisher-Rosemount. Die Messdatenerfassung wird mittels LabView realisiert. Der Aufbau und die Funktionsweise der untersuchten Reaktoren wird in Kapitel 9 näher beschrieben.

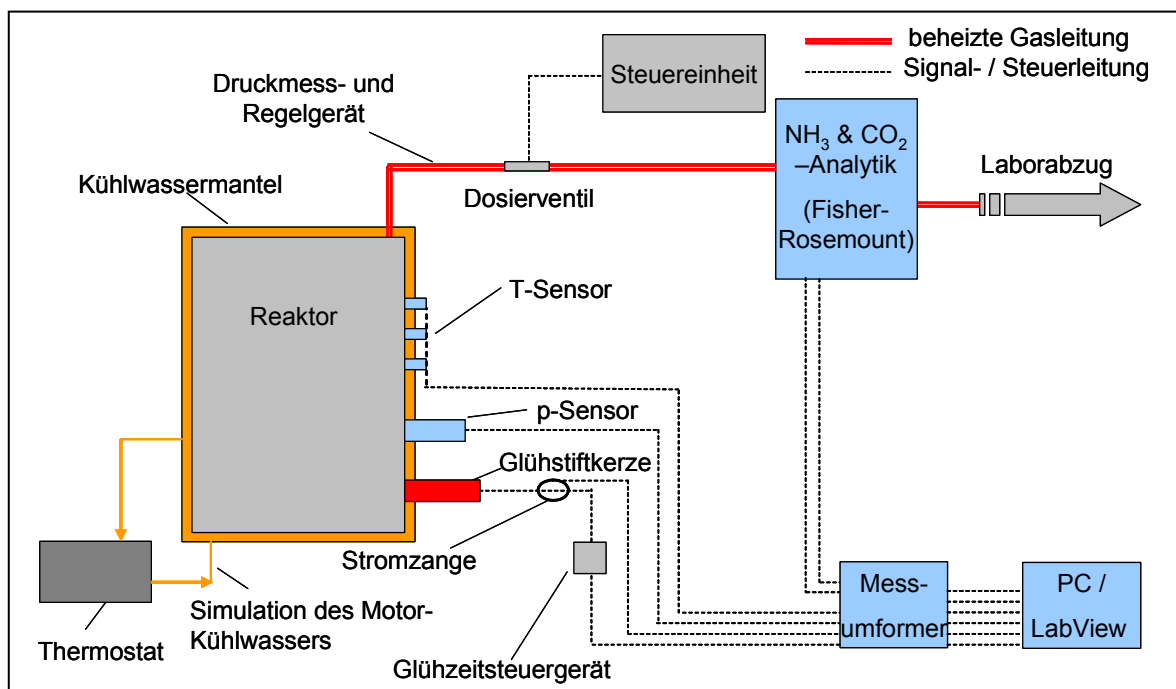


Abbildung 6-1: Verwendete Labormesstechnik

6.1.1 Temperaturmessung

Zur Temperaturmessung im Gasraum, am Stempel und im Kühlwassermantel werden handelsübliche Thermoelemente nach DIN EN 60584 (Typ K) verwendet.

Der Einsatzbereich der eingesetzten 1 mm-Thermoelemente liegt zwischen -40 °C und 1000 °C.

6.1.2 Druckmessung

Die Erfassung des Behälterdruckes stellt eine der wichtigsten Messgrößen dar. Sobald ein gewisses Druckniveau erreicht ist, kann das Dosierventil geöffnet und die Sublimationsgase entnommen werden.

Die Druckmessung erfolgt über einen piezoresistiven Absolutdruckaufnehmer (Typ 4075 A 20) der Firma Kistler. Der Drucksensor besitzt als Aufnehmerelement eine Silizium-Messzelle mit eindiffundierten, piezoresistiven Widerständen. Piezoresistiv bedeutet, dass der spezifische Widerstand unter mechanischer Beanspruchung (elastische Verformung der Membrane durch Druckeinwirkung) verändert wird. Diese Widerstände sind zu einer Wheatstone-Brücke zusammengeschaltet und so angeordnet, dass sich unter Druck bestimmte Widerstände vergrößern und sich die verbleibenden verkleinern. Die Versorgung des Drucksensors erfolgt über eine 12 V-Konstantstromquelle, wie sie im Pkw vorhanden ist. Die Messgenauigkeit wird von Kistler mit $\pm 0,2$ % angegeben. Der Messbereich liegt für den oben genannten Typ zwischen 0 und 10 bar Absolutdruck und ist bei Betriebstemperaturen von 20 bis 120 °C einsetzbar.

6.1.3 Leistungsmessung

Die benötigte Leistung der eingesetzten Glühstiftkerzen wird mittels einer sogenannten Gleichstrom-Wechselstromzange der Fa. Chauvin Arnoux ermittelt. Die Stromzange ermittelt über das induzierte Magnetfeld die Stromstärke, die durch die Glühstiftkerzen fließt. Die Messung wird mit einer Hallsonde durchgeführt, die einen Spannungswert an ein Oszilloskop liefert. Über den proportionalen Zusammenhang zwischen Leistung und Stromstärke kann bei bekannter anliegender Spannung die elektrische Leistung errechnet werden.

6.1.4 Gasanalytik

Das Gasanalytensystem der Firma Fisher-Rosemount wird zur Messung der bei der Sublimation der Reduktionsmittel entstehenden Gase Kohlendioxid und Ammoniak verwendet. Die Analytik wurde für eine kontinuierliche Konzentrationsbestimmung konzipiert. Hierzu wird die photometrische Messung als Analysenmethode eingesetzt. Ammoniak und Kohlendioxid haben im infraroten Bereich charakteristische Absorptions-Spektren. Temperaturstrahlung, die durch eine Gasart tritt, erleidet eine Schwächung der Intensität. Diese Intensität ist ein Maß für die Konzentration des jeweiligen Gases. Die Gasart an sich wird über die Wellenlänge der Absorptionsbanden bestimmt. Auf die genaue Messmethode wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht eingegangen, sondern auf die Betriebsanleitung des Herstellers verwiesen [35]. Das Flussbild der Gasanalytik ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

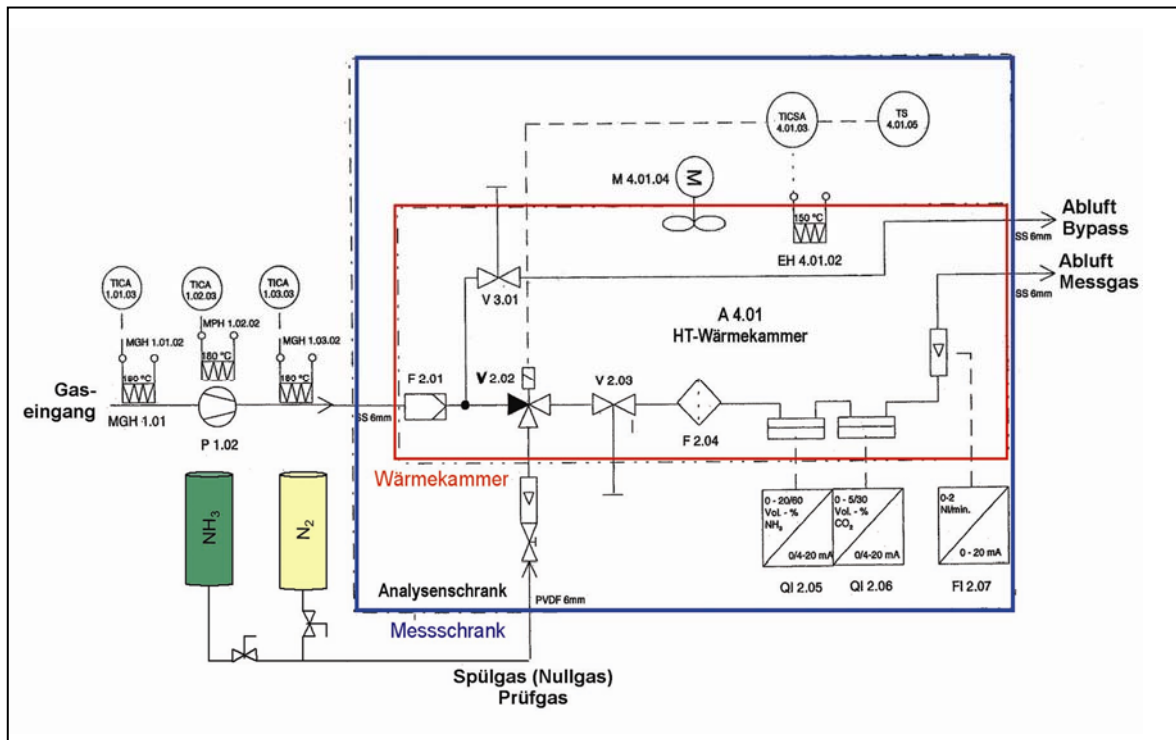


Abbildung 6-2: Flussbild der Messgasanalyse [35]

6.1.5 Ansteuerung der Glühstiftkerzen

Die schnelle Aufheizung des Heizstempels ist ein wesentlicher Vorteil der Reaktorkonzepte. Die Systemdynamik wird durch handelsübliche Duraterm Glühstiftkerzen (GSK) sichergestellt. Diese GSK können innerhalb von weniger als vier Sekunden Spitzentemperaturen von bis zu 1000 °C liefern (siehe Anhang II). Die Sublimierer arbeiten mit mehreren Glühstiftkerzen, um den Heizstempel schnell und homogen zu erhitzen. Die kurze Aufheizzeit der Glühkerzen bedarf jedoch hoher elektrischer Energie. Um dieses Problem bei der Verwendung von drei bzw. vier Kerzen zu minimieren, werden die Glühstiftkerzen einzeln angesteuert. Die Steuerung erfolgt über ein handelsübliches Glühzeitsteuergerät (GZS) und gewährleistet ein Minimum an benötigter Energie während des Aufheizvorgangs. Die Regelung und Einstellung wird über die Frequenz und das Tastverhältnis eines pulsweiten modulierten Signals (PWM-Signal) realisiert. Das Tastverhältnis gibt den prozentualen Anteil einer Periodendauer des Signals an, in der Strom durch die Glühstiftkerze fließt. Die restliche Zeit der Periodendauer bleibt diese Glühstiftkerze stromlos und eine andere Glühstiftkerze wird versorgt. Dem Ausschalten des einen Kanals folgt das Einschalten des nächsten. Ziel ist es, die Bordnetzbelastung auszumitteln, um damit Stromspitzen bzw. Spannungseinbrüche durch die getakteten Ströme so weit wie möglich zu minimieren. Durch diese Regelung wird der Heizstempel gleichmäßig bei minimalem Energiebedarf aufgeheizt.

Neben dem GZS wird zur Einstellung von Frequenz und Tastverhältnis ein Frequenzgenerator und eine zusätzliche Schaltbox benötigt. Die Überwachung der Heizungsregelung über das Pkw-Steuergerät ist durch die Einbeziehung vorhandener Komponenten (GZS und Schaltbox) problemlos realisierbar. Die Sublimiersysteme sind somit OBD-tauglich (OBD = On-Board-Diagnose). Im Laborein-

satz erfolgt die Überwachung über einen Oszillographen. Abbildung 6-3 zeigt den prinzipiellen Laboraufbau.

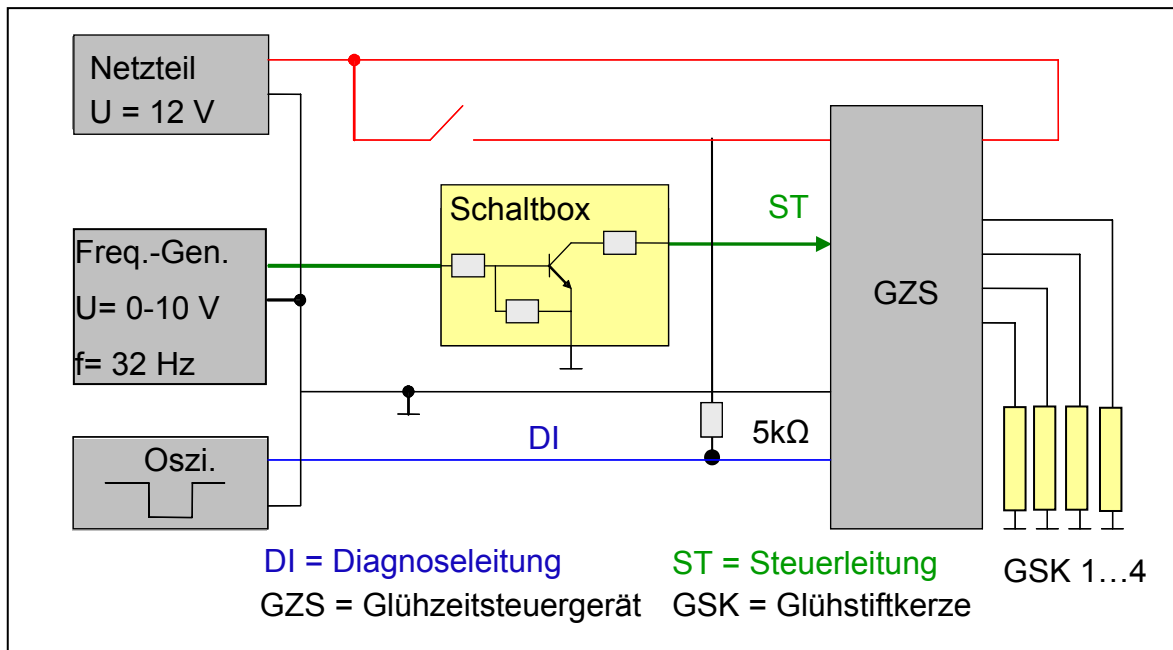


Abbildung 6-3: Laboraufbau für die Ansteuerung der Glühstiftkerzen

6.1.6 Dosierventil

Das gasförmige Reduktionsmittel wird unter Verwendung eines getakteten, pulsweiten modulierten Dosierventils aus dem Gaspufferraum des Reaktors entnommen. Bei dem Taktventil handelt es sich um ein Dosierventil des Typs Bosch EV14, das als Saugrohreinspritzventil im Ottomotorenbereich Verwendung findet. Dieses Taktventil wird ohne zusätzliche Modifikationen bei den bestehenden Rahmenbedingungen der Reaktoren eingesetzt. Bei einer Frequenz von 4 Hertz und einer Variation des Tastverhältnisses besteht ein lineares Verhältnis zum Reduktionsmittelmassenstrom. Demnach können je nach eingestellter Frequenz und Tastverhältnis verschiedene Dosiermengen eingestellt werden.

6.1.7 Messdatenerfassung

Die erfassten Messwerte der einzelnen Geräte (Thermoelemente, Drucksensor, Stromzange und Gasanalytik) werden über eine Wandlerbox (Typ: DEWE-Rack 4) in Form von Spannungen einem herkömmlichen PC zugeführt. Die Steuerung, Regelung sowie die Messdatenerfassung erfolgt unter Verwendung der Programmiersprache LabView. Abbildung 6-4 zeigt den schematischen Aufbau der im Labor verwendeten Messtechnik. Damit ist es möglich, acht Temperaturen sowie acht verschiedene Spannungen zu erfassen. Des weiteren besteht die Möglichkeit, pulsweitenmodulierte Signale vom LabView-Rechner auszugeben, so dass beispielsweise das Dosierventil und die Glühstiftkerzen über ein PWM-Signal angesteuert werden können. Das speziell zur Messwarterfassung geschriebene LabView-Programm verarbeitet die eingelesenen Messwerte mit Hilfe von Messdatenerfassungskarten und speichert sie in Dateien ab.

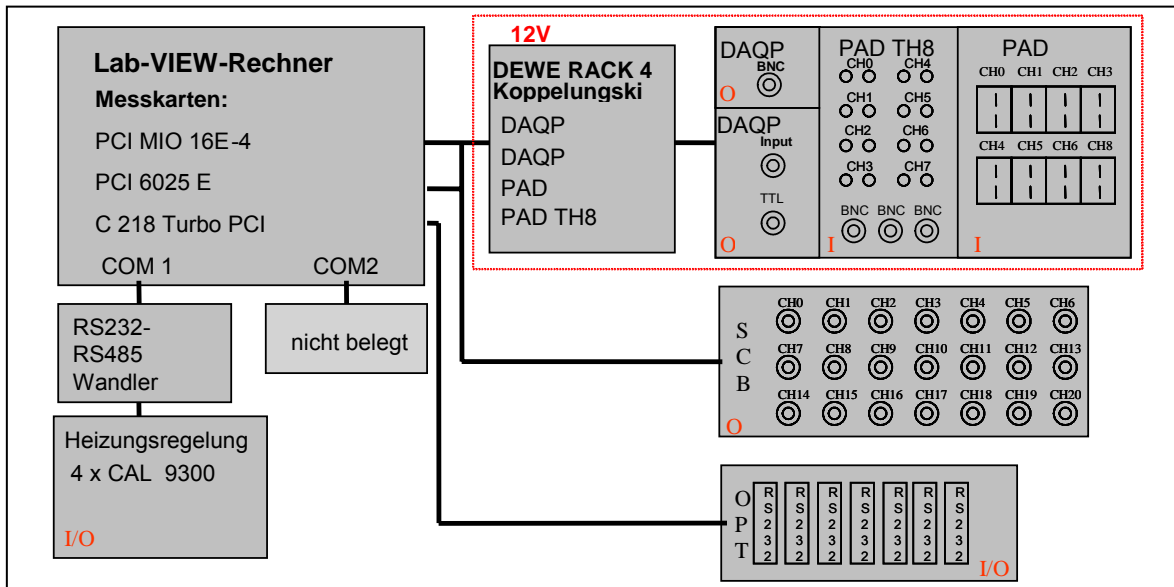


Abbildung 6-4: Funktionsschaltbild der Labor-Messdatenerfassung

6.2 Fahrzeugmess- und Steuerungstechnik

Für die Steuerung und Regelung des Feststoff-SCR-Systems müssen verschiedene Messgrößen vom Reaktor und Versuchsfahrzeug erfasst werden. Durch Ausbau des Ersatzrades kann der Raum der Ersatzradmulde für den Einbau der benötigten Mess- und Steuerungstechnik genutzt werden. Der Drucksensor, die verwendeten Thermoelemente und die Stromzange der Fahrzeugmesstechnik entsprechen den beschriebenen Komponenten aus Kapitel 6.1.

Da das Fahrzeug serienmäßig mit einem BOSCH-Motorsteuergerät vom Typ EDC 15+ (Electronic Diesel Control) ausgerüstet ist, muss es gegen ein ETK-Motorsteuergerät (Emulation-Tast-Kopf) der Firma ETAS ausgetauscht werden. Nur so ist es möglich, über die Schnittstelle des ETK-Steuergerätes zum Echtzeitrechner (ES1000) Daten wie Luftmasse, Einspritzmenge und Motordrehzahl einlesen zu können. Hierbei bildet das ASCET-Modell die Grundlage zur Steuerung und Regelung des Feststoff-SCR-Systems (siehe Kapitel 11).

In den folgenden Kapiteln wird die verwendete Fahrzeugmesstechnik näher beschrieben.

6.2.1 NO_x-Sensoren

Um auch auf Straßentests Messergebnisse über den NO_x-Umsatz zu erhalten, wird das Versuchsfahrzeug mit 2 NO_x-Sensoren ausgerüstet. Sensor 1 befindet sich direkt hinter dem Motorkrümmen und misst die Rohemissionen, Sensor 2 zwischen SCR-Kat und Mitteldämpfer und misst die NO_x-Konvertierungsrate (siehe Abbildung 10-2). Der prinzipielle Aufbau dieser Sensoren ist in Abbildung 6-5 erläutert.

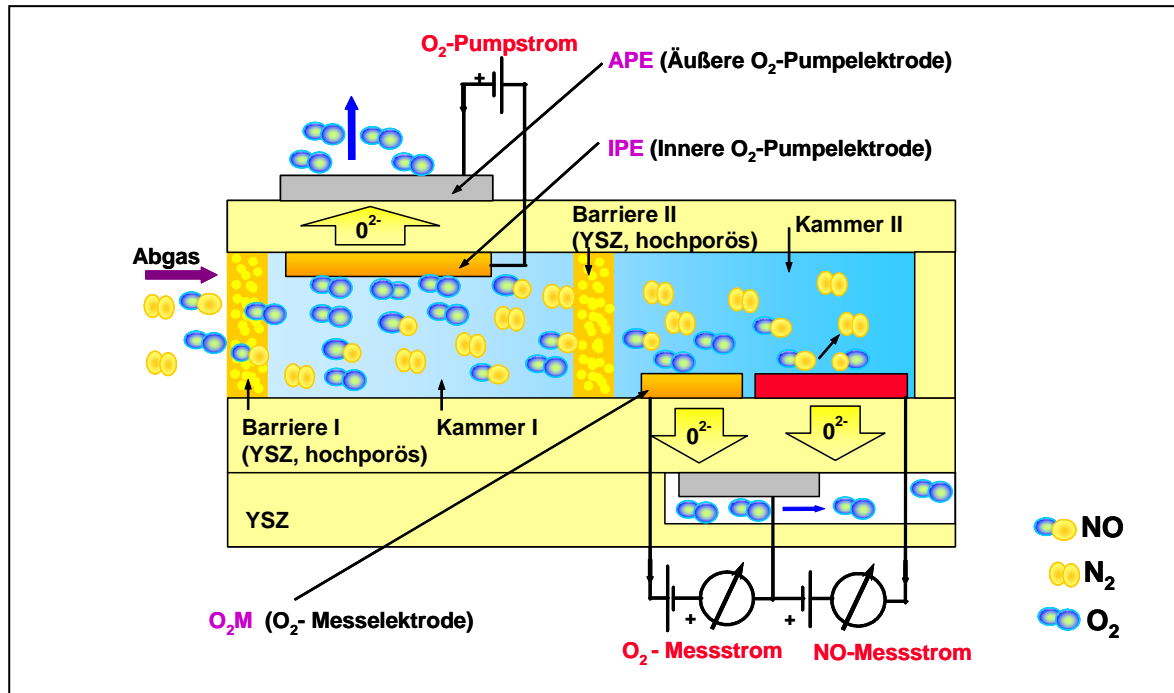


Abbildung 6-5: Aufbauschema eines NO_x-Sensors [40]

Im Betrieb muss der NO_x-Sensor auf eine Temperatur von ca. 750 °C eingeregelt werden. Dies erfolgt mit Hilfe eines integrierten Heizwiderstands und einem ebenfalls integrierten PT-100-Thermoelement.

Die NO_x-Sensoren liefern ein Spannungssignal zwischen 0 und 5 Volt, das durch eine Kennlinie in NO_x-Konzentrationen umgerechnet wird.

6.2.2 Komponenten zur Steuerung des Systems

Die Steuerung des Systems basiert auf mehreren Komponenten. Basis hierbei ist der Echtzeitrechner ES1000. Als Schnittstelle zu den Eingangsgrößen kommen die Eingangsbaugruppen SIM-THERMO (Temperaturen) und SIM-SENS (Spannungs-Signale) der Firma IPETRONIK zum Einsatz. Motorrelevante Daten (Drehzahl, Einspritzmenge, Luftmasse) werden über das ETK-Steuergerät an die ES1000 übertragen. In Abbildung 6-6 sind alle benötigten Messstellen, Steuer- und Regelungsgrößen des Reaktors dargestellt.

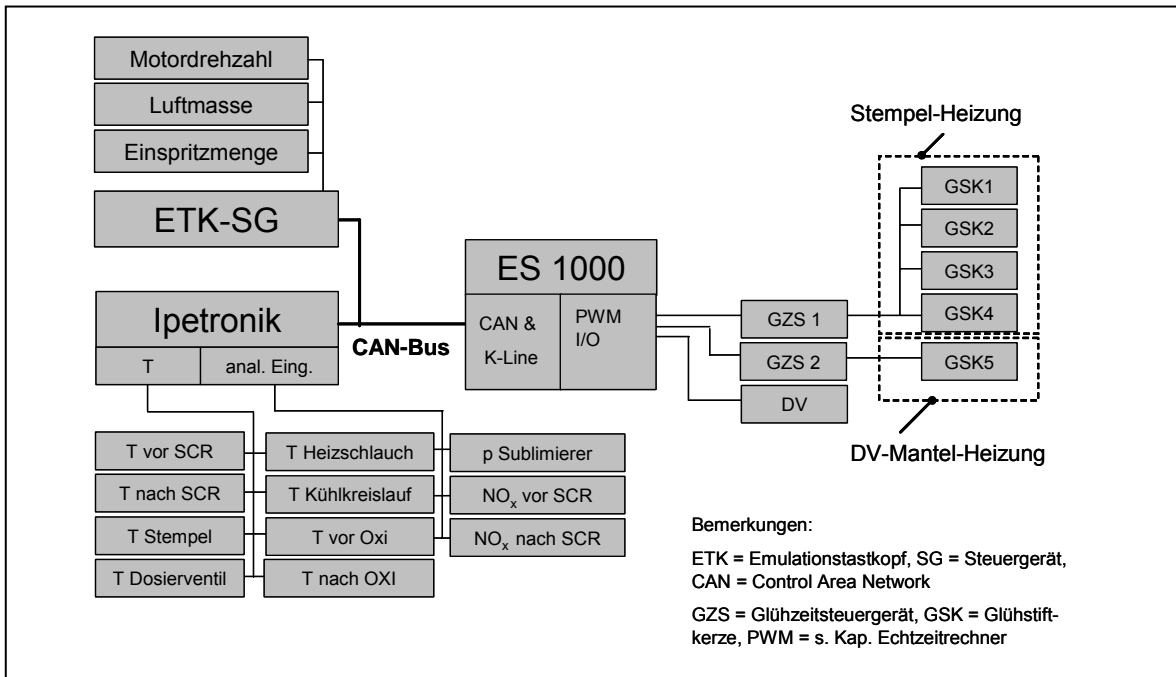


Abbildung 6-6: Kommunikationsschaltplan Sublimierer

6.2.2.1 Echtzeitrechner ES1000

Zur Steuerung des SCR-Dosiersystems wird ein echtzeitfähiger Rechner vom Typ ES1000 der Firma ETAS eingesetzt. Das ES1000 ist modular aufgebaut und beinhaltet verschiedene Interface-Karten, die die Schnittstellen zum Dosiersystem bilden.

Zur Signalausgabe wird die PWM-Karte verwendet, die pulswertenmodulierte Signale ausgeben kann. Über diese werden das Dosierventil und das Glühzeitsteuergerät geregelt (siehe Abbildung 6-7).

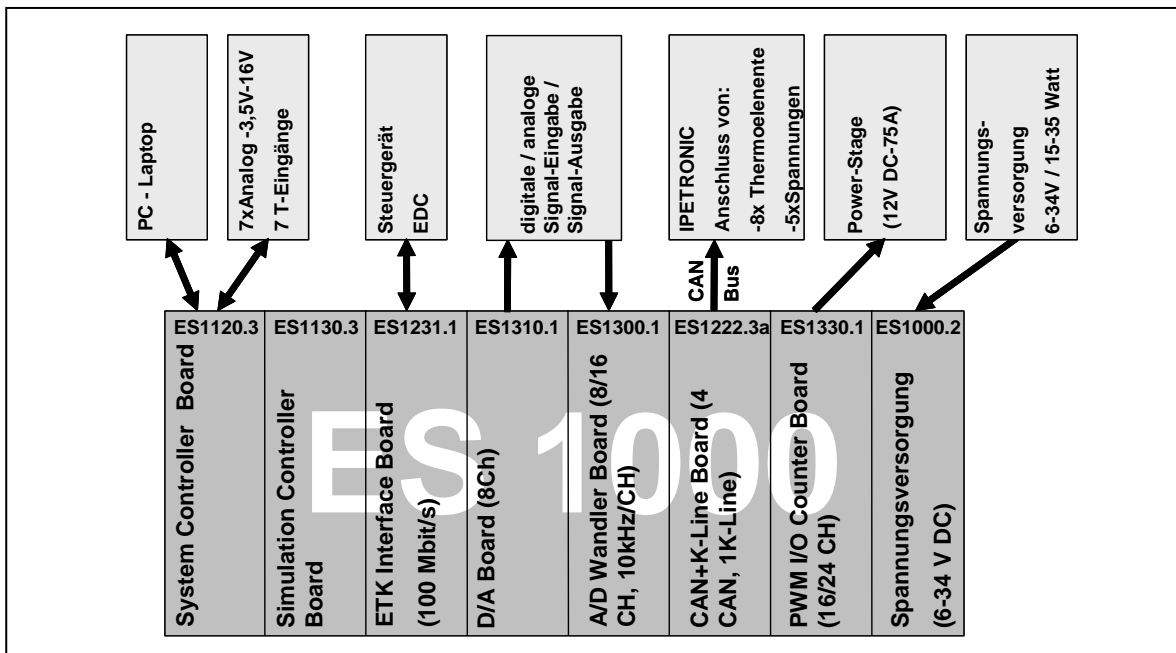


Abbildung 6-7: ES1000 mit verwendeten Interface-Karten

6.2.2.2 ETK-Steuergerät

Das serienmäßig eingebaute Steuergerät mit dem Softwarestand EDC 15+ wird gegen ein ETK-Steuergerät getauscht. Mit Hilfe des ETKs ist nun lesender und schreibender Zugriff auf die hinterlegten Applikationskennfelder durch die ES1000 möglich.

In Tabelle 6-1 sind die Variablen dargestellt, auf die lesend zugegriffen wird.

Tabelle 6-1: Variablen ETK-Steuergerät

| Bezeichnung im Modell | ETK-Messgrößen [Einheit] |
|-----------------------|--------------------------|
| nETK | Motordrehzahl [1/min] |
| LMETK | Luftmasse [kg/h] |
| EMETK | Einspritzmenge [mg/Hub] |

6.2.2.3 IPETRONIK

Zum Erfassen der Messgrößen kommt Messtechnik der Fa. IPETRONIK zum Einsatz. Hierbei wird zum Erfassen der Temperaturen die SIM-THERMO und der analogen Messwerte die SIM-SENS-Hardware verwendet. Beide übertragen die Messgrößen per CAN-Bus an die ES1000.

Belegung der Thermoelement-Eingänge:

Die Daten der Thermoelemente werden mit dem Thermo-Scan direkt in Temperaturwerte umgewandelt und können somit im ASCET-Modell direkt eingelesen werden.

Tabelle 6-2 zeigt die Temperatur-Messstellen für die Steuerung des Systems.

Tabelle 6-2: Thermoelementbelegung

| Bezeichnung im Modell | Messstelle |
|-----------------------|---|
| T_Dosierventil | Temperatur am Dosierventil |
| T_Stempel | Temperatur Heizstempel, zentral zwischen der GSK |
| T_KKL | Temperatur der Kühlflüssigkeit im Rücklauf des Sublimierers |
| T_vSCR | Temperatur vor SCR-Katalysator |
| T_nSCR | Temperatur nach SCR-Katalysator |
| T_OxiPos1 | Temperatur vor Oxi-Katalysator |
| T_OxiPos2 | Temperatur nach Oxi-Katalysator |
| T_Schlauch | Temperatur Heizschlauch |

Belegung der Analog-Eingänge:

Die Spannungssignale der anderen Sensoren müssen mit Hilfe von Kennlinien in die benötigte physikalische Größe umgewandelt werden. In Tabelle 6-3 ist die Belegung der Analog-Eingänge dargestellt.

Tabelle 6-3: Belegung der Analogeingänge

| Bezeichnung im Modell | Messstelle |
|--------------------------|--|
| SensNO _x _Pre | NO _x -Sensor nach Abgaskrümmen |
| SensNO _x _Pst | NO _x -Sensor nach SCR-Katalysator |
| Sens_HC | HC-Sensor nach SCR-Katalysator |
| P_Sublimierer | Gasdruck im Sublimierer |
| P_GZS | Leistungsaufnahme der Dosierventilheizung sowie der Stempelheizung |

6.2.3 ASCET

Auf einem PC wird durch das Simulationstool ASCET ein Modell erstellt, das für die Steuerung und Regelung des Sublimierer-Systems zuständig ist (Kontrollebene). Der Aufbau und die Funktionsweise des ASCET-Modells wird im Kapitel 11 näher beschrieben. Das auf einer grafischen Oberfläche programmierte Modell wird in ausführbaren Programmcodes generiert und über eine Ethernet-Verbindung, der sog. Echtzeitebene, auf den Echtzeitrechner ES1000 übertragen.

Die ES1000 bildet wiederum die Schnittstelle zum Fahrzeug und zum Reaktor, der sog. Hardwareebene. Über die Ethernet-Verbindung zwischen Kontrollebene und Echtzeitebene können während des Betriebes alle Prozesse beobachtet und beeinflusst sowie Daten aufgezeichnet werden.

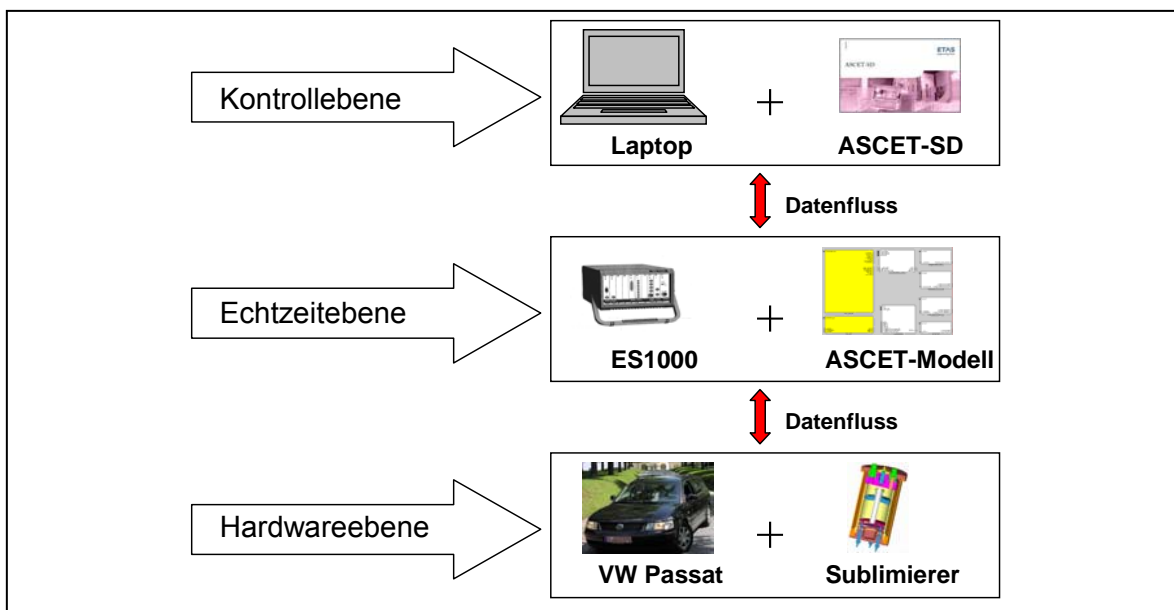


Abbildung 6-8: Kommunikationsebenen Laptop - ES1000-Hardware

7 Auswahl der ammoniakliefernden Substanzen

Begründet auf den zuvor vorgestellten Anforderungen (siehe Kapitel 5) an das optimale Reduktionsmittel, werden folgende NH_3 -Vorläufersubstanzen untersucht:

- Ammoniumhydrogencarbonat NH_4HCO_3
- Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- Ammoniumacetat $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$
- Ammoniumcarbamat $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$
- Harnstoff $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
- Cyanursäure $(\text{HNCO})_3$
- Ammoniak NH_3
- 32,5 Gew.-%ige Harnstoff-Wasser-Lösung $(\text{NH}_2)_2\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$

Die Zersetzungsreaktionen der betrachteten Substanzen sind im Anhang I detailliert dargestellt.

7.1 Vergleich der Reduktionsmittel auf Literaturbasis

Nachfolgende Tabelle zeigt chemische und physikalische Eigenschaften der ausgewählten NH_3 -Vorläufersubstanzen auf. Bei den Betrachtungen ist insbesondere der volumenbezogene sowie der gravimetrische Ammoniakanteil von Interesse. Des Weiteren wird die Reduktionsleistung ebenfalls volumetrisch und gravimetrisch in Abhängigkeit des vorliegenden SCR-Reaktions-Chemismus (siehe Kapitel 4.1) errechnet. Aussagen hinsichtlich der Dichte, des Gefrierpunkts, der benötigten latenten Wärme zur NH_3 -Freisetzung und des Dampfdrucks sind in Tabelle 7-1 vergleichend dargestellt. Die aufgeführten Bezugskosten der Reduktionsmittel sind nicht repräsentativ für die Abnahme in größeren Mengen zu verstehen und bilden lediglich eine Orientierungshilfe für den Versuchsbetrieb im Labor.

Tabelle 7-1: Eigenschaften der untersuchten Reduktionsmittel
[20, 24, 27, 29, 30, 36, 37, 51]

| Reduktionsmittelvergleich | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|------------------------|-----------------------|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|----------------------------------|---|---|------------------------|--|
| Eigenschaft | Einheit | flüssiger Ammoniak | 32,5%-ige Harnstofflösung | Fester Harnstoff | Fester Harnstoff (Pulverpressung) | Fester Harnstoff (Pellets**) | Ammoniumcarbammat | Ammoniumhydrogencarbonat | Ammoniumcarbonat | Ammoniumacetat | Cyanursäure | |
| Chem. Bezeichnung | | NH ₃ | (NH ₂) ₂ CO+H ₂ O | (NH ₂) ₂ CO | (NH ₂) ₂ CO | (NH ₂) ₂ CO | NH ₂ CO ₂ NH ₄ | NH ₄ HCO ₃ | (NH ₄) ₂ CO ₃ | NH ₄ CH ₃ CO ₂ | (HNCO) ₃ | |
| Molmasse | kg/kmol | 17,0304 ⁵⁾ | - | 60,0554 | 60,0554 | 60,0554 | 78,0706 | 79,0554 | 96,0858 | 77,0828 | 129,075 | |
| Ammoniakanteil (v.) | kg/l | 0,6820 | 0,2018 | 0,7572 | 0,4594 | 0,4084 | 0,6981 | 0,341 | 0,285 | 0,2586 | 0,9665 | |
| Ammoniakanteil (m.) | kg/kg | 1,0000 | 0,1843 | 0,5672 | 0,5672 | 0,5672 | 0,4363 | 0,215 | 0,354 | 0,221 | 0,3866 | |
| Reduktionsleistung (v.) ²⁾ | kg NO ₂ /l | 1,3817 | 0,4089 | 1,5340 | 0,9308 | 0,8274 | 1,4142 | 0,6909 | 0,5773 | 0,5238 | 1,9583 | |
| Reduktionsleistung (m.) ²⁾ | kg NO ₂ /kg | 2,0260 | 0,3734 | 1,1491 | 1,1491 | 1,1491 | 0,8839 | 0,4356 | 0,7172 | 0,4477 | 0,7833 | |
| Bedarf, Verbrauch (v.) ²⁾ | l/kg NO ₂ | 0,7237 | 2,4456 | 0,6519 | 1,0743 | 1,2086 | 0,7071 | 1,4474 | 1,7322 | 1,9091 | 0,5106 | |
| Bedarf, Verbrauch (m.) ²⁾ | kg/kg NO ₂ | 0,4936 | 2,6782 | 0,8702 | 0,8702 | 0,8702 | 1,1313 | 2,2957 | 1,3943 | 2,2334 | 1,2767 | |
| Reduktionsleistung (v.) ³⁾ | kg NO/l | 1,2016 | 0,3555 | 1,3340 | 0,8094 | 0,7195 | 1,2299 | 0,6008 | 0,5021 | 0,4556 | 1,7030 | |
| Reduktionsleistung (m.) ³⁾ | kg NO/kg | 1,7619 | 0,3247 | 0,9993 | 0,9993 | 0,9993 | 0,7687 | 0,3788 | 0,6237 | 0,3894 | 0,6812 | |
| Bedarf, Verbrauch (v.) ³⁾ | l/kg NO | 0,8322 | 2,8129 | 0,7496 | 1,2355 | 1,3899 | 0,8131 | 1,6644 | 1,9916 | 2,1949 | 0,5872 | |
| Bedarf, Verbrauch (m.) ³⁾ | kg/kg NO | 0,5676 | 3,0796 | 1,0007 | 1,0007 | 1,0007 | 1,3009 | 2,6399 | 1,6033 | 2,5682 | 1,4681 | |
| Reduktionsleistung (v.) ⁴⁾ | kg NO _x /l | 1,5220 | 0,4504 | 1,6898 | 1,0253 | 0,9114 | 1,5578 | 0,7610 | 0,6360 | 0,5770 | 2,1568 | |
| Reduktionsleistung (m.) ⁴⁾ | kg NO _x /kg | 2,2316 | 0,4113 | 1,2658 | 1,2658 | 1,2658 | 0,9736 | 0,4798 | 0,7900 | 0,4932 | 0,8627 | |
| Bedarf, Verbrauch (v.) ⁴⁾ | l/kg NO _x | 0,6570 | 2,2202 | 0,5918 | 0,9753 | 1,0972 | 0,6419 | 1,3141 | 1,5723 | 1,7331 | 0,4636 | |
| Bedarf, Verbrauch (m.) ⁴⁾ | kg/kg NO _x | 0,4481 | 2,4314 | 0,7900 | 0,7900 | 0,7900 | 1,0271 | 2,0842 | 1,2658 | 2,0276 | 1,1591 | |
| Dichte | kg/l | 0,68 (-33°C) | 1,09 (20°C) | 1,335 (20°C) | 1,335 (20°C) | 1,335 (20°C) | 1,6 (20°C) | 1,586 | - | 1,17 (20°C) | 2,5 (20°C) | |
| Schüttdichte | kg/l | - | - | - | 0,81* | 0,75 | 0,75 | 0,8+/-0,1* | 0,805*** | 0,41 | 0,55 | |
| Gefrierpunkt | °C | -77,7 | -11 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | |
| Verdampfungstemperatur | °C | -33 | ab 130 | ab 132 | ab 132 | ab 132 | ca. 60 | 106 | ab 58 | 114 | 320 - 330 | |
| latente Wärme bei 20°C | kJ/kg | 1187 ⁹⁾ | 2051 ^{b)} | 3333 ⁹⁾ | 3333 ⁹⁾ | 3333 ⁹⁾ | 1609 ⁹⁾ | 1877 ⁹⁾ | 1993 ⁹⁾ | 1632 ⁹⁾ | 1000 ⁹⁾ | |
| Dampfdruck bei 20°C | bar | 8,57 | 2582 ^{c)} | 219,7 ^{b)} | 219,7 ^{b)} | 219,7 ^{b)} | 0,08 | 0,067 | 0,069 | k.a. | <1x10 ⁻⁹ 1) | |
| Herstellung/Kosten:**** | | | 0,02 | ~2x10 ⁻⁶ | ~2x10 ⁻⁶ | ~2x10 ⁻⁶ | | | | | | |
| Bezugskosten bzgl. Gewicht | €/1kg | 6,35 | ~2,50 | 10,15 | 10,15 | 6,90 | 38,60 | 5,26 | 11,75 | 38,20 | 29,10 | |
| Bezugskosten bzgl. Volumen | €/l | 4,33 | ~2,73 | 13,55 | 8,22 | 5,18 | 61,76 | 8,34 | 9,46*** | 44,69 | 72,75 | |
| Kosten je kg NH ₃ | €/1kg | 6,35 | ~13,57 | 17,89 | 17,89 | 12,17 | 88,47 | 38,79 | 33,19 | 172,85 | 75,27 | |

v. = volumenbezogen
m. = massenbezogen
*: Messwerte
**.: Durchmesser 2mm (Schüttdichte 0,72kg/l)
****.: Schüttgut 780 - 830kg/m³
*****.: Bezugsquelle Merck Eurolab Chemikalienkatalog

1) Exp[34,77-16548/(T/[K])]
2) 3NO₂+4NH₃-> 3,5N₂+6H₂O
3) 4NH₃+4NO+O₂-> 4N₂+6H₂O
4) 2NH₃+NO₂+NO -> 2N₂+3H₂O
5) Ammoniak

a) ΔH_{verd.}
b) Sublimation zu gasförmigen Harnstoff
c) Therm. Zersetzung zu NH₃ und HNCO
d) H_{verd.}
e) H_{Schmelz.}
f) H_{Sub.}

7.2 Experimenteller Vergleich der Reduktionsmittel

Neben den theoretisch ermittelten Stoffeigenschaften wird zur Entscheidungsfindung ebenfalls die Erfahrung bei der Handhabung der ausgewählten Reduktionsmittel herangezogen. Aus diesem Grund werden Versuche durchgeführt, die den Temperatureinfluss auf die Substanzen näher untersuchen. Die Versuchsreihen lassen sich wie folgt gliedern:

- die Autoklavenversuche,
- die Thermogravimetrie (TG) und
- das Differenz-Scanning-Kalorimeter (DSC).

7.2.1 Autoklavenversuche

Das Ziel der Autoklavenversuche besteht darin aufzuzeigen, wie sich die ausgewählten Reduktionsmittel unter gleichen Rahmenbedingungen hinsichtlich Dampfdruck, benötigter Heizleistung und eingekoppelter Wärmemenge verhalten. Als eine weitere wichtige Entscheidungsgrundlage für die Eignung der getesteten Reduktionsmittel ist die Ablagerungsproblematik zu nennen, die ebenfalls im Rahmen dieser Versuchsreihen bewertet wird. Abbildung 7-1 zeigt den Versuchsaufbau der Autoklavenversuche:

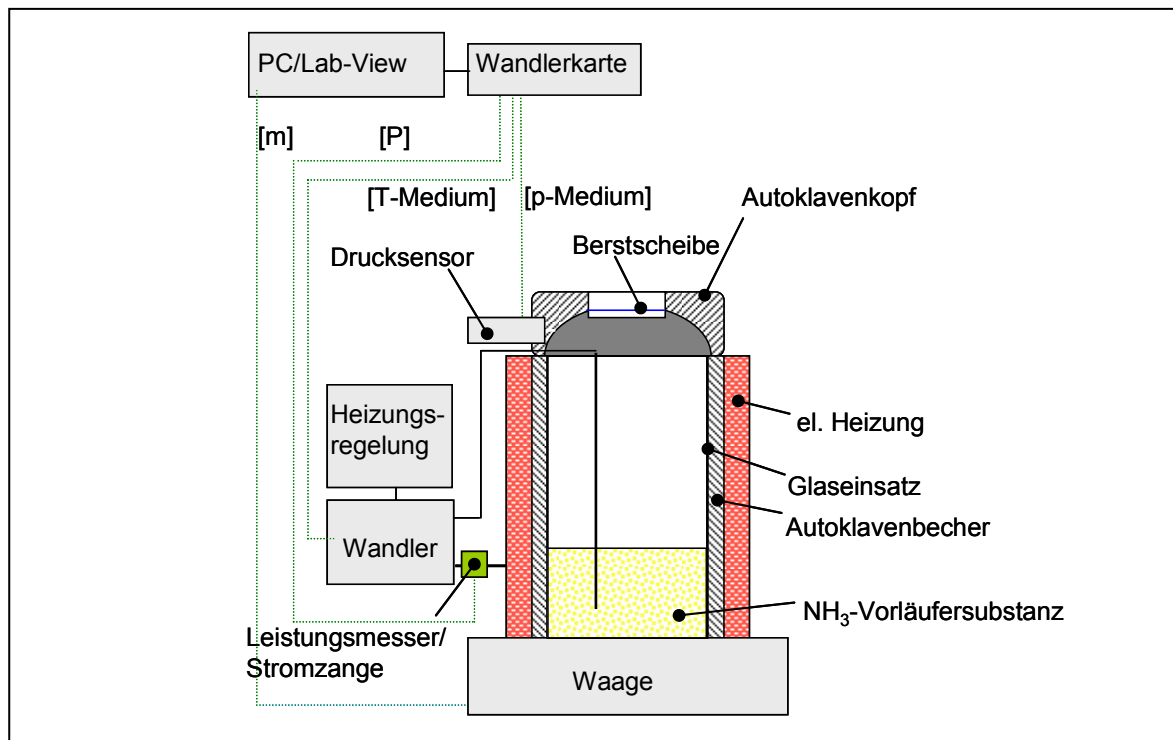


Abbildung 7-1: Aufbau der Autoklavenversuche

Bei den Versuchsreihen ist die Einwaage der untersuchten Reduktionsmittel bezogen auf die theoretisch erzielbare NH₃-Menge äquivalent ausgerichtet. Die zu untersuchenden Substanzen werden mit einer maximalen Heizleistung von 400 W im Rohrheizmantel und einer einzustellenden Maximaltemperatur von 240 °C mit jeweils identischer Aufheizrate erwärmt. Die notwendige Wärmemenge und die

benötigte Heizzeit steht hierbei im Vordergrund. Als Abbruchkriterium gilt das Erreichen eines 1,6 bzw. 2,5 bar hohen Behälterinnendrucks. Die Behälterdrücke sind zur Überwindung der im Fahrzeug auftretenden möglichen Abgasgegendrücke gewählt. Tabelle 7-2 gibt die in den Versuchsreihen gewonnenen Ergebnisse wieder.

Tabelle 7-2: Versuchsergebnisse der Autoklavenversuche

| Reduktionsmittel | Einwaage [g] | Wärmemenge [kJ] | Heizzeit [s] | Wärmemenge [kJ] | Heizzeit [s] |
|---------------------------------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|
| | | 1,6 bar | | 2,5 bar | |
| Harnstoff (fest) | 17,71 | 425,65 | 2183 | 449,82 | 2449 |
| Ammoniumcarbammat (fest) | 22,84 | 207,41 | 669 | 254,44 | 876 |
| Ammoniumhydrogencarbonat (fest) | 47,28 | 221,36 | 885 | 237,17 | 955 |
| Ammoniumcarbonat (fest) | 28,04 | 316,37 | 1300 | 337,19 | 1426 |
| 32,5%ige HWL (flüssig) | 54,53 | 223,39 | 1192 | 346,00 | 1326 |
| Cyanursäure (fest) | 28,01 | - | - | - | - |

Bei Verwendung von Ammoniumcarbammat und Ammoniumhydrogencarbonat werden die gewünschten Dosierdrücke in kürzester Zeit erzielt. Dieser kurze Zeitraum wirkt sich positiv auf die Wärmemenge aus, die zur Sublimation bereitgestellt werden muss. Cyanursäure zeigte keinerlei Reaktion in Folge der eingekoppelten Wärmemenge und lag nach Versuchsende in unveränderter Ausgangsform vor. Die gewonnenen Erkenntnisse der Ablagerungsproblematik sind in Tabelle 7-3 zusammengefasst:

Tabelle 7-3: Ablagerungsproblematik

| Reduktionsmittel | Art der Ablagerung |
|---------------------------------|---|
| Harnstoff (fest) | weiße, wasserunlösliche Ablagerungen am Randbereich des Glaseinsatzes sowie am Autoklavenkopf |
| Ammoniumcarbammat (fest) | weiße, wasserlösliche Ablagerungen am Randbereich des Glaseinsatzes sowie am Autoklavenkopf |
| Ammoniumhydrogencarbonat (fest) | weiße, wasserlösliche Ablagerungen am Glaseinsatz, Bildung von Salzbrei im Bodenbereich |

| Reduktionsmittel | Art der Ablagerung |
|-------------------------|---|
| Ammoniumcarbonat (fest) | weiße, wasserlösliche Ablagerungen am Randbereich des Glaseinsatzes sowie am Autoklavenkopf |
| 32,5%ige HWL (flüssig) | Ablagerungen im Bodenbereich, Kristallisationsfilm an Glaswandung und Autoklavenkopf, klare Flüssigkeit |
| Cyanursäure (fest) | unverändert |

7.2.2 Thermo-Gravimetrische Analyse

Ein weiteres Hilfsmittel für die Auswahl des zu favorisierenden Reduktionsmittels ist die Thermogravimetrie (TG). Bei der TG wird mit Hilfe einer Thermowaage die Masse oder die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur oder Zeit gemessen. Während der Messung wird die Probe einem zuvor festgelegten Temperaturprogramm unterworfen und die damit verbundene Massenänderung simultan erfasst. Ein Masseverlust kann beispielsweise aufgrund von Zersetzungsreaktionen eintreten, in deren Verlauf flüchtige Komponenten an die Umgebung abgegeben werden. Durch Oxidationsprozesse kann ebenfalls eine Massenzunahme der Probe erfolgen.

Die Aufheizung der Probe erfolgt in einem senkrecht angeordneten Rohrofen, 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 elektromagnetischer Kräfte ausgeglichen. Der Betrag der Massenänderung kann direkt aus der zur Kompensation notwendigen Spannung bestimmt werden. 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 Rechner [10, 59].

Durch Verwendung dieser Analyseverfahren ist es nun möglich, Aussagen zu treffen, in welchem Temperaturbereich und unter welchen auftretenden Zwischenproduktbildungen eine vollständige Massenabnahme des zu untersuchenden Reduktionsmittels erfolgt. Die thermo-gravimetrischen Analysen werden unter Normbedingungen und einer Stickstoffumgebung durchgeführt. Die Aufheizrate der Probe beträgt 10 K/min.

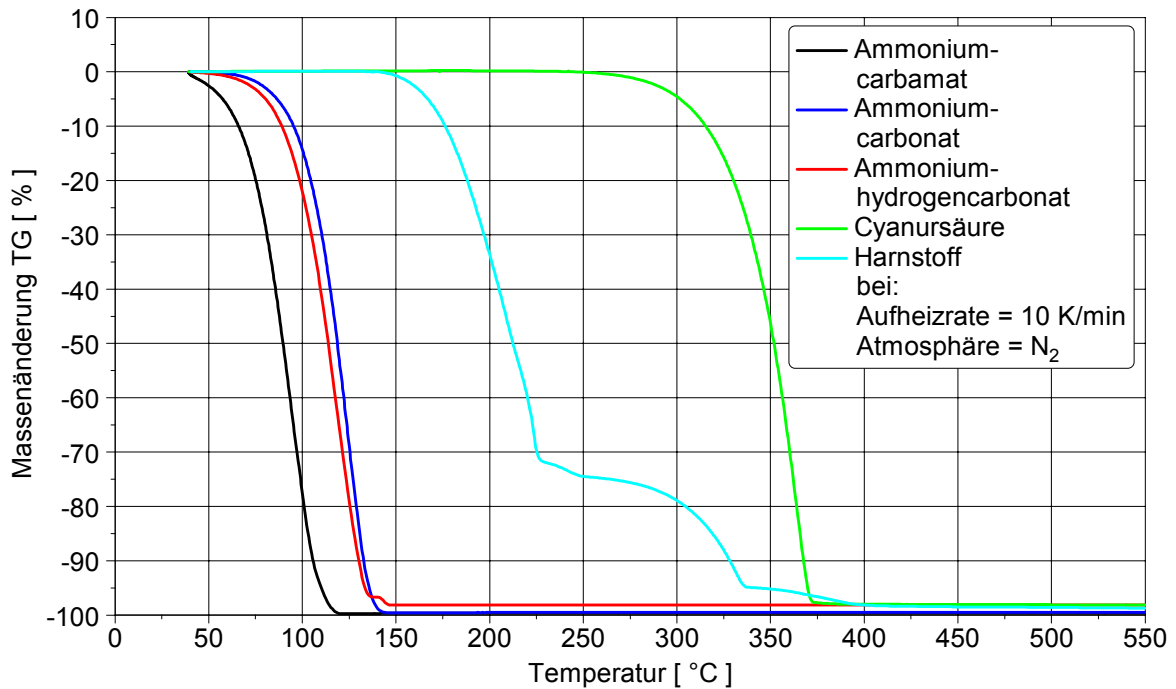


Abbildung 7-2: TG-Analysen der untersuchten Reduktionsmittel

Die Zersetzung von Ammoniumcarbamat beginnt bereits bei einer Temperatur von 40 °C. Bei 125 °C ist diese Substanz bereits vollständig zersetzt und weist somit im Vergleich zu den anderen untersuchten Substanzen den steilsten Massenänderungsgradienten auf. Die vollständige Zersetzung von Ammoniumcarbonat und Ammoniumhydrogencarbonat erfolgt bis zu einer Temperatur von ca. 140°C. Eine rückstandsfreie Zersetzung von Harnstoff und Cyanursäure wird erst ab Temperaturen über 375 °C gewährleistet. Alle Substanzen, mit Ausnahme von Harnstoff, weisen eine stetige Massenabnahme auf. Bei der Zersetzung von Harnstoff bilden sich Folgeprodukte, die nach der Literatur [10, 53] wie folgt ablaufen:

Tabelle 7-4: Harnstoffzersetzungsstufen

| T-Bereich [°C] | Vorgang |
|------------------|---|
| 132-220 | Zersetzung von Harnstoff in Isocyanursäure und Ammoniak Teilweise Bildung von Biuret aus Isocyanursäure und unzersetztem Harnstoff |
| 220-250 | Zersetzung von Biuret Bildung von Cyanursäure |
| 250-340 | Zersetzung von Cyanursäure Teilweise Bildung von Polymeren |
| 340-380 | Zerfall der Polymere |

7.2.3 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. Probensubstanz und Referenzmaterial werden mit gleicher vorgegebener Aufheizgeschwindigkeit (hier 10 K/min) aufgewärmt. Handelt es sich um eine exotherme Reaktion, wird die Probe durch die freiwerdende Reaktionswärme stärker erwärmt als die 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 Ofen und Probe ist also ein Maß für den Reaktionswärmestrom [60]. Aus den Versuchen wird abgeleitet, welcher Wärmestrom, also welche Energie, benötigt wird, um eine Probe zu zersetzen. Des weiteren ist wie auch bei der TG-Analyse erkennbar, ob bei der Zersetzung Zwischenreaktionen stattfinden.

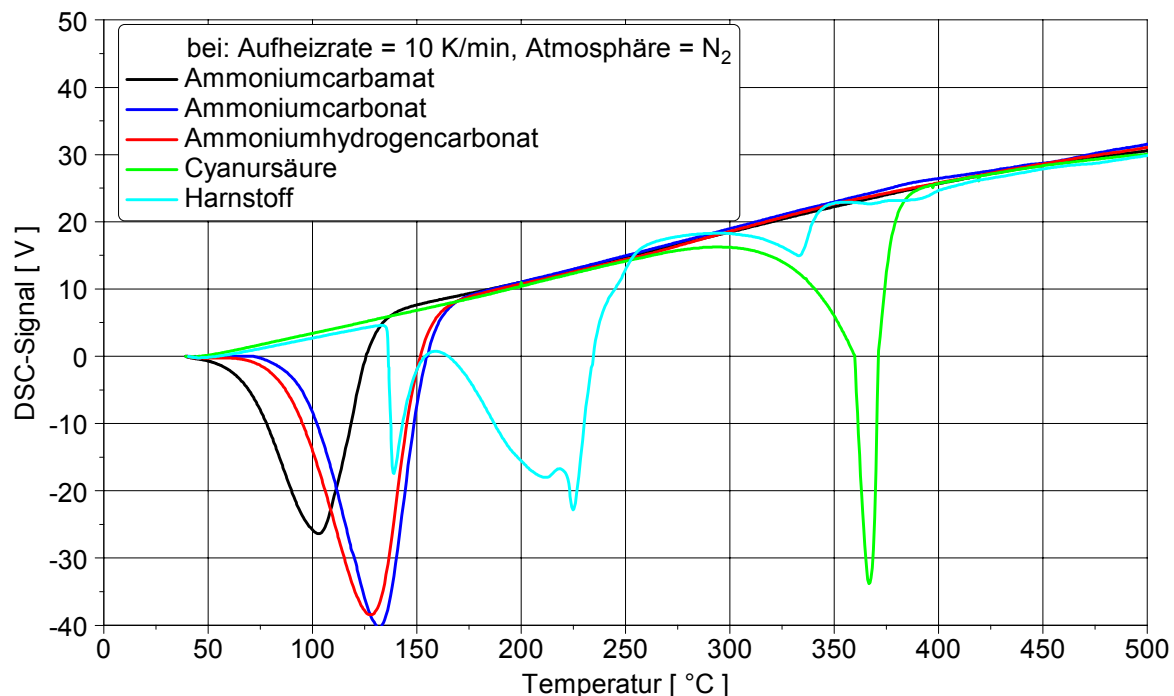


Abbildung 7-3: DSC-Analysen der untersuchten Reduktionsmittel

Abbildung 7.3 zeigt auf, dass die Zersetzung des Harnstoffs in mehreren Zwischenschritten erfolgt. Zur Zersetzung von Cyanursäure wird im Vergleich zu den anderen Reduktionsmitteln ein geringer Wärmestrom bei gleichzeitig hoher Aktivierungstemperatur benötigt. Ammoniumcarbamat benötigt hingegen zur vollständigen Zersetzung die geringste Zersetzungstemperatur und die geringste Energie.

7.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Anforderung der Ammoniak-Bereitstellung zur selektiven katalytischen Reduktion kann durch viele verschiedenartige Spendersubstanzen (siehe Abbildung 4-1) erfolgen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden ammoniakliefernde Feststoffe untersucht, die nach der Zersetzung als Gase vorliegen. Hierbei stehen die Stoffe Ammoniumhydrogencarbonat (NH_4HCO_3), Ammoniumcarbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), Ammoniumacetat ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$), Ammoniumcarbamat ($\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$), Harnstoff ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) und Cyanursäure ($(\text{HNCO})_3$) im direkten Vergleich.

Die Autoklavenversuche bestätigen, dass die Reduktionsmittel bei gleichen Rahmenbedingungen unterschiedliches Druckaufbauverhalten besitzen. Ammoniumcarbamat benötigt im Vergleich zu den anderen Substanzen die geringste Heizzeit und Energie, um die geforderten Dosierdrücke zu erzielen. Lediglich das Druckaufbauverhalten von Ammoniumhydrogencarbonat ist mit dem von Ammoniumcarbamat annähernd vergleichbar. Das Druckaufbauverhalten der Stoffe Harnstoffwasserlösung, Ammoniumcarbonat sowie Harnstoff nimmt in angegebener Reihenfolge ab. Bei Cyanursäure konnte unter den gegebenen Rahmenbedingungen kein Druckanstieg festgestellt werden. Des Weiteren dienten die Autoklavenversuche dazu, Erkenntnisse bezüglich der Ablagerungsproblematik der gewählten Substanzen zu gewinnen. Die Ablagerungen, die sich aus Ammoniumcarbamat bilden, sind wasserlöslich und besitzen die gleichen Eigenschaften wie unbehandeltes Ammoniumcarbamat. Im Gegensatz hierzu sind die entstandenen Ablagerungen des als Feststoff vorliegenden Harnstoffs nicht mehr wasserlöslich. Es ist davon auszugehen, dass eine chemische Umwandlung in weiterführende Polymerisationsprodukte durch die Wärmeeinkoppelung stattfindet. Das Reduktionsmittel Ammoniumhydrogencarbonat bildet salzbreiartige Ablagerungen im Bodenbereich des Autoklaveneinsatzes aus. Eine Phasenumwandlung, ausgehend von der festen zur flüssigen Form, findet statt. Cyanursäure liegt nach der Wärmeeinkoppelung im Autoklaven in unveränderter Form vor.

Die thermo-gravimetrischen Analysen zeigen, dass sich alle Verbindungen vollständig zersetzen. Bei den verschiedenen Ammoniumsalzen (Ammoniumcarbamat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat) ist die Thermolyse deutlich unterhalb von $150\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschlossen. Die genannten Verbindungen werden einstufig zersetzt, was ebenfalls durch die DSC-Signale (Abbildung 7-3) bestätigt wird. Die DSC-Signale dieser Substanzen weisen jeweils nur einen einzigen Ausschlag auf. Die Zersetzung von Ammoniumcarbamat beginnt bereits bei Temperaturen unterhalb von $40\text{ }^\circ\text{C}$ und ist bei einer Temperatur von etwa $110\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig abgeschlossen. Die Zersetzung von Harnstoff erfolgt, wie bereits beschrieben, in mehreren Stufen. Diese mehrstufige Zersetzung wird durch die TG-Analyse sowie durch das DSC-Signal, welches mehrere Ausschläge aufweist, bestätigt. Die Harnstoffzersetzung beginnt bei einer Temperatur von etwa $135\text{ }^\circ\text{C}$ und ist erst im Temperaturbereich von ca. $400\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig abgeschlossen. Die Zersetzung der Cyanursäure erfolgt einstufig. Dies wird ebenfalls durch das gemessene DSC-Signal bestätigt. Die Zersetzungsreaktion der Cyanursäure wird erst bei Temperaturen von mehr als $250\text{ }^\circ\text{C}$ eingeleitet und endet bei etwa $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Basierend auf den durch diese Untersuchungen gewonnenen Erkenntnissen, kann eine Selektion der geeignetsten Reduktionsmittelvorläufersubstanz getroffen werden. Fundiert auf nachfolgende Gründen:

- TG-Analyse: geringe Zersetzungstemperatur,
- DSC-Analyse: geringer Energiebedarf zur vollständigen Zersetzung,
- zwischenproduktfreie einstufiger Zersetzungsprozess,
- keine Polymerisationsproduktbildung,
- dynamisches Druckaufbauverhalten und
- gute gravimetrische und volumetrische NH_3 -Speicherdichte

wird Ammoniumcarbammat als eine aussichtsreiche ammoniakliefernde Vorläufersubstanz eingestuft.

8 Grundsatzberechnungen zur Sublimiererauslegung

Das folgende Kapitel gibt Aufschluss über die grundlegenden Überlegungen und die daran anschließende Realisierung der gewählten Sublimiererbauform. Hierbei ist es notwendig, chemisch-thermodynamische Größen des bei der Sublimation des Reduktionsmittels Ammoniumcarbamat entstehenden Gasmisches zu bestimmen. Darauf aufbauend werden systemspezifische Auslegungen wie z.B. strömungsspezifische, wärmeleittechnische, wärmespeichernde wie auch bauteilspezifische Dimensionierungen abgeleitet.

8.1 Chemisch-thermodynamische Berechnungen

Um wechselnden Dosieranforderungen im Fahrzeugbetrieb gerecht zu werden, ist es notwendig, den Sublimierer mit einem entsprechend großen Gaspufferraum zu versehen. So kann stets eine ausreichende Menge an NH_3 zur Verfügung gestellt werden. Der bei diesem System zur Verfügung stehende Gasraum und die damit verbundene NH_3 -Gasmenge ist vom Ammoniumcarbamat-Füllstand abhängig. Neben dem Gasvolumen spielen auch Größen wie Gastemperatur und Gasdruck eine entscheidende Rolle. Abbildung 8-1 zeigt schematisch den Aufbau des Sublimiererprinzips auf.

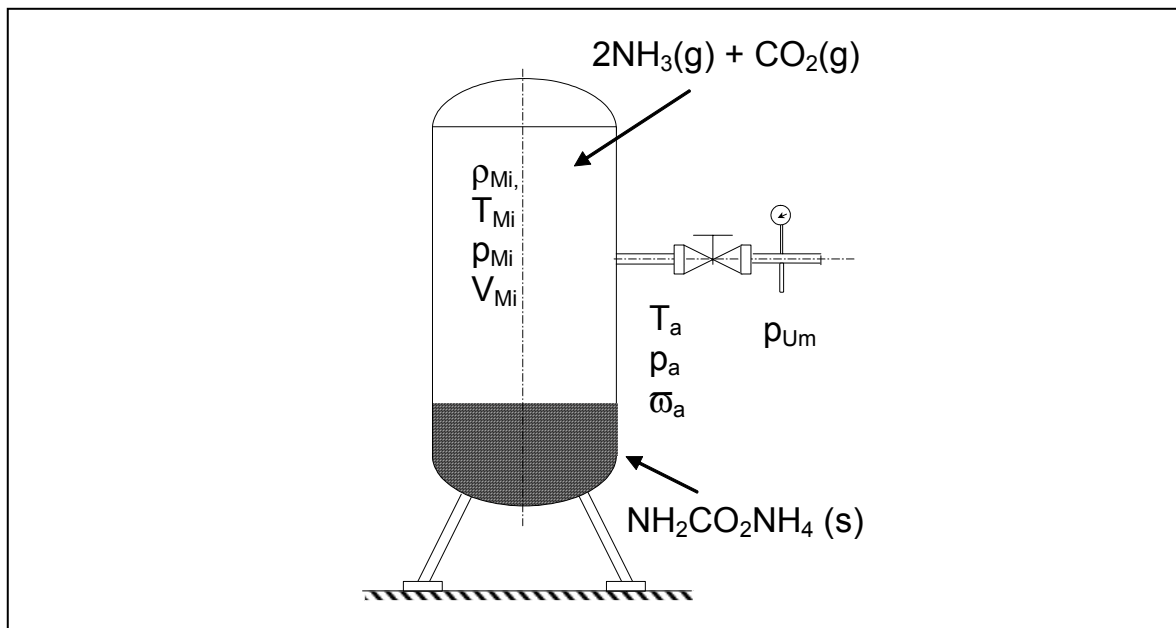
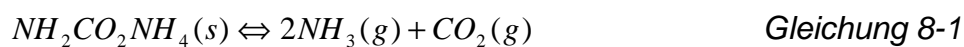


Abbildung 8-1: Grundprinzip Sublimierer

Wie bereits in Kapitel 7 beschrieben, lässt sich die Zersetzung des Ammoniumcarbamats im Temperaturbereich von 60–140 °C folgendermaßen beschreiben.



Aus Gleichung 8-1 folgt, dass sich ein Mol fest vorliegendes Ammoniumcarbamat zu einem Gasmisch, bestehend aus zwei Mol Ammoniak und einem Mol Kohlendioxid, zersetzt.

Die allgemeine Zustandsgleichung (Gleichung 8-2) ist sinngemäß auch bei Gasgemischen (Index Mi) für die entsprechenden Einzelgase (Index $i = 1...n$) gültig.

$$p_i V_{Mi} = m_i R_i T_{Mi} \quad \text{Gleichung 8-2}$$

Die zu weiteren Berechnungen herangezogenen Formeln eines Gasgemisches lauten wie folgt:

Der Gesamtdruck, die Gesamtmasse sowie das Gesamtvolumen eines Gasgemisches ist gleich der Summe der jeweiligen Partialdrücke, Massen und Volumina der Einzelgase.

$$p_{Mi} = \sum p_i \quad \text{Gleichung 8-3}$$

$$m_{Mi} = \sum m_i \quad \text{Gleichung 8-4}$$

$$V_{Mi} = \sum V_i \quad \text{Gleichung 8-5}$$

Des weiteren wird zur Vereinfachung die Größe des Massenanteils x_i und die des Raumanteils r_i eingeführt. Die Größen sind wie folgt definiert:

$$x_i = \frac{m_i}{m_{Mi}} \quad \text{Gleichung 8-6}$$

$$r_i = \frac{V_i}{V_{Mi}} \quad \text{Gleichung 8-7}$$

Die Summe aller Massenanteile und Raumanteile ist gleich 1. Durch Addition der Zustandsgleichungen der Einzelgase ergibt sich die spezifische Gaskonstante des Gasgemisches.

$$R_{Mi} = \sum x_i R_i \quad \text{Gleichung 8-8}$$

Die Partialdrücke p_i ergeben sich aus den Gesamtdrücken p_{Mi} , wenn die Massenanteile x_i oder die Raumanteile r_i der Einzelgase gegeben sind.

$$p_i = x_i \frac{R_i}{R_{Mi}} p_{Mi} = r_i p_{Mi} \quad \text{Gleichung 8-9}$$

Für die spezifische Wärmekapazität des Gasgemisches c_{pMi} und c_{vMi} sind die spezifischen Wärmekapazitäten der Einzelgase relevant.

$$c_{pMi} = \sum x_i c_{pi} \quad \text{Gleichung 8-10}$$

$$c_{vMi} = \sum x_i c_{vi} \quad \text{Gleichung 8-11}$$

Die Dichte des Gasgemisches wird wie folgt definiert [6, 43]:

$$\rho_{Mi} = \sum r_i \rho_i \quad \text{Gleichung 8-12}$$

Unter Verwendung der zuvor beschriebenen Formeln ist in Abbildung 8-2 der Zusammenhang zwischen der gasförmig vorliegenden Menge des Reduktionsmittels

in Abhängigkeit zum Behälterinnendruck und des zur Verfügung stehenden Gasraums aufgezeigt.

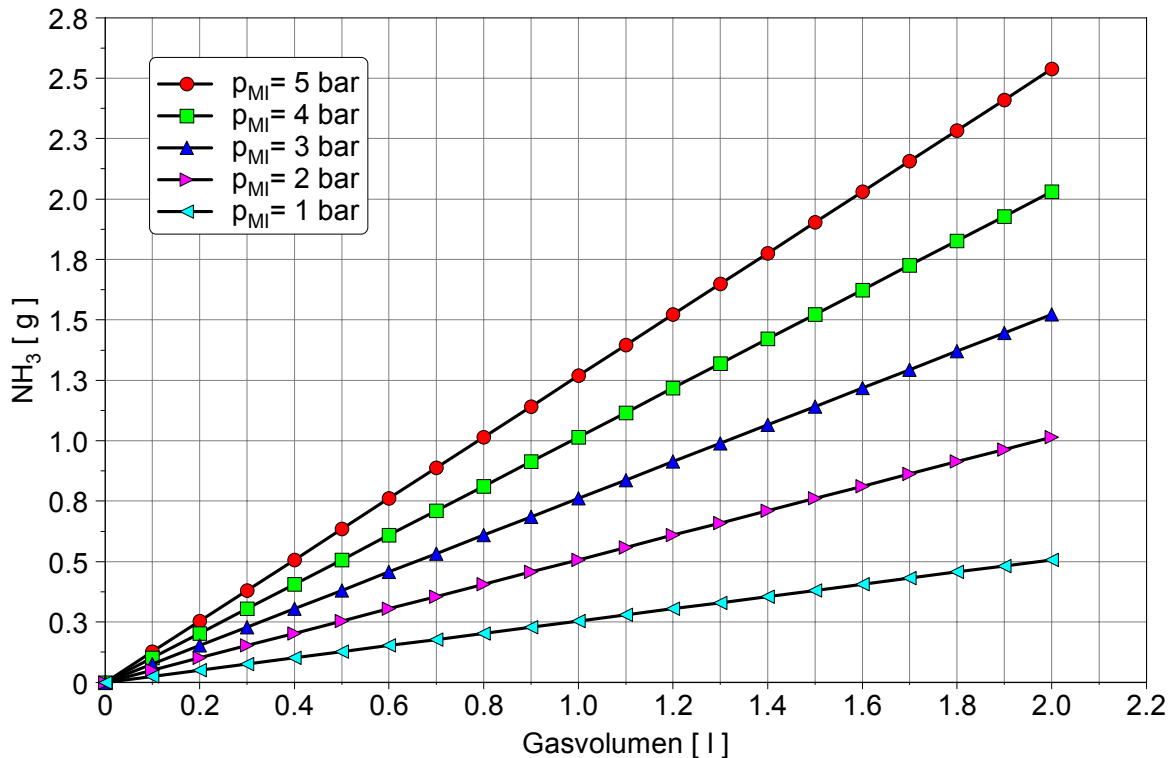


Abbildung 8-2: Dimensionierung des Gaspufferraums

Bei einem Systemdruck von etwa 4 bar absolut und einem Gaspufferraum von ca. einem Liter steht die Menge von etwa einem Gramm gasförmigen NH_3 zur Dosierung im chemisch-thermodynamischen Gleichgewicht bereit. Der Systemregel- druck von 4 bar wird in Anlehnung an die Temperatur des Motorkühlwassers ge- wählt. Dieser beträgt im realen Fahrbetrieb im Mittel ca. 85 °C. Bei dieser Tempe- ratur besitzt Ammoniumcarbamat einen Dampfdruck von etwa 4 bar.

In Tabelle 8-1 sind weitere Systemkenngößen aufgeführt, die bei den anschlie- ßenden Berechnungen benötigt werden.

Tabelle 8-1: Berechnungskenngrößen

| Kenngröße | Einheit | NH_3 | CO_2 | Mischung |
|---------------------|-----------------------|--------|--------|----------|
| R_i | [J/kgK] | 489,06 | 188,95 | 319,77 |
| r_i | [-] | 0,66 | 0,33 | 1,00 |
| x_i | [-] | 0,44 | 0,56 | 1,00 |
| ρ_i, ρ_{Mi} | [kg/m ³] | | | |
| | bei p= 1 bar | 0,38 | 0,49 | 0,42 |
| | bei p= 2 bar | 0,76 | 0,98 | 0,83 |

| Kenngröße | Einheit | NH ₃ | CO ₂ | Mischung |
|---|--------------|-----------------|-----------------|----------|
| | bei p= 3 bar | 1,14 | 1,47 | 1,25 |
| | bei p= 4 bar | 1,52 | 1,97 | 1,67 |
| | bei p= 5 bar | 1,90 | 2,46 | 2,08 |
| $c_{pi}^{*}), c_{pMi}^{*})$ | [J/kgK] | 2335,00 | 917,00 | 1540,00 |
| $c_{vi}^{*}), c_{vMi}^{*})$ | [J/kgK] | 1772,00 | 715,00 | 1178,00 |
| $\kappa = \frac{c_{pi}^{*})}{c_{vi}^{*})}$ | [-] | 1,32 | 1,28 | 1,31 |
| *) Bezugsgrößen: $p_{Mi} = 4 \text{ bar}$; $T_{Mi} = 85 \text{ °C}$ | | | | |

8.2 Strömungstechnische Berechnungen

Die strömungstechnische Berechnung dient der Dimensionierung der Drossel. Der Begriff Drossel steht bei dem hier zu modellierenden Sublimiersystem für das Dosierventil, das im Deckelbereich integriert ist (vgl. Abbildung 9-7). Hierbei wird unter Berücksichtigung des kritischen Druckverhältnisses der Behälterinnendruck sowie der Austrittsquerschnitt der Drossel so dimensioniert, dass der damit verbundene Reduktionsmittelmassenstrom reproduzierbar eingestellt werden kann. Dieser Massenstrom liegt unabhängig vom vorherrschenden Abgasgedruck ab Erreichen eines Behälterinnendrucks von 2,93 bar vor.

Die Auslegung der Drossel und der daraus resultierende Reduktionsmittelmassenstrom ist in erster Linie von dem NO_x-Roh-Emissionskennfeld des verwendeten Versuchsfahrzeugs abhängig [Anhang III].

Aus diesem Grund wird zunächst rechnerisch ermittelt [6], welche Reduktionsmittelmenge bei $\alpha = 1$ zur NO_x-Reduktion vom System zur Verfügung gestellt werden muss. Unter α versteht man das Verhältnis der Molzahl an Ammoniak zur Molzahl an Stickstoffmonoxid.

Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung wird im Folgenden der austretende Massenstrom aus dem Druckbehälter bestimmt.

$$\dot{m}_{th} = A_D w_a \rho_a \quad \text{Gleichung 8-13}$$

mit:

| | | |
|----------------|--|-----------------------|
| \dot{m}_{th} | = theoretischer Massenstrom | [kg/s] |
| A_D | = Drosseldurchmesser | [m ²] |
| w_a | = theoretische Ausströmgeschwindigkeit | [m/s] |
| ρ_a | = Dichte des ausströmenden Mediums | [kg/m ³] |

Unter Verwendung der Gleichungen

$$\rho_a = \rho_i \left(\frac{p_a}{p_{Mi}} \right)^{1/\kappa} \quad \text{Gleichung 8-14}$$

$$w_a = \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa-1} \frac{p_{Mi}}{\rho_{Mi}} \left[1 - \left(\frac{p_a}{p_{Mi}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]} \quad \text{Gleichung 8-15}$$

mit:

$$\rho_{Mi} = \text{Dichte des Gasgemisches bei } p_{Mi}, \quad [\text{kg/m}^3]$$

$$p_{Mi} = \text{Behälterdruck der Gasmischung} \quad [\text{N/m}^2]$$

$$\kappa = \text{Isentropenexponent} \quad [-]$$

$$\frac{p_a}{p_{Mi}} = \text{Druckverhältnis} \quad [-]$$

lässt sich Gleichung 8-13 wie folgt schreiben:

$$\dot{m}_{th} = A_D \sqrt{2 \rho_{Mi} p_{Mi}} \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa-1} \left[\left(\frac{p_a}{p_{Mi}} \right)^{\frac{2}{\kappa}} - \left(\frac{p_a}{p_{Mi}} \right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa}} \right]} \quad \text{Gleichung 8-16}$$

Gleichung 8-16 lässt sich unter Verwendung der Ausflussfunktion

$$\psi = \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa-1} \left[\left(\frac{p_a}{p_{Mi}} \right)^{\frac{2}{\kappa}} - \left(\frac{p_a}{p_{Mi}} \right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa}} \right]} \quad \text{Gleichung 8-17}$$

wie folgt vereinfachen:

$$\dot{m}_{th} = A_D \psi \sqrt{2 \rho_{Mi} p_{Mi}} \quad \text{Gleichung 8-18}$$

Diese Gleichung gilt jedoch nur für den theoretischen Massenstrom. Um den wirklichen Massenstrom zu bestimmen, müssen noch die Einflüsse der Reibung, des Geschwindigkeitsbeiwerts ϕ und der Strahleinschnürung durch die Kontraktionszahl ψ berücksichtigt werden. Demnach bestimmt sich der reale Massenstrom wie folgt:

$$\dot{m} = \phi \psi \dot{m}_{th} = \mu \dot{m}_{th} = \mu A_D \psi \sqrt{2 p_{Mi} \rho_{Mi}} \quad \text{Gleichung 8-19}$$

mit:

$$\mu = \text{Ausflusszahl} \quad [-]$$

Da als Drossel ein pulsweitenmoduliert getaktetes Dosierventil zum Einsatz kommt, muss der Drosselöffnungsfaktor t_D berücksichtigt werden. In diesem Zusammenhang spielt das Tastverhältnis eine Rolle, da dies eine Aussage darüber

gibt, wie lange bei einer bestimmten Frequenz das Dosierventil geöffnet ist. So bleibt beispielsweise bei einem gewählten 40 %igen Tastverhältnis das Dosierventil bei einer gewählten Frequenz von 1 Hz 0,4 s geöffnet.

Durch Multiplikation des Drosselöffnungsfaktors t_D mit dem theoretischen wie auch dem realen Massenstrom wird errechnet, welche Reduktionsmittelmenge dosiert werden kann (Gleichung 8-20):

$$\dot{m} = \varphi \psi \dot{m}_{th} t_D = \mu \dot{m}_{th} t_D = \mu A_D \psi \sqrt{2 p_i \rho_i} t_D \quad \text{Gleichung 8-20}$$

Um die Berechnungsergebnisse mit der Realität zu vergleichen, wird mit Hilfe einer speziellen NH₃-Messtechnik (Rosemount-Analytik) die tatsächlich zur Verfügung stehende NH₃-Menge ermittelt. Die für die Berechnung der theoretischen wie auch der realen Massenströme benötigten Faktoren, sind dem Anhang V entnommen.

Tabelle 8-2: Berechnungsfaktoren der Massenströme

| Faktor | Wert | Einheit |
|-----------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Ausflusszahl μ | 0,61 | [-] |
| Ausflussfunktion ψ | 0,45 | [-] |
| Drosselquerschnitt A_D | $0,99 \times 10^{-7}$ | [m ²] |
| Dichte ρ_{M_i} | 1,67 | [kg/m ³] |
| Behälterdruck p_{M_i} | 400000 | [N/m ²] |
| Drosselöffnungsfaktor t_D | 0,1; 0,2; 0,3....., 1,0 | [-] |

Abbildung 8-3 zeigt die theoretisch errechnete (mit und ohne Reibungseinfluss) und die tatsächlich gemessene NH₃-Menge auf:

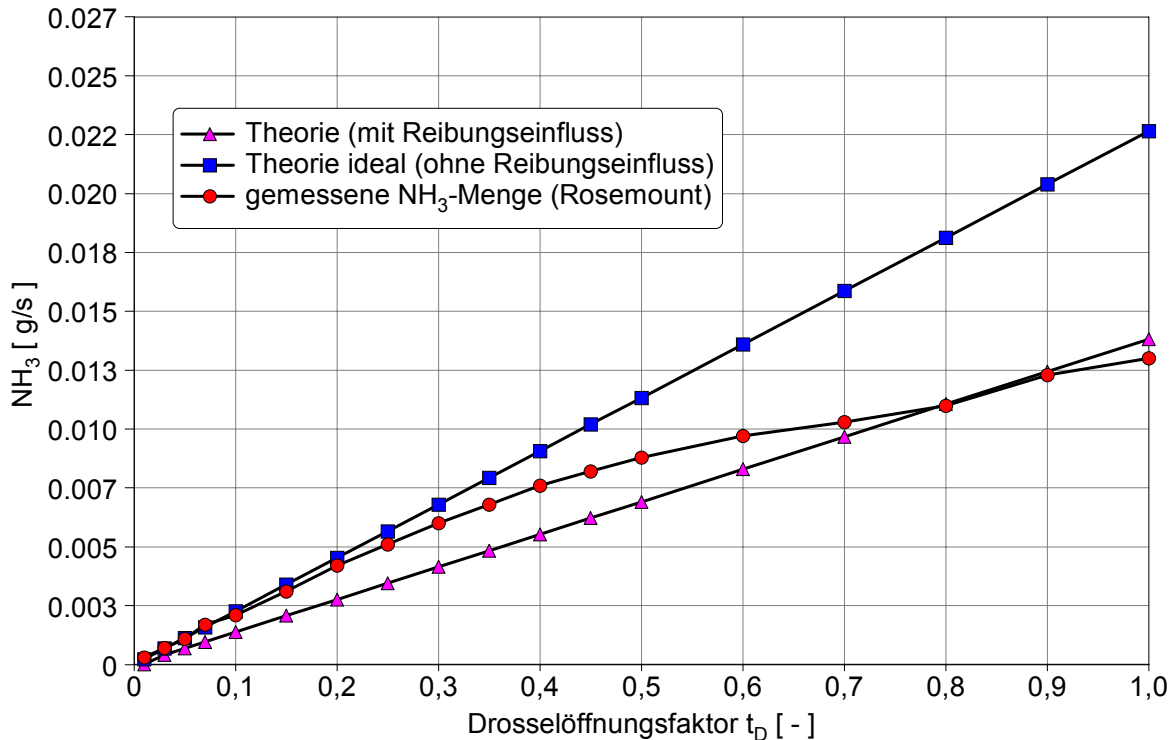


Abbildung 8-3. Dimensionierung des NH₃-Massenstroms

Die tatsächlich gemessene NH₃-Menge liegt im Raum zwischen der idealen (ohne Reibungseinfluss) und der mit Reibungseinfluss berechneten NH₃-Massenstromkennlinie. Bis zu einem Drosselöffnungsverhältnis von etwa 0,2 ist die gemessene Kennlinie nahezu deckungsgleich mit der ideal berechneten. Danach nähern sich die Werte der tatsächlich gemessene NH₃-Mengen-Kennlinie der mit Reibungseinfluss errechneten Kennlinie an. Dieser Kurvenverlauf der gemessenen NH₃-Menge wird durch die Reibung, den Geschwindigkeitsbeiwert φ und durch die Strahleinschnürung, die durch die Kontraktionszahl ψ charakterisiert wird, bestimmt.

Um einen konstanten Dosiermassenstrom des Reduktionsmittels NH₃ bei verschiedenen Rahmenbedingungen zu gewährleisten, wird das System unter Berücksichtigung des kritischen Druckverhältnisses $(p_a/p_{Mi})_{krit}$ ausgelegt. Nach Unterschreiten dieses Verhältnisses ist der ausströmende Massenstrom unabhängig von der Größe des Gasraumdruckes (p_{Mi}) und des Außendruckes (p_a). Der dimensionslose Wert von 0,546 gilt für dreiatomige Gase und ein κ von 1,3 [6]. Unter der Annahme des Außendruckes p_a von 1,6 bar absolut (in Anlehnung an den maximal möglichen auftretenden Abgasgedruck) liegt nach Überschreiten des Behälterinnendruckes von 2,93 bar dieses kritische Druckverhältnis vor. Steigt demzufolge der Druck im Gaspufferraum auf über 3 bar absolut an, so kommt das kritische Druckverhältnis und die damit wirksame automatische Massenstrombegrenzung zum Tragen. Die Einbeziehung des kritischen Druckverhältnisses in die Sublimierergestaltung ist von außerordentlicher Wichtigkeit, da nur hierdurch die korrekte und angeforderte Menge an NH₃-Gas in den Abgastrakt dosiert werden kann. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der, dass die Dynamik der Heizregelung und die damit verbundene Druckausbildung im Druckbehälter von niedrigerer Prio-

rität ist, da der Massenstrom ab einem Systemdruck größer 3 bar als konstant bei verschiedenen Tastverhältnissen angesehen werden kann. Wie bereits erwähnt, wird das Eingreifen der kritischen Drossel bezüglich der Massenkonstanz ab einem Behälterdruck von 3 bar bei den durchgeführten Versuchsreihen bestätigt. Abbildung 8-4 zeigt den Einfluss des Druckniveaus bei variablen Drosselöffnungsfaktoren auf.

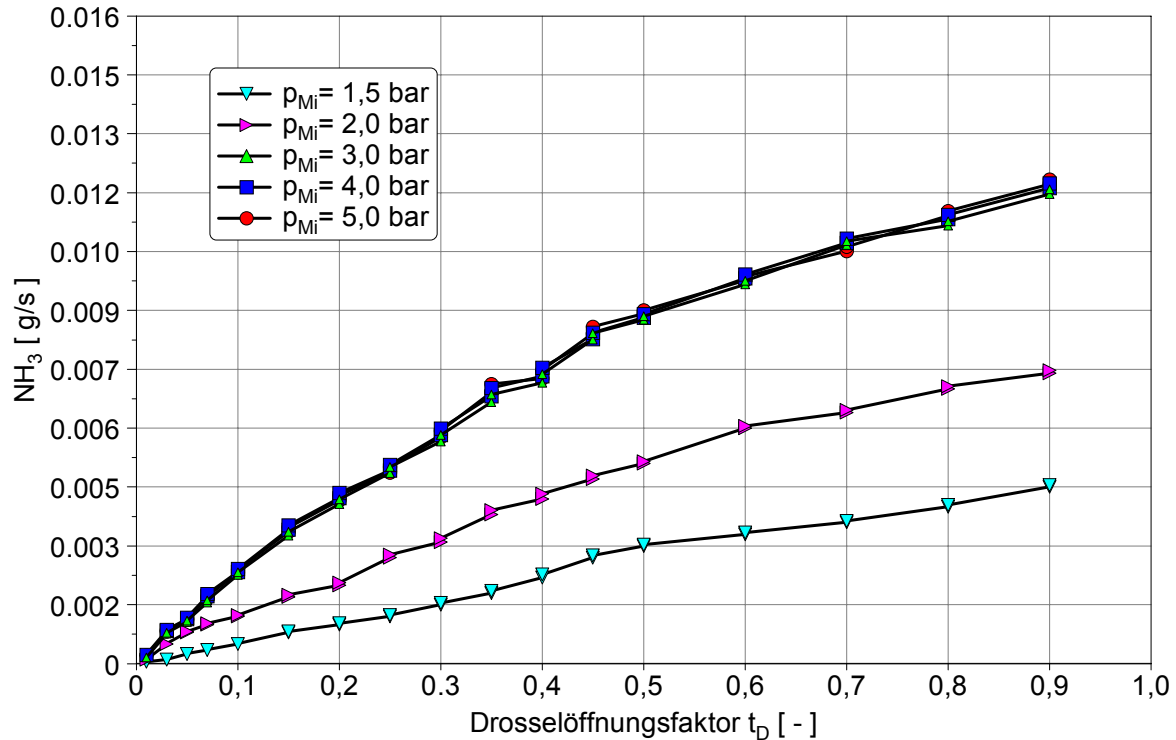


Abbildung 8-4: Zusammenhang zwischen Behälterinnendruck und ausströmendem NH_3 -Massenstrom in Anlehnung an das kritische Druckverhältnis

Der maximale Massenstrom wird bei Erreichen bzw. Unterschreiten des kritischen Druckverhältnisses und unter Berücksichtigung der maximalen Ausflussfunktion ψ_{\max} erreicht. Nach Betrachtung der Gleichung 8-13 und der Annahme eines konstanten Drosselquerschnittes sowie einer konstanten Dichte des Mediums, muss demzufolge auch die maximale Ausströmgeschwindigkeit w_{a_max} vorliegen.

Mit Hilfe der Gleichungen 8-21, 8-22 und 8-23 wird die theoretische Ausströmgeschwindigkeit (w_a), die tatsächliche Ausströmgeschwindigkeit (w_{ta}) und die max. Ausströmgeschwindigkeit (w_{a_max}) berechnet. Der Geschwindigkeitsbeiwert φ wurde dem im Anhang V befindlichen Diagramm entnommen.

$$w_a = \sqrt{2c_{pM_i} T_i \left[1 - \left(\frac{p_a}{p_{M_i}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]} = \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa-1} \frac{p_{M_i}}{\rho_{M_i}} \left[1 - \left(\frac{p_a}{p_{M_i}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]} \quad \text{Gleichung 8-21}$$

$$w_{ta} = \varphi w_a \quad \text{Gleichung 8-22}$$

$$w_{a_max} = w_{krit} = a = \sqrt{\kappa R_i T_a} = 1,06 \sqrt{p_{M_i} / \rho_{M_i}} \quad \text{Gleichung 8-23}$$

Aus Diagramm 8-5 wird ersichtlich, dass ab einem Behälterdruck von 3 bar die tatsächliche Ausströmgeschwindigkeit w_{ta} annähernd den Wert der maximalen Ausströmgeschwindigkeit w_{a_max} annimmt. Man erkennt, dass die Austrittsgeschwindigkeit eines gas- oder dampfförmigen Mediums maximal den Wert der Schallgeschwindigkeit annimmt.

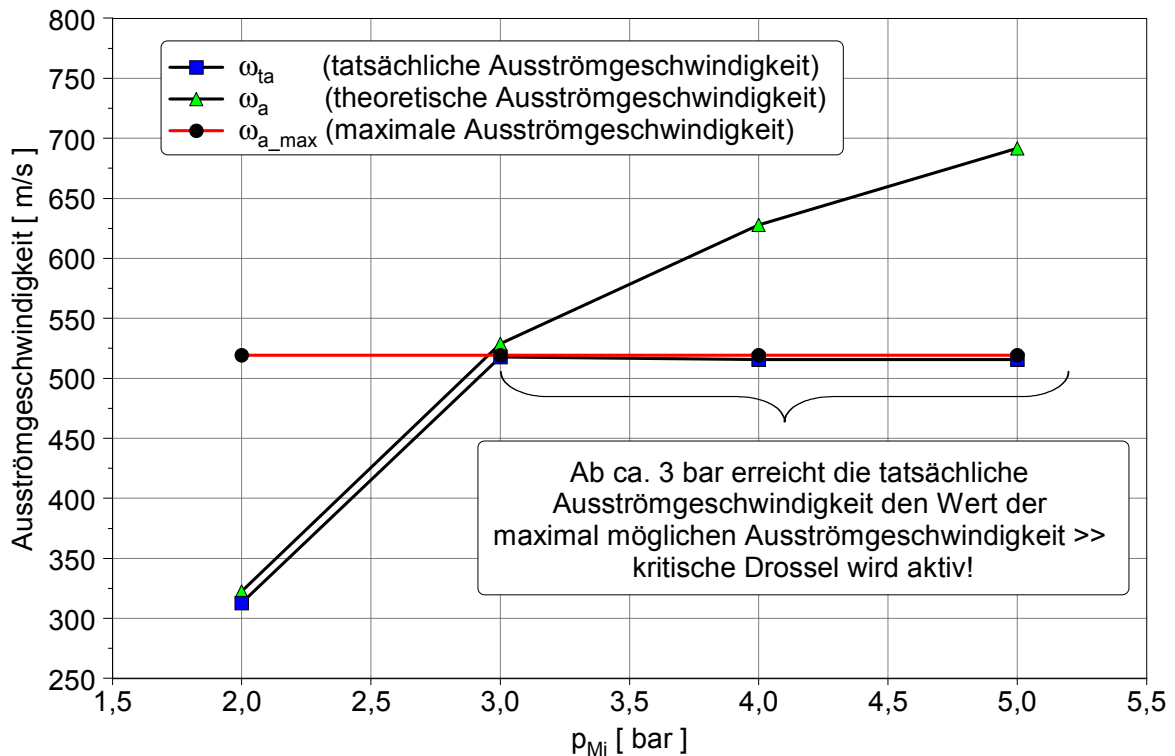


Abbildung 8-4: Ausströmgeschwindigkeiten

8.3 Wärmetechnische Modellierung des Sublimierers

Die konstruktive Auslegung des Sublimierers wird an die im Versuchsfahrzeug vorherrschenden Rahmenbedingungen und unter dem Aspekt der optimierten Wärmeeinkoppelung in das Schüttgut entwickelt.

Hierbei stellt sich die Frage, mit welchem alternativ vorliegenden Heizmedium im Fahrzeug der Wärmehaushalt des Sublimierers positiv beeinflusst werden kann. Als Heizmedien kommen der Abgasstrom, das Motorkühlwasser, das Motoröl und auch der erwärmte Dieselkraftstoff in der Kraftstoffrückleitung in Betracht. Da das Motorkühlwasser im Vergleich zu den anderen Wärmequellen leicht vom Motor entnommen werden kann und eine annähernd konstante, lastunabhängige Temperatur von etwa 85 °C aufweist, wird der Sublimierer speziell für die Einbindung dieser Wärmequelle konstruiert. Darüber hinaus besitzt Ammoniumcarbamat bei einer Temperatur von 85 °C einen Dampfdruck von etwa 4,2 bar, wodurch das in Kapitel 8.2 aufgezeigte kritische Druckverhältnis unterschritten wird. Zur weiteren Modellierung des Sublimierers werden folgende Teilaspekte näher betrachtet:

- Auslegung des Systems nach dem Prinzip der Thermophorese. Hierbei werden die verwendeten Bauteile des Sublimierers so konzipiert, dass gezielte Wärmesenken und Wärmequellen geschaffen werden. Durch diese Maßnahme wird

der Ablagerungsbildung an funktionsrelevanten Bauteilen, wie beispielsweise dem Drucksensor vorgebeugt,

- reine Energieeinkoppelung mittels Motorkühlwasser sowie Energieeinkoppelung mittels Heizstempel.

Abbildung 8-6 zeigt die einzelnen Wärmeübertragungswiderstände des Sublimiersystems schematisch auf:

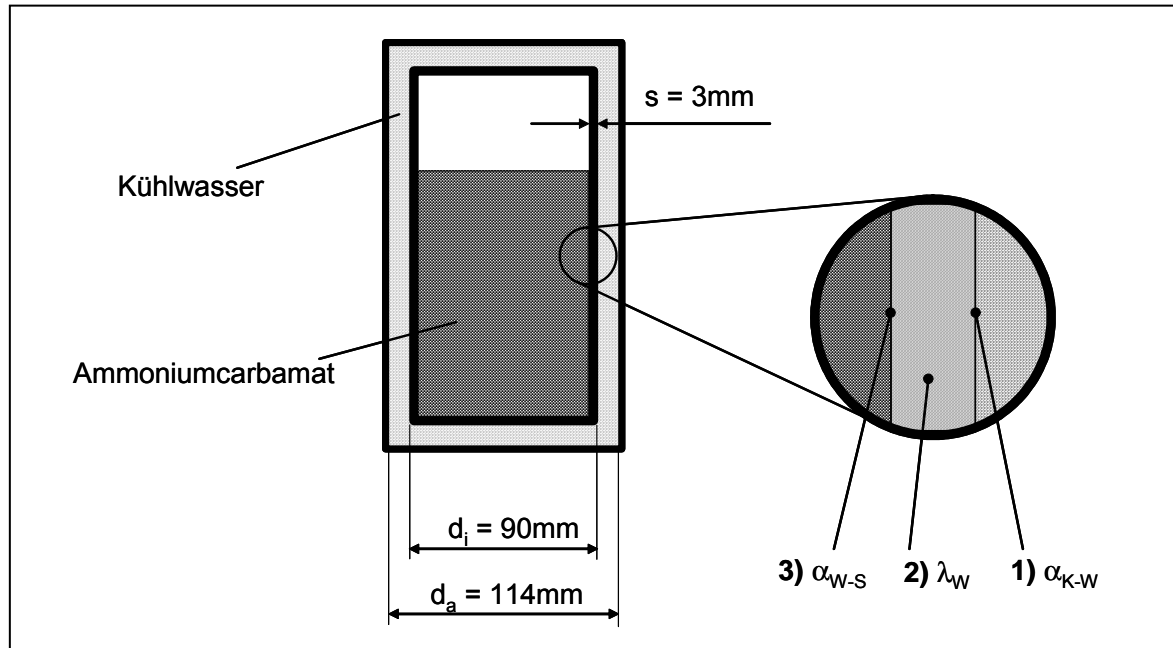


Abbildung 8-5: Wärmedurchgang ins Carbamatschüttgut

Der Wärmetransport mittels Motorkühlwasser \dot{Q}_{KW} in das Ammoniumcarbamatschüttgut erfolgt in drei Teilprozessen, die wie folgt definiert werden:

- Wärmeübergang des Motorkühlwassers auf die innere Behälterwand: α_{K-W} ,
- Wärmeleitung in der Behälterwand: λ_W
- Wärmeübergang zwischen Heizfläche (Behälterwand / beheizter Stempel) und Ammoniumcarbamatschüttung: α_{W-S} .

Der Wärmeeintrag \dot{Q}_S in das Ammoniumcarbamatschüttgut mittels beheiztem Stempel errechnet sich auf gleiche Art und Weise wie der dritte Teilprozess der Wärmeeinkoppelung mittels Motorkühlwasser. Hierbei findet der Wärmeeintrag direkt von einer beheizten Fläche auf das Carbamatschüttgut ohne zusätzliche Wärmewiderstände statt.

Im Anschluss an diese Berechnungen werden der Gesamtwärmedurchgang des Systems bei Wärmeeinkoppelung mittels Motorkühlwasser und direkt beheiztem Stempel gegenübergestellt. Die Berechnung der beiden Fälle erfolgt im Anschluss.

8.3.1 Wärmeübergang vom Motorkühlwasser auf die äußere Reaktorwand

Die Wärmeübertragung eines sich im Ringspalt befindlichen Fluids ist in erster Linie vom Fluid selbst, den geometrischen Gegebenheiten und der Strömungsform abhängig.

Die Strömungsform wird mit der dimensionslosen Reynolds-Zahl Re charakterisiert. Unterhalb von $Re = 2300$ bezeichnet man die Strömung als laminar, oberhalb bezeichnet man sie als turbulent. Die Reynolds-Zahl ist wie folgt definiert:

$$Re = \frac{c_{KW} d_h}{\nu_{KW}} \quad \text{Gleichung 8-24}$$

mit:

| | | |
|------------|-----------------------------|-----------------------|
| c_{KW} | = Strömungsgeschwindigkeit | [m/s] |
| d_h | = hydraulischer Durchmesser | [m] |
| ν_{KW} | = kinematische Viskosität | [m ² /s] |

Vereinfachend werden für die weiteren Berechnungen die Stoffeigenschaften des Kühlwassers denen von Wasser gleichgesetzt.

Die Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit des Kühlwassers erfolgt unter zur Hilfenahme der Kontinuitätsgleichung:

$$\dot{m}_{KW} = \rho_{KW} A_{RS} c_{KW} \quad \text{Gleichung 8-25}$$

mit:

| | | |
|----------------|--------------------------|-----------------------|
| \dot{m}_{KW} | = Massenstrom Kühlwasser | [kg/s] |
| ρ_{KW} | = Dichte des Kühlwassers | [kg/m ³] |
| A_{RS} | = Ringspaltfläche | [m ²] |

Der Kühlwassermassenstrom setzt sich aus der Umwälzmenge der zusätzlich eingebauten Förderpumpe sowie der drehzahlabhängigen Förderleistung der Kühlwasserpumpe des Motors zusammen [siehe Kapitel 7]. Auf Grund der lastabhängigen Förderleistung der Wasserpumpe ist es notwendig, die Berechnung der Reynolds-Zahl für den minimal gemessenen Massenstrom (9,15 g/s) und den maximalen Massenstrom (12,86 g/s) durchzuführen.

Der hydraulische Durchmesser berechnet sich aus der Differenz zwischen dem Innendurchmesser des Außenrohrs d_a und dem Außendurchmesser des Innenrohrs d_i .

$$d_h = d_a - d_i \quad \text{Gleichung 8-26}$$

Damit ist es möglich, die Reynolds-Zahl für verschiedene Temperaturen und Durchflussmengen zu bestimmen.

Neben der strömungstechnischen Bewertung mittels der Reynolds-Zahl ist es notwendig, die Eigenschaft des Fluids an sich näher zu betrachten. Hierzu bedient man sich der Prandtl-Zahl Pr , die ein Maß für das Verhältnis von Impulstransport durch Reibung zu Wärmetransport durch Leitung ist. Die Prandtl-Zahl definiert sich wie folgt:

$$Pr = \frac{v_{KW} \rho_{KW} c_{pKW}}{\lambda_{KW}} \quad \text{Gleichung 8-27}$$

mit:

| | | |
|----------------|---|-----------------------|
| v_{KW} | = kinematische Viskosität des Kühlwassers | [m ² /s] |
| ρ_{KW} | = Dichte des Kühlwassers | [kg/m ³] |
| c_{pKW} | = spezif. isobare Wärmekapazität | [J/kgK] |
| λ_{KW} | = Wärmeleitfähigkeit des Kühlwassers | [W/mK] |

Die zur Berechnung der Reynolds- sowie Prandtl-Zahl benötigten Werte sind in Tabelle 8-3 zusammengefasst [40, 41]:

Tabelle 8-3: Berechnungskenngrößen der Reynolds- und Prandtl-Zahl

| T [°C] | d_h [m] | v_{KW} [m ² /s] | ρ_{KW} [kg/m ³] | c_{pKW} [J/kgK] | λ_{KW} [W/mK] | c_{KW_min} [m/s] | c_{KW_max} [m/s] |
|-------------|----------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 25 | 0,024 | 8,928E-07 | 997,24 | 4182 | 0,6073 | 0,00296 | 0,00338 |
| 50 | 0,024 | 5,537E-07 | 988,2 | 4182 | 0,6437 | 0,00296 | 0,00338 |
| 75 | 0,024 | 3,877E-07 | 975,04 | 4182 | 0,667 | 0,00296 | 0,00338 |
| 100 | 0,024 | 2,942E-07 | 958,58 | 4182 | 0,6793 | 0,00296 | 0,00338 |
| 150 | 0,024 | 1,991E-07 | 917,07 | 4182 | 0,6821 | 0,00296 | 0,00338 |

Abbildung 8-6 zeigt die errechneten Werte der Reynolds- und Prandtl-Zahl in Abhängigkeit von der Kühlwassertemperatur auf. Sowohl bei minimaler¹ als auch bei maximaler² Strömungsgeschwindigkeit wird der Wert von $Re \geq 2300$ nicht überschritten. Aus diesem Grunde ist stets von laminarer Ringspaltströmung auszugehen.

¹ reine Durchflussmenge der Zusatzförderpumpe

² Durchflussmenge der Zusatzförderpumpe einschließlich höchste Fördermenge der Pkw-Kühlwasserpumpe

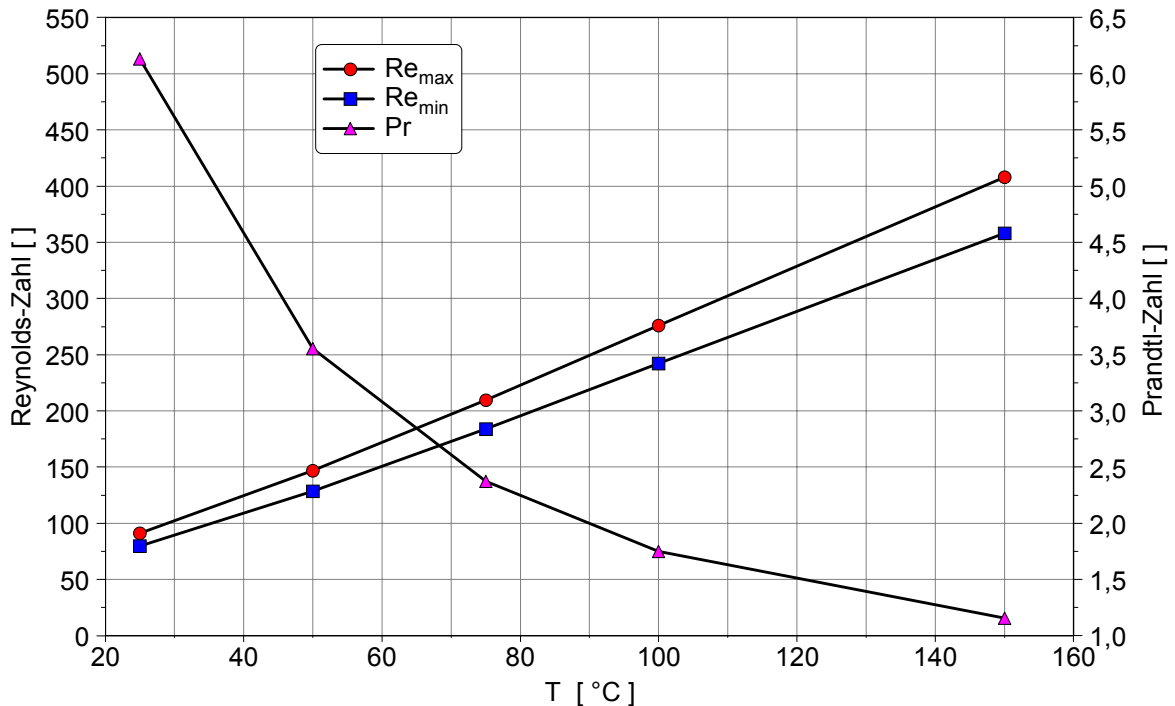


Abbildung 8-6: Reynolds- und Prandtl-Zahl in Abhängigkeit der Temperatur

Beruhend auf den zuvor gewonnenen Erkenntnissen ist es möglich, die dimensionslose Wärmeübertragungskenngröße eines Fluids, die sog. Nusselt-Zahl Nu , zu bestimmen. Die Nusselt-Zahl kann beschrieben werden als $Nu = f(Re, Pr)$. Die mittlere Nusselt-Zahl für laminare Strömung im konzentrischen Ringspalt wird mit Hilfe der folgenden Näherungsgleichungen berechnet. Diese Zahl gilt für den Fall, dass die Wärmeübertragung am Innenrohr (Index i) und am wärmeisolierten Außenrohr (Index a) gegeben ist [39]:

$$Nu_1 = 3,66 + 1,2(d_i / d_a)^{-0,8} \quad \text{Gleichung 8-28}$$

$$Nu_2 = \left(1,615 \left(1 + 0,14 \left(\frac{d_i}{d_a} \right)^{-0,5} \right) \right) \left(\frac{Re Pr d_h}{l} \right)^{1/3} \quad \text{Gleichung 8-29}$$

$$Nu_m = (Nu_1^3 + Nu_2^3)^{1/3} \quad \text{Gleichung 8-30}$$

Die mittlere Nusselt-Zahl gilt sowohl bei thermischem Anlauf als auch bei bereits thermisch ausgebildeter Strömung, wobei die Länge l die Länge des Innenrohrs ist, welches im direkten Kontakt mit dem wärmeleitenden Fluid steht.

Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte errechnet sich die Nusselt-Zahl wie folgt:

$$Nu = Nu_m \left(\frac{Pr}{Pr_w} \right)^{0,11} \quad \text{Gleichung 8-31}$$

Pr_w ist die Prandtl-Zahl, die sich bei einer Wandtemperatur von 25 °C einstellt. Durch Gleichsetzen der Gleichung 8-31 und Gleichung 8-32 sowie entsprechen-

dem Umformen wird der Wärmeübergangskoeffizient α_{KW} für verschiedene Temperaturen bestimmt.

$$Nu = \frac{\alpha_{KW} d_H}{\lambda_{KW}} \quad \text{Gleichung 8-32}$$

Tabelle 8-4: Relevante Kenngrößen sowie Wärmeübertragungskoeffizienten bei Berücksichtigung der min. und max. Kühlwasserdurchflussmenge

| minimale Kühlwasserdurchflussmenge | | | | |
|------------------------------------|--------|--------|--------|------------------------------------|
| T [°C] | Re [-] | Pr [-] | Nu [-] | α_{KW} [W/m ² K] |
| 25 | 79,81 | 6,13 | 8,45 | 213,90 |
| 50 | 128,69 | 3,55 | 7,82 | 209,81 |
| 75 | 183,80 | 2,37 | 7,39 | 205,51 |
| 100 | 242,21 | 1,75 | 7,09 | 200,92 |
| 150 | 357,91 | 1,15 | 6,73 | 191,47 |
| maximale Kühlwasserdurchflussmenge | | | | |
| 25 | 90,98 | 6,13 | 8,74 | 221,40 |
| 50 | 146,70 | 3,55 | 8,09 | 217,07 |
| 75 | 209,51 | 2,37 | 7,64 | 212,54 |
| 100 | 276,09 | 1,75 | 7,34 | 207,75 |
| 150 | 407,97 | 1,15 | 6,96 | 197,94 |

Tabelle 8-4 zeigt die errechneten Kenngrößen sowohl für den minimalen als auch den maximalen Kühlwasserfluss bei verschiedenen Temperaturen.

Bei steigender Temperatur und steigender Reynolds-Zahl nimmt der Wärmeübergangskoeffizient ab. Die Abnahme der Nusselt-Zahl sowie die damit verbundene Verringerung des Wärmeübergangskoeffizienten α_{KW} sind in erster Linie auf die Abnahme der kinematischen Viskosität ν_{KW} und somit der Prandtl-Zahl zurückzuführen. Die Berechnungen für Temperaturen größer 150°C durchzuführen ist nicht weiter sinnvoll, da solche Bedingungen im Fahrzeug niemals auftreten.

8.3.2 Wärmeleitung in der Behälterwand

Den Energietransport innerhalb eines Stoffes, hier bezogen auf die Reaktorwand des Sublimierers, bezeichnet man als Wärmeleitung. Der Wärmestrom resultiert daraus, dass die schneller und weiter schwingenden Moleküle eines stärker erwärmten Stoffbereichs so lange Energie an benachbarte kältere Stoffteilchen abgeben, bis sich nach erfolgtem Energieausgleich überall der gleiche mittlere

Schwingungszustand und die gleiche Temperatur einstellt. Demnach bestimmt ebenfalls die Wandstärke s die Stärke des Wärmeleitwiderstandes [5].

Jeder Stoff besitzt ein unterschiedliches Leitvermögen, das durch die Wärmeleitfähigkeit λ charakterisiert wird. Die Wärmeleitfähigkeit eines Stoffes ist temperaturabhängig. In Tabelle 8-5 sind die stoffspezifischen Werte des verwendeten Reaktormaterials angegeben.

Tabelle 8-5: Wärmeleittechnische Kenndaten des Reaktors [43]

| Werkstoff / DIN-Nr. | $\lambda_{(T=0^{\circ}\text{C})}$ [W/mK] | $\lambda_{(T=100^{\circ}\text{C})}$ [W/mK] | $\lambda_{(T=200^{\circ}\text{C})}$ [W/mK] | s [m] |
|---------------------|---|---|---|------------|
| 33.2067AlMg1Si 0,5 | 209 | 206 | 202 | 0,003 |

8.3.3 Wärmeübergang zwischen Heizfläche und Ammoniumcarbamatschüttung

Die Berechnung des Wärmeübertragungskoeffizienten zwischen Wand und Schüttung erfolgt nach Schlünder [43, 55]. Danach setzt sich der Wärmeübertragungskoeffizient aus der Summe des Wärmeübertragungskoeffizienten von Wand zum Partikel und der Wärmestrahlung zusammen.

$$\alpha_{w-s} = \varphi \alpha_{wp} + \alpha_{rad} \quad \text{Gleichung 8-33}$$

mit:

$$\alpha_{w-s} = \text{Wärmeübertragungskoeffizient Wand Schüttung} \quad [\text{W/m}^2\text{K}]$$

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

$$\alpha_{wp} = \text{Wärmeübertragungskoeffizient Wand-Partikel} \quad [\text{W/m}^2\text{K}]$$

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

Die Wärmeübertragung von einer Heizfläche auf das ruhende Schüttgut entspricht dem Vorgang der Wärmeleitung durch den Gasspalt, welcher einzelne Partikel von der Heizfläche trennt und in Form des Wärmeübertragungskoeffizienten α_{wp} ausgedrückt wird. Die Breite des Gasspalts ist von entscheidender Bedeutung für die Wärmeeinkoppelung in das Schüttgut. Die Wärmeübertragung durch Strahlung übt bei den vorherrschenden Temperaturbereichen einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Wärmeübertragung aus. Der gewählte Temperaturbereich lässt sich systembedingt in zwei Unterbereiche gliedern:

- Temperaturbereich in Anlehnung an das Motorkühlwasser ($T < 90^{\circ}\text{C}$) und
- Temperaturbereich des Heizstempels ($90^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$).

Die Bestimmung des Wärmeübertragungskoeffizienten α_{wp} wird nach folgender Gleichung 8-34 berechnet:

$$\alpha_{WP} = \frac{4\lambda_g}{d} \left[\left(1 + \frac{2(l+\delta)}{d} \right) \ln \left(1 + \frac{d}{2(l+\delta)} \right) - 1 \right] \quad \text{Gleichung 8-34}$$

mit:

| | | |
|-------------|---|----------|
| λ_g | = Wärmeleitfähigkeit der Gase | [W/mK] |
| d | = Partikeldurchmesser | [m] |
| δ | = Oberflächenrauigkeit der Partikel | [m] |
| l | = modifizierte freie Weglänge der Gasmoleküle | [m] |

Die modifizierte freie Weglänge der Gasmoleküle errechnet sich wie folgt:

$$l = 2 \frac{2-\gamma}{\gamma} \sqrt{\frac{2\pi R^*}{M} \frac{\lambda_g}{p \left(2c_{p,Mi} - \frac{R^*}{M} \right)}} \quad \text{Gleichung 8-35}$$

mit:

| | | |
|-------------|---------------------------------------|----------------------|
| p | = Behälterdruck | [N/m ²] |
| R^* | = universelle Gaskonstante | [J/molK] |
| M^* | = Molmasse | [g] |
| λ_g | = Wärmeleitfähigkeit der Gase | [W/mK] |
| $c_{p,g}$ | = spezifische Wärmekapazität der Gase | [J/kgK] |

Als Grundlage der Berechnungen dient ein Druck von 1 bar, gestützt auf die Betrachtungsweise eines sich im kalten Zustand befindenden, noch aufzuheizenden Systems. Aufbauend auf den in Kapitel 8.1 ermittelten Kenngrößen wird die Molmasse des Gasgemisches mit 26 g/mol angesetzt. Die Oberflächenrauigkeit des Ammoniumcarbamat wird auf Grund nicht vorhandener Literaturdaten in Anlehnung an andere chemische pulverförmige Stoffe mit 5 μm definiert. Die Akkomodationskonstante γ ist ein Maß für den temperaturabhängigen Energieaustausch beim Wandstoß eines Moleküls und wird nach Martin wie folgt errechnet [43]:

$$\lg \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right) = 0,6 - \frac{(1000K/T) + 1}{2,8} \quad \text{Gleichung 8-36}$$

Über den gesamten Temperaturbereich liegt ein linearer Anstieg des Wärmeübertragungskoeffizienten α_{w-s} in Abhängigkeit von der Heizflächentemperatur vor.

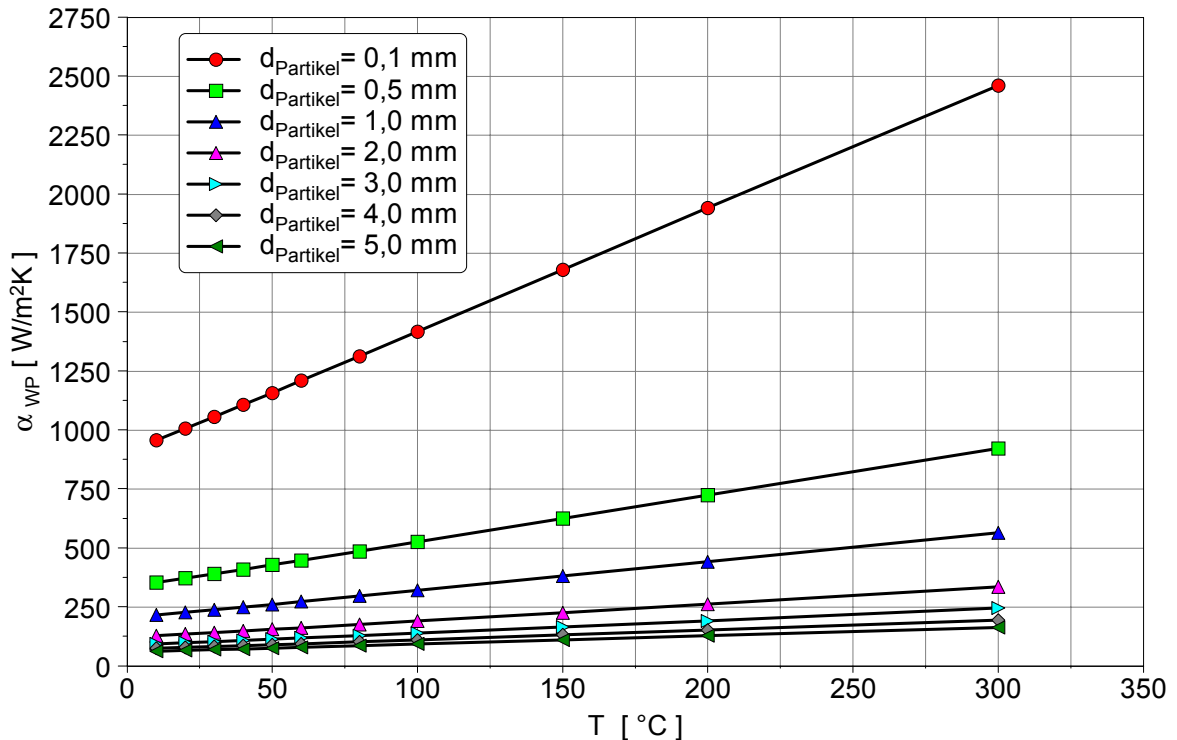


Abbildung 8-8: Wärmeübertragungskoeffizient α_{WP} in Abhängigkeit von Partikeldurchmesser und Heizflächentemperatur

Bei kleinem Partikeldurchmesser findet ein verbesserter Wärmeübergang zwischen Schüttgut und Partikel statt, da die Kontaktfläche hierdurch vergrößert wird. Zwischen einer Schüttung, bestehend aus 0,1 mm großen Partikeln und einer Schüttung mit 1 mm großen Partikeln ist der theoretisch mögliche Wärmeübertragungskoeffizient um den Faktor 4,4 größer. Um hohe Sublimationsraten zu erzielen, sollte daher feinstes Ammoniumcarbamatpulver verwendet werden. Die Wärmeübergangskoeffizienten sind für die Betrachtung der reinen Sublimation mittels Motorkühlwasser sowie für die reine Heizstempelsublimation verwendbar.

Der zweite Summand der Gleichung 8-33 ist der Wärmeübertragungskoeffizient α_{rad} der Strahlung. Die Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten erfolgt ebenfalls nach Schlünder [43]:

$$\alpha_{rad} = 4C_{W-S}T^3 \quad \text{Gleichung 8-37}$$

mit

$$C_{W-S} = \text{Strahlungsaustauschkoeffizient Wand-Schüttgut} \quad [W/m^2K^4]$$

$$T = \text{Temperatur der Reaktorwand/Stempel} \quad [K]$$

Der Strahlungsaustauschkoeffizient berechnet sich wie folgt:

$$C_{W-S} = \frac{\sigma}{\frac{1}{\epsilon_W} + \frac{1}{\epsilon_S} - 1} \quad \text{Gleichung 8-38}$$

mit:

| | | |
|-----------------|---|-------------------------------------|
| σ | = Strahlungskoeffizient des schwarzen Körpers | [W/m ² K ⁴] |
| ε_W | = Emissionskoeffizient der Wand | [0,25] |
| ε_S | = Emissionskoeffizient der Schüttung | [0,9] |

Abbildung 8-9 zeigt die Wärmeübertragungskoeffizienten α_{rad} für verschiedene Temperaturen auf.

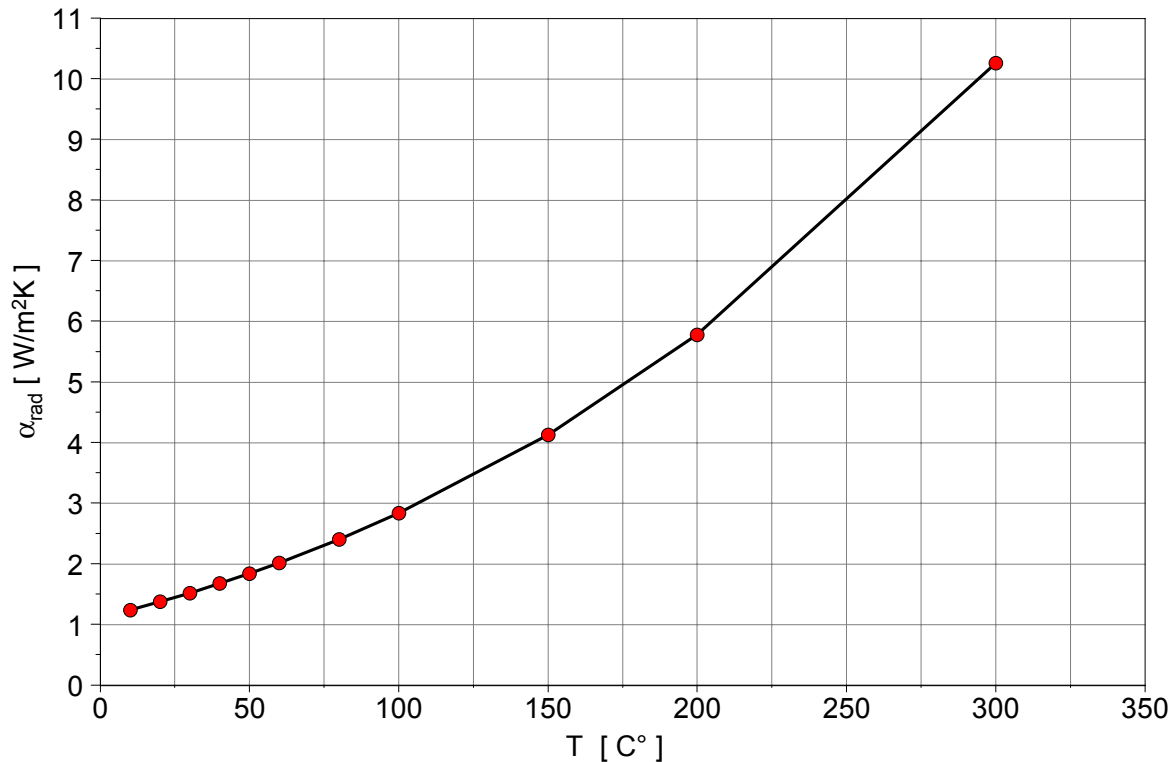


Abbildung 8-7: Wärmeübertragungskoeffizient durch Strahlung

Der für die vorliegende Anwendung betrachtete Temperaturbereich ist für die Zersetzung Ammoniumcarbamat rein durch Strahlungseinkoppelung zu gering. Es wird deutlich, dass die Wärmeübertragung durch Strahlung im Vergleich zur direkten Wärmeübertragung der Heizfläche auf das Schüttgut (Abbildung 8-8) vernachlässigbar ist. Aus diesem Grunde wird der Wärmeübertragungskoeffizient der Strahlung bei den folgenden Berechnungen nicht weiter berücksichtigt. Um hohe Abdampfzraten des Ammoniumcarbamat in jedem Betriebszustand sicherzustellen ist es also notwendig, immer den direkten Kontakt zwischen Heizfläche und Schüttgut zu gewährleisten. Dies wird durch die Anpressung des Schüttguts mittels Federvorspannung gewährleistet sowie durch die im Stempel befindlichen Bohrungen, die die Weiterleitung des bei der Sublimation entstehenden Gasgemisches in den Gaspufferraum ermöglichen. Durch diese Maßnahmen wird der Gasspalt zwischen Heizfläche und Ammoniumcarbamat möglichst gering gehalten und eine hohe Sublimationsrate ermöglicht.

8.3.4 Bestimmung der Gesamtwärmedurchgangskoeffizienten

Für den Fall der Wärmeeinkoppelung mittels Motorkühlwasser setzt sich der Wärmedurchgang aus den Wärmeübertragungskoeffizienten α_{K-W} , λ_W und α_{W-S} zusammen. Diese in den Kapiteln 8.3.1 bis 8.3.3 errechneten Größen werden zu einem Gesamtwärmedurchgangskoeffizienten k zusammengefasst. Der Wärmedurchgangskoeffizient ist wie folgt definiert [5]:

$$k_{\min,\max} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{K-W_{\min,\max}}} + \frac{s}{\lambda_W} + \frac{1}{\alpha_{W-S}}} \quad \text{Gleichung 8-39}$$

Bei der nachfolgenden Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten wird der berechnete Wärmeübergangskoeffizient α_{K-W} für die maximale und minimale Kühlwasser-Durchflussmenge berücksichtigt. Die Werte des Wärmeübergangskoeffizienten α_{W-S} sind für das bei den Versuchen verwendete Schüttgut von 1 mm Durchmesser abgeleitet. Diese Werte bilden die Grundlage des Wärmeübertragungskoeffizienten $\alpha_{Stempel}$ des verwendeten Heizstempels.

Abbildung 8-10 zeigt, dass die Gesamtwärmedurchgangskoeffizienten k_{\min} und k_{\max} der Kühlwasserbeheizung mindestens um den Faktor 2 kleiner sind, als der Wärmeübertragungskoeffizient $\alpha_{Stempel}$. Durch den direkten Wärmeeintrag des Heizstempels auf das Ammoniumcarbamatschüttgut werden höhere Sublimationsraten realisiert.

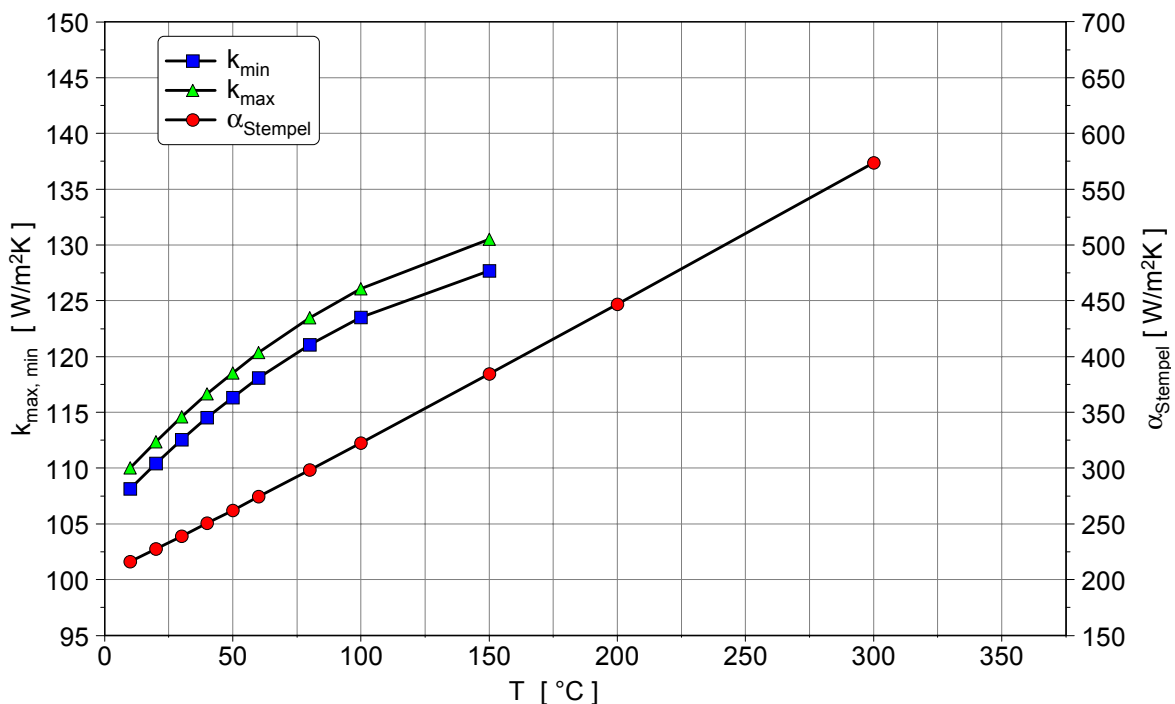


Abbildung 8-8: k_{\min} und k_{\max} der Kühlwasserumspülung im Vergleich zu $\alpha_{Stempel}$ des verwendeten Heizstempels

8.4 Bilanzierung der Wärmeleistung

Wie bereits in Kapitel 8.3 erwähnt, spielt der Gesamtwärmehaushalt des Sublimierers eine entscheidende Rolle. Der Aspekt des Kraftstoffmehrverbrauchs durch Einkoppelung elektrischer Energie zum Aufheizen des Systems ist nicht zu vernachlässigen. Für 100 W elektrische Zusatzleistung ist ein Kraftstoffmehrverbrauch von ca. 0,1 l/100 km erforderlich [50]. Die Fragestellung des Kraftstoffmehrverbrauchs im realen Betrieb wird in Kapitel 12 näher untersucht.

Im Folgenden wird aufgezeigt, welche elektrische Leistung unter idealen Bedingungen benötigt wird, um die gewünschten Sublimationsraten zu erzielen. Bei diesen Versuchen wird unterschieden zwischen der Wärmeeinkoppelung mit und ohne Motorkühlwasser. Die Sublimationsrate des Ammoniumcarbamats ist in Anlehnung an das NO_x-Rohemissionskennfeld des Versuchsfahrzeugs bei einer $\alpha = 1$ -Dosierung (siehe Anhang IV) gewählt. Die benötigte Heizleistung wird in Abhängigkeit des gewählten Tastverhältnisses des Dosierventils (DV-TV) zur Abdeckung des gesamten Kennfeldbereichs errechnet.

Für die Berechnung der benötigten Wärmeleistung zur Sublimation des Ammoniumcarbamats ist es notwendig, die Zersetzungsenthalpie des Reduktionsmittels heranzuziehen. Die Wärmeleistung lässt sich wie folgt bestimmen:

$$\dot{Q} = \frac{\Delta H_R \cdot \dot{m}_{\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}}{3600} \quad \text{Gleichung 8-40}$$

mit

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= \text{Wärmeleistung} && [\text{W}] \\ \Delta H_R &= \text{Reaktionsenthalpie von Ammoniumcarbammat} && [\text{J/g}] \\ \dot{m}_{\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4} &= \text{bereitzustellende Ammoniumcarbammatmenge} && [\text{g/h}] \end{aligned}$$

Tabelle 8-6 gibt Aufschluss darüber, welche Wärmeleistung ausreicht, um die geforderte Menge an NH₃ zu produzieren. Bei einem gewählten Dosierventiltastverhältnis von 90 % reicht die Leistung von 77 Watt aus, um die geforderten 146 g/h Ammoniumcarbammat vollständig zu sublimieren.

Tabelle 8-6: Theoretisch benötigte Wärmeleistung bei verschiedenen Dosierventiltastverhältnissen (DV-TV)

| DV-TV [%] | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|---|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| $\dot{m}_{\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}$ [g/h] | 16 | 33 | 49 | 65 | 81 | 98 | 114 | 130 | 146 |
| \dot{m}_{NH_3} [g/h] | 7 | 14 | 21 | 28 | 35 | 42 | 49 | 57 | 64 |
| \dot{Q} [W] | 8 | 17 | 25 | 34 | 42 | 51 | 60 | 68 | 77 |

Mit Hilfe der theoretisch benötigten Wärmeleistung für die Sublimation des Ammoniumcarbamats, des in Kapitel 8.3.4 berechneten Gesamtwärmedurchgangskoeffizienten k_{\max} , der Wärmeaustauschfläche A_i und der Temperatur der Heizfläche T_H , ist es nun möglich, die tatsächlich vorliegende Temperatur des Schüttguts T_S zu bestimmen.

Die Wärmeaustauschfläche A_i ist in Abhängigkeit der gewählten Wärmeeinkopplung zu definieren. Bis zu einer Temperatur von 100 °C wird die Wärmeübertragungsfläche auf der Fläche des Reaktorinnenrohrs A_R und der Stirnfläche des Stempels A_S , der durch die Kühlwasserumspülung beheizt ist, betrachtet. Oberhalb von Temperaturen von 100 °C wird bei der Berechnung nur die beheizte Stempelfläche A_S verwendet. Bei der reinen Stempelbeheizung wird der Gesamtwärmedurchgangskoeffizient k gleich α_{Stempel} gesetzt. Die Unterteilung in die temperaturabhängigen Wärmeeinkoppelungsmöglichkeiten wird notwendig, da das Motorkühlwasser im Fahrbetrieb den Wert über 100 °C niemals einnehmen wird und die Sublimation des Ammoniumcarbamats oberhalb dieser Temperatur nur durch die Stempelheizfläche möglich ist.

Die Berechnung der tatsächlich vorliegenden Temperatur am Schüttgut erfolgt nach

$$\dot{Q} = kA_i(T_H - T_S) \quad \text{Gleichung 8-41}$$

mit

$$A_i = 2\pi r_m l + \frac{\pi d^2}{4} \quad \text{und} \quad r_m = \frac{r_a - r_i}{\ln \frac{r_a}{r_i}} \quad \text{für } T_H < 100 \text{ °C} \quad \text{Gleichung 8-42}$$

$$A_i = \frac{\pi d_i^2}{4} \quad \text{für } T_H > 100 \text{ °C} \quad \text{Gleichung 8-43}$$

Durch Umstellen der Gleichung 8-41 und Einsetzen der Größen lässt sich die tatsächlich vorliegende Temperaturdifferenz am Schüttgut zur vorgegeben Heizflächentemperatur T_H bestimmen.

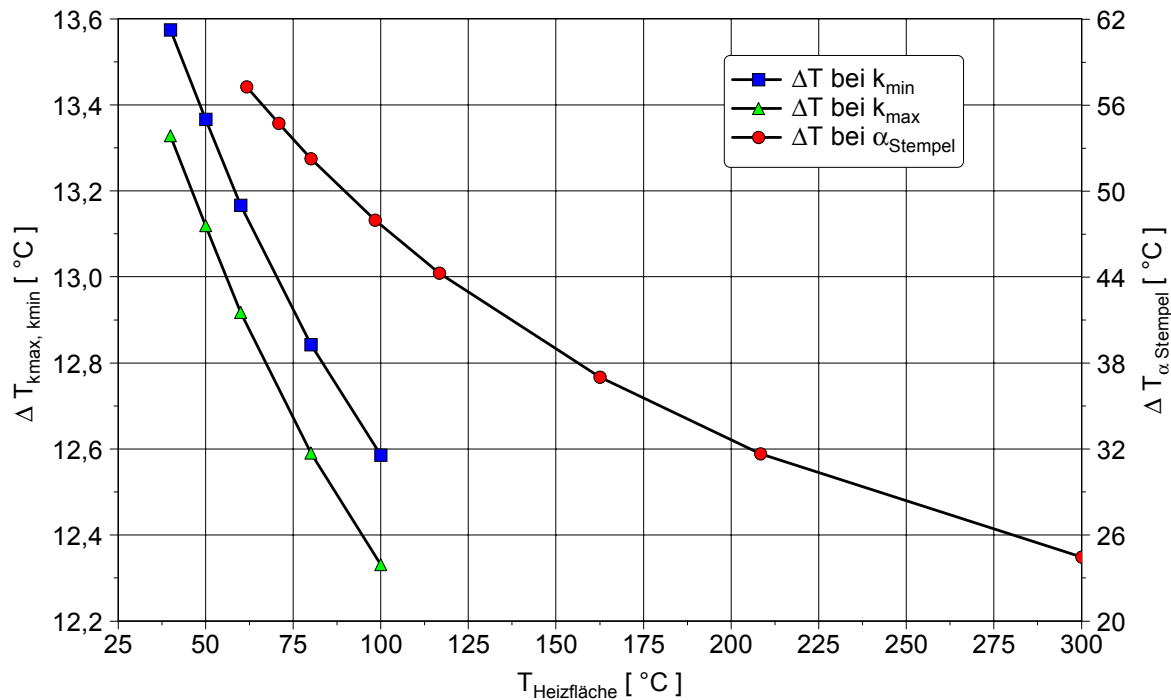


Abbildung 8-9: Temperaturdifferenz Schüttgut–Heizfläche bei gegebenen Sublimationsraten im Vergleich bei reiner Wärmeeinkoppelung mittels Kühlwasserbeheizung oder Stempelbeheizung

Abbildung 8-11 zeigt, dass mit steigender Heizflächentemperatur die Temperaturdifferenz zur Schüttguttemperatur sinkt. Hierbei spielt die Größe der Wärmeübertragungsfläche auf das Schüttgut eine entscheidende Rolle. Bei der Sublimation des Ammoniumcarbamat mittels reiner Kühlwasserwärmeinkoppelung steht eine um den Faktor 9 größere Wärmeübertragungsfläche zur Verfügung wie im direkten Vergleich zur Wärmeeinkoppelung mittels beheiztem Stempel. Dieses Größenverhältnis wirkt sich, wie aus Abbildung 8-11 ersichtlich, auf die Differenz der Schüttguttemperatur zur vorgegebenen Heizflächentemperatur aus. Je größer die beheizte Sublimationsfläche gewählt wird, desto geringer ist die sich einstellende Temperaturdifferenz zwischen Heizfläche und Schüttgut.

8.5 Prinzip der Thermophorese

Bei Verwendung des Reduktionsmittels Ammoniumcarbamat gilt es, die Problematik der Resublimierung mit Hilfe des Prinzips der Thermophorese zu lösen. Resublimierungen entstehen beim Anfahren des Systems aus dem kalten Zustand oder beim Abkühlen des Systems aus dem betriebsbereiten Zustand. In beiden Fällen bilden sich an den Stellen Ammoniumcarbamatablagerungen, an denen Temperatursenken, d.h. die kältesten Bauteile des Gesamtsystems, die mit dem Gasgemisch in Kontakt stehen, vorliegen. Die hierbei entstehenden Ammoniumcarbamat-Kristalle können bei ungünstigen Bedingungen zu Fehlfunktionen oder Ausfällen des gesamten Sublimierersystems führen. Insbesondere bei den für die Dosierung des Ammoniaks notwendigen Elementen wie Dosierventil, Drucksensor, etc. ist eine einwandfreie Funktion sicherzustellen. Durch Aufgreifen des Prin-

zips der Thermophorese werden gezielt Wärmequellen sowie Wärmesenken definiert.

Wichtigster Ansatz ist es demnach, eine Konstruktion zu konzipieren, die bewusst unterschiedliche Abkühlzeiten der verschiedenen Sublimiererbauelemente berücksichtigt. Um Ablagerungen zu vermeiden, muss ein Bereich innerhalb der Sublimationsanordnung definiert werden, der sich bei Systemstart am schnellsten aufheizt und bei Systemstop am schnellsten abkühlt. Unter Berücksichtigung, dass sich keine Ablagerungen am Dosierventil bzw. Drucksensor bilden, wird der Wärmespeicher (vgl. Abbildung 8-12) als das Bauteil ausgelegt, welches sich bei Systemkaltstart als erstes mittels separat geschalteter Glühstiftkerze erwärmt und bei Systemstop durch entsprechende Dimensionierung die Wärme am längsten speichert. Der Heizstempel hingegen wird als Resublimationsbereich ausgelegt. Die Definition dieses Resublimationsbereichs bedeutet für die konstruktive Ausgestaltung gleichermaßen das Vorsehen einer geeigneten Methode, um die Verkrustungen wieder aufzulösen. Dies kann zum Beispiel in Form von Glühstiftkerzen, die zum Lösen der Ablagerungen dienen, geschehen.

Im Folgenden wird nun das Abkühlverhalten der Hauptbestandteile der Sublimationsanordnung betrachtet. Diese sind der Stempel, der Reaktor, die umgebende Wassersäule und der Wärmespeicher, in dem das Dosierventil, der Drucksensor und ein Thermoelement eingebaut sind.

In Abbildung 8-12 sind die Bauteile mit ihren Abmessungen dargestellt:

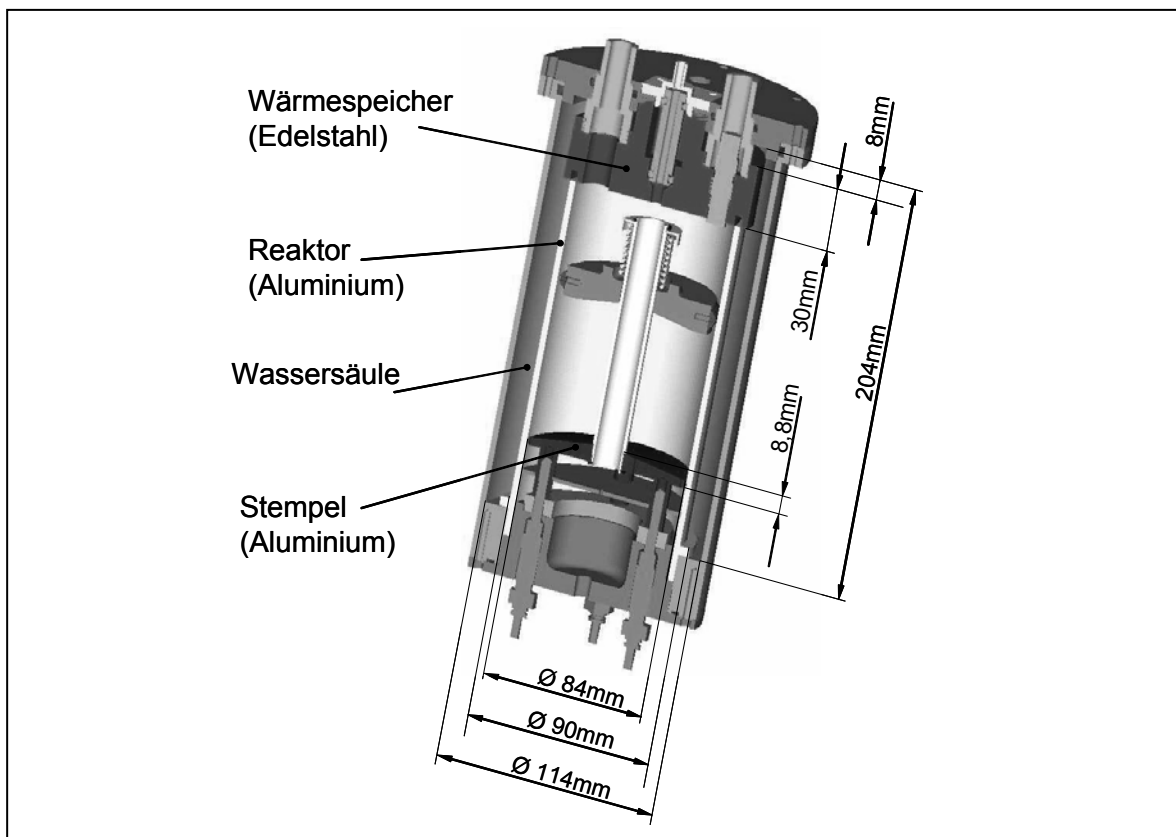


Abbildung 8-10: Bauteile der Sublimationsanordnung

Als Grundlage für die folgenden Berechnungen werden in Tabelle 8-7 zunächst die wichtigsten Kennwerte der Hauptbestandteile der Sublimationsanordnung dargestellt.

Tabelle 8-7: Berechnungsgrundlage Thermophorese [43]

| | Stempel | Reaktor | Wärmespeicher | Wassersäule |
|--|------------|------------|---------------|-------------|
| Werkstoff-Nr. | 33.206 | 33.206 | 14.301 | |
| Werkstoff-Nr. VDI-Atlas | 48 | 48 | 33 | |
| DIN-Bezeichnung | AlMg1Si0,5 | AlMg1Si0,5 | X5CrNi1810 | |
| Volumen V_i [mm ³] | 48767,57 | 137752,56 | 221694,34 | 835336,92 |
| Dichte ρ_i [kg/m ³] | 2700 | 2700 | 7870 | 983,41 |
| Masse m_i [kg] | 0,132 | 0,372 | 1,745 | 0,821 |
| Oberfläche der Konvektion A_i [mm ²] | 7864,035 | 48320,837 | 16531,846 | 87113,223 |
| spez. Wärmekapazität c_{pi} [kJ/kgK] | 1,106 | 1,106 | 0,47 | 4,182 |

Zur Berechnung der Abkühlzeit der einzelnen Bestandteile werden folgende Annahmen getroffen:

- Die Abkühlung erfolgt durch Konvektion an Luft.
- Die Bestandteile werden nicht im System integriert betrachtet, sondern einzeln.
- Für die Berechnung der Oberfläche, an der Konvektion stattfindet, werden an den Bauteilen folgende Flächen miteinbezogen:
 - am Stempel: kreisförmige Grundfläche und die Zylindermantelfläche
 - an der Wassersäule: ringförmige Grundfläche, Zylindermantelfläche außen, kreisförmige Grundfläche
 - am Reaktor: ringförmige Grundfläche, Zylindermantelfläche außen
 - am Wärmespeicher: kreisförmige Grundfläche und die Zylindermantelfläche
- Zwischen Lufttemperatur und Wandtemperatur des Systembestandteils besteht ein Temperaturgefälle von 1 K.
- Zu Beginn herrscht eine Temperatur von 85 °C im gesamten System.
- Es werden Abkühlvorgänge auf 20 °C betrachtet.
- Die spezifischen Wärmekapazitäten c_{pi} werden über dem betrachteten Temperaturbereich als annähernd konstant angenommen.

- Entsprechend Schinköthe [54] geht man für eine überschlägige Berechnung von einem Konvektionskoeffizienten $\alpha_K = 10 \text{ W/m}^2\text{K}$ aus.
- Wärmeleitung und Wärmestrahlung werden nicht berücksichtigt.

Die Berechnungen erfolgen nach [17] wie folgt:

$$Q = m_i \cdot c_{pi} \cdot \Delta T \quad \text{Gleichung 8-44}$$

| | | | | |
|------|------------|---|---|-----------|
| mit: | Q | = | Wärme | [J] |
| | m_i | = | Masse des betrachteten Systembestandteils | [kg] |
| | c_{pi} | = | spezifische Wärmekapazität | [J/kgK] |
| | ΔT | = | Temperaturdifferenz | [K] |

Q beschreibt die Wärme, die abgeführt werden muss, um die betrachtete Systemkomponente von $85 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$ abzukühlen. Diese Wärme muss innerhalb einer bestimmten Zeit durch Konvektion von der umgebenden Luft aufgenommen werden. Hierbei gilt nach [54]:

$$\Phi_K = \frac{Q}{t} \quad \text{Gleichung 8-45}$$

$$\Phi_K = \alpha_K \cdot A_i \cdot \Delta\vartheta_K \quad \text{Gleichung 8-46}$$

mit:

| | | | |
|---------------------|---|--|------------------------|
| Φ_K | = | Wärmestrom | [J/s] |
| t | = | Zeit für das Durchlaufen eines Temperaturbereiches ΔT beim Abkühlvorgang | [s] |
| α_K | = | Konvektionskoeffizient | [W/m ² K] |
| A_i | = | Fläche, an der Konvektion stattfindet | [m ²] |
| $\Delta\vartheta_K$ | = | Temperaturdifferenz zwischen Luft und Wand | [K] |

Damit ergibt sich durch Gleichsetzen der beim Abkühlen abzuführenden Wärme Q mit der von Luft durch Konvektion aufzunehmenden Wärme ($\Phi_K t$):

$$m_i \cdot c_{pi} \cdot \Delta T = \alpha_K \cdot A_i \cdot \Delta\vartheta_K \cdot t \quad \text{Gleichung 8-47}$$

Aufgelöst nach t:

$$t = \frac{m_i \cdot c_{pi} \cdot \Delta T}{\alpha_K \cdot A_i \cdot \Delta\vartheta_K} \quad \text{Gleichung 8-48}$$

Damit lassen sich die in Tabelle 8.8 dokumentierten Abkühlzeiten der einzelnen Systembestandteile bestimmen.

Tabelle 8-8: Abkühlzeiten der einzelnen Systembestandteile

| | Stempel | Wassersäule | Reaktor | Wärmespeicher |
|--------------------|---------|-------------|---------|---------------|
| Abkühlzeit t [h] | 33,44 | 71,25 | 15,37 | 81,9 |

Durch die einzelne Betrachtung der Systembestandteile unter konvektiver Abkühlung an Luft ergibt sich für den Reaktor die kürzeste Abkühlzeit. Da der Reaktor vollständig von der Wassersäule, die eine wesentlich längere Abkühlzeit hat, umgeben ist, ist davon auszugehen, dass der Stempel am schnellsten abkühlt und dass dort gezielt die gewollten Verkrustungen auftreten. Der Wärmespeicher, in welchem das Dosierventil sowie der Drucksensor integriert sind, benötigt die längste Zeit zum Auskühlen. Durch diese Tatsache wird die Funktionalität dieser Komponenten zur Regelung des Systems gewährleistet.

8.6 Diskussion der Ergebnisse

Die in den Kapiteln 8.1–8.5 durchgeführten chemisch-thermodynamischen, strömungstechnischen, wärmeleittechnischen sowie nach dem Prinzip der Thermophorese durchgeführten Berechnungen bilden die theoretischen Grundlagen hinsichtlich der konstruktiven Gestaltung und Dimensionierung der in Kapitel 9 gezeigten Reaktorbaustufen.

Kapitel 8-1 beschäftigt sich mit der chemisch-thermodynamischen Betrachtungsweise der Zersetzung des Ammoniumcarbamats. Die Berechnungen der Zersetzung Ammoniumcarbamats wird unter verschiedenen Rahmenbedingungen, wie beispielsweise variablem Behälterinnendruck oder variablem Gasraum, durchgeführt. Die hierdurch erlangten Ergebnisse, bei welchem Behälterinnendruck und bei welchem Gasvolumen welche Menge an gasförmigen NH_3 zur Dosierung bereit steht, ist für die spätere Dimensionierung des Reaktors von hoher Wichtigkeit. So steht beispielsweise bei einem Behälterinnendruck von etwa 4 bar absolut und einem Gasbevorratungsvolumen von einem Liter ein Vorrat von ca. 1 g Ammoniak zur direkten gasförmigen Dosierung bereit. Diese Größenordnung entspricht ungefähr den gewünschten Sublimieranforderungen.

In Kapitel 8.2 werden strömungstechnische Berechnungen getätigt. Hierbei steht die Gewährleistung eines konstanten Dosiermassenstroms im Vordergrund. Um diese Dosierkonstanz zu realisieren, wird das Gesetz des kritischen Druckverhältnisses in Verbindung mit der verwendeten Drossel herangezogen. Das kritische Druckverhältnis besagt, dass nach Unterschreiten des Druckverhältnisses p_a/p_{Mi} von 0,546 (gültig für 3-atomige Gase) unabhängig von der Größe des Gasrauminnendrucks p_{Mi} und des Außendrucks p_a der Massenstrom konstant ist. Durch Berechnung dieses Druckverhältnisses sowie der Überprüfung des berechneten Wertes mit einer zur Verfügung stehenden Ammoniakmesstechnik wird die Gültigkeit der kritischen Drossel nach Überschreiten des Behälterinnendrucks von 2,93 bar bestätigt. Ab Erreichen dieses Behälterdruckes kann in Anlehnung an die Kontinuitätsgleichung die Ausströmgeschwindigkeit des Gasgemisches aus

der Drossel höchstens den Wert der Schallgeschwindigkeit annehmen, was mit der errechneten Ausströmgeschwindigkeit plausibel ist. Damit ist die geforderte reproduzierbare Dosierkonstanz bei den vorherrschenden Rahmenbedingungen gewährleistet.

Neben den chemisch-thermodynamischen (Kapitel 8.1) und den strömungstechnischen Berechnungen (Kapitel 8.2) spielen ebenfalls wärmetechnische Berechnungen (Kapitel 8.3) eine wichtige Rolle. Die wärmetechnischen Berechnungen bzw. der Prozess der Wärmeeinkoppelung in das Ammoniumcarbamat-Schüttgut, lassen sich bei den hier betrachteten Sublimiersystemen in zwei unterschiedliche Wärmeeinkoppelungsarten gliedern. Es ist zwischen der Wärmeeinkoppelung mittels elektrisch beheiztem Heizstempel und mittels Motorkühlwasser zu unterscheiden. Der zuletzt genannte Fall ist in 3 Teilprozesse untergliedert (siehe Abbildung 8-6). Im ersten Teilprozess, der Betrachtung des Wärmeübergangs des Motorkühlwassers auf die äußere Reaktorwand, spielt die Nusselt-Zahl die entscheidende Rolle für den Wärmeübertrag. Die Nusselt-Zahl kann als Funktion der Reynolds-, Prandtl-Zahl sowie den vorliegenden geometrischen Gegebenheiten betrachtet werden. Um den Wärmeübergang zu vergrößern, ist es notwendig, die zuvor erwähnten Einfluss-Faktoren der Nusselt-Zahl einzeln zu betrachten. Tabelle 8-4 zeigt, dass im laminaren Strömungsbereich mit steigender Temperatur die Reynolds-Zahl unter gegebenen geometrischen Verhältnissen zunimmt, obwohl der Wärmeübertragungskoeffizient α_{K-W} auf Grund der Verkleinerung der Nusselt-Zahl abnimmt. Diese Beobachtung wird sowohl bei der Betrachtung der minimalen als auch der maximalen Kühlwasserdurchflussmenge gemacht. Um die Wärmeübertragungskenngröße Nu und den damit verbundenen Wärmeübertragungskoeffizienten α_{K-W} zu vergrößern, gibt es hierzu, wie aus den Gleichungen 8-28 bis 8-32 ersichtlich, mehrere Möglichkeiten. Die Vergrößerung des Durchmesser-Verhältnisses d_i/d_a und der damit verbundenen Vergrößerung des hydraulischen Durchmessers d_h begünstigt eine Vergrößerung der Nusselt-Zahl. Diese Vergrößerung des hydraulischen Durchmessers bewirkt jedoch ebenfalls die Vergrößerung der zur Verfügung stehenden Ringspaltfläche und übt somit ebenfalls Einfluss auf die Strömungsgeschwindigkeit c_{KW} und damit auch auf die Reynolds-Zahl aus. Durch Verkleinerung der Gesamtlänge l des umspülten Reaktorrohrs lässt sich ebenfalls, wie in Gleichung 8-29 ersichtlich, die Nusselt-Zahl und somit der Wärmeübergang vergrößern. Die weiteren zur Berechnung verwendeten Kenngrößen, wie beispielsweise die Prandtl-Zahl, sind stoffspezifisch und nur durch die vorherrschende Temperatur beeinflussbar.

Der zweite Teilprozess, die Wärmeleitung in der Behälterwand, ist von dem verwendeten Werkstoff wie auch der gewählten Wandstärke s abhängig. So besitzt eine Aluminiumlegierung im Vergleich zu einer Stahllegierung eine um den Faktor 4,5 bessere Wärmeleitfähigkeit. Je dicker die Wandstärke gewählt wird, desto schlechter ist die Wärmeleitung.

Die Berechnungen zum dritten Teilprozess, dem Wärmeübergang zwischen Heizfläche und Schüttgut, finden sowohl Verwendung bei der Betrachtung des Gesamtwärmedurchgangs als Teilwiderstand mittels Kühlwasserwärmeeinkoppelung

sowie bei der direkten Wärmeeinkoppelung mittels elektrisch beheiztem Stempel. Wie aus Abbildung 8-8 ersichtlich, ist die Größe des Partikeldurchmessers für den Wärmeübertragungskoeffizienten α_{WP} von großer Bedeutung. Der Wärmeübergang verbessert sich bei Verkleinerung des Schüttgutdurchmessers. Beispielsweise ist bei Verwendung von 0,1 mm großem Korngut der mögliche theoretische Wärmeübertragungskoeffizient um den Faktor 4,4 größer als bei Verwendung von 1 mm großen Schüttgutpartikeln. Hierdurch wird eindeutig ersichtlich, dass es zweckmäßiger ist, den Sublimierer mit Ammoniumcarbamatpulver und nicht mit Ammoniumcarbamatpellets zu beladen.

Abbildung 8-9 verdeutlicht, dass die Wärmestrahlung α_{rad} im Vergleich zum Wärmeeintrag auf das Partikel in Form des Wärmeübergangskoeffizienten α_{WP} im betrachteten Funktionsbereich vernachlässigbar gering ist. Der Wärmeübergangskoeffizient α_{WP} ist bei einer Temperatur von 150 °C und einem gewähltem Partikeldurchmesser von 0,1 mm ca. um den Faktor 400 größer, als der der reinen Strahlung. Aus diesem Grund muss der direkte Kontakt zwischen Schüttung und Heizfläche gewährleistet werden, da sonst nur unzureichende Sublimationsraten, hervorgerufen durch Strahlungswärme, erzielt werden.

Abbildung 8-9 zeigt die Gesamtwärmedurchgangskoeffizienten k_{min} , k_{max} und den Wärmedurchgangskoeffizienten $\alpha_{Stempel}$ gegenüberstellend auf. Der Wärmeübertragungskoeffizient $\alpha_{Stempel}$ ist in jedem betrachteten Temperaturbereich um mindestens den Faktor 2 größer als der der Wärmeeinkoppelung mittels Motorkühlwasser. Des Weiteren ist festzuhalten, dass die definierte minimale und maximale Kühlmitteldurchflussmenge nur einen geringen Einfluss auf den errechneten Gesamtwärmedurchgangskoeffizienten k_{min} und k_{max} ausübt.

Ebenfalls konnte mit Hilfe der Zersetzungsenthalpie des Ammoniumcarbamats ($\Delta H_R = 148 \text{ kJ/mol}$) die theoretisch benötigte Wärmeleistung in Anlehnung an das Reduktionsmittelbedarfskennfeld bestimmt werden. Die zur Sublimation der maximalen Reduktionsmittelmenge benötigte theoretische Wärmeleistung beträgt 77 Watt. Beruhend auf diesen Werten wird errechnet, welche Temperaturdifferenz sich zwischen Heizfläche und Carbamatschüttgut einstellt. Diese Berechnung wird sowohl für reine Stempelbeheizung als auch für die Kühlwasserbeheizung durchgeführt. Wie in Kapitel 8.4 berechnet, sinkt die Temperaturdifferenz zur vorgegebenen Heizflächentemperatur bei Erhöhung der Temperatur. Bei Vergrößerung der Heizfläche verringert sich die einstellende Temperaturdifferenz.

Kapitel 8.5 beschreibt das Prinzip der Thermophorese. Auf diesem Prinzip beruhend wird gewährleistet, dass sich das bei der Sublimation entstehende Gasgemisch bei der Abkühlung und Aufheizung gezielt an einer zuvor definierten unkritischen Stelle des Systems als Ammoniumcarbamat niederschlägt. Nur durch diese Maßnahme wird eine dauerhafte Funktionalität der verwendeten Sublimierer-Bauteile gewährleistet. Um diese Stelle zu definieren, müssen Berechnungen durchgeführt werden. Unter Berücksichtigung der Berechnungsgrundlagen sowie durch Verwenden der Modellbedingungen ist es nun möglich zu berechnen, welches Bauteil unter konvektiver Abkühlung an Luft nach welcher Zeit als erstes die

Umgebungstemperatur annimmt. Die Analyse hat gezeigt, dass der Stempel am schnellsten abkühlt. Nur er hat die Möglichkeit, durch die im Stempel integrierten Glühstiftkerzen, die sich bildenden Verkrustungen aufzulösen. Aus diesem Grund wird der Stempel als Wärmesenke des Systems konzipiert. Um die funktionsrelevanten Bauteile (Drucksensor, Dosierventil) zu schützen, werden diese im sog. Wärmespeicher integriert. Durch diese Maßnahme wird der Verkrustung jener Bauteile vorgebeugt.

9 Reaktorentwicklung

Das folgende Kapitel gibt Aufschluss darüber, wie die einzelnen Entwicklungsschritte von den ersten Grundsatzversuchen bis zu dem in späteren Fahrzeugversuchen verwendeten Reaktorsystem verlaufen. Beginnend wird jedoch die Grundidee des Reaktorkonzepts erläutert, welche bei jedem der nachfolgend realisierten Reaktoren zum Tragen kommt. Die komplette Entwicklung dieser Reaktorprototypen erfolgt unter dem Aspekt der später geforderten Fahrzeugkompatibilität. Hierbei wird jedoch der Punkt der geforderten Inspektionsintervallabdeckung in Verbindung des benötigten Reduktionsmittelbevorratungsvolumens in der ersten Entwicklungsphase nicht berücksichtigt. Erst nach zufrieden stellender Funktionserfüllung des endgültigen Reaktorsystems über längere Zeit im Laborbetrieb wird das System in ein Versuchsfahrzeug integriert.

Grundidee:

Die bisher bekannten, auf dem Feststoff Ammoniumcarbamat beruhenden Reaktorsysteme (siehe Kapitel 4.4), weisen eine unzureichende Anfahrzeit und eine mäßige Abdampftrate des Reduktionsmittels Ammoniumcarbamat auf. Die Hauptgründe dieser Problematik liegen in der schlecht ausgebildeten Wärmeeinkopplung in Verbindung mit dem Aufbau einer isolierenden Gasschicht zwischen verwendetem Heizmedium und Ammoniumcarbamatschüttgut. Um dieses Problem, der Ausbildung einer Isolationsschicht und damit verbundenen schlechten Wärmeeinkopplung zu umgehen, entstand folgende Grundidee:

Bei der Sublimation von Ammoniumcarbamat an einem Heizmedium entstehen Gase. Diese Gase bilden sich direkt zwischen Heizfläche und Schüttgut aus und verursachen somit eine Wärmebrücke, die den Wärmeeintrag in das Schüttgut vermindert. Um diese Wärmebrücke, also den direkten Kontakt zwischen Schüttgut und Heizfläche weiterhin zu gewährleisten, muss diese aus Gasen bestehende Isolationsschicht abgeführt werden. Dies geschieht mit Hilfe der Überlegung, das Heizmedium mit Bohrungen zu versehen. Durch diese Bohrungen wird das Gas in einen Gasraum weitergeleitet und steht so zur anschließenden Dosierung bereit. Durch Verwendung eines Vorschubmechanismus, beispielsweise in Form einer Gewichtskraft, die auf das Ammoniumcarbamatschüttgut wirkt, wird der direkte Kontakt des Mediums mit der Heizfläche zusätzlich intensiviert.

Diese Grundidee, die Zersetzung Ammoniumcarbamats mittels perforiertem Heizstempel, wird im anschließend beschriebenen Reaktor 1 verwirklicht und auf ihre Tauglichkeit hin näher untersucht. Neben diesen zuvor erwähnten Grundsätzen fließen ebenfalls die gewonnen Erkenntnisse der Versuchsreihen mittels Autoklaven in die Konzeptionierung des Reaktors 1 mit ein.

Reaktor 1:

Die Funktionsweise des Reaktors 1 wird nachfolgend beschrieben (siehe Abbildung 9-1):

Unter Einfluss einer Kraft F wird das sich im Befüllungsraum befindende pulverförmige Ammoniumcarbamat in direkten Kontakt mit einer beheizten Fläche ge-

bracht. Die Beheizung des Stempels erfolgt durch eine handelsübliche Glühstiftkerze. Der benötigte Wärmeübertrag wird durch Formschluss ermöglicht. Die verwendete Steuer- und Regelungstechnik ist in Kapitel 4 näher beschrieben. Zur besseren Abfuhr des bei der Sublimation entstehenden Gasgemisches wird der Stempel mit Bohrungen versehen. Hierdurch wird verhindert, dass sich ein Gaspalt zwischen Schüttgut und beheizter Stempelfläche ausbildet. Das Gas wird anschließend in den Gasraum weitergeleitet, von dem es, beispielsweise mittels Dosierventil, entnommen werden kann.

Abbildung 9-1 zeigt den Aufbau des Reaktors 1 im Schnitt:

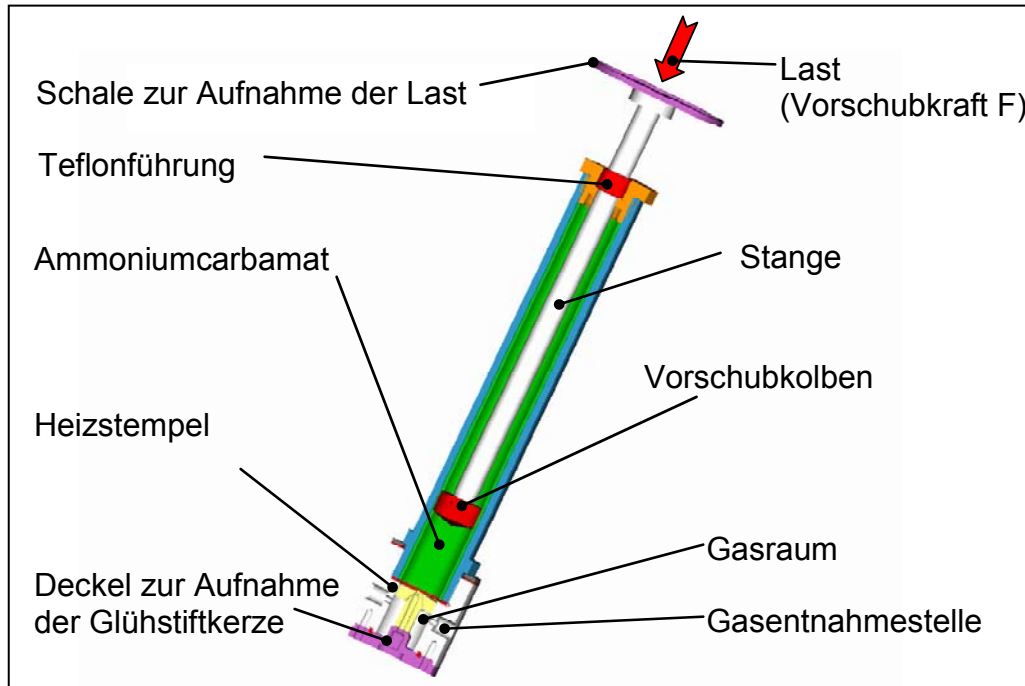


Abbildung 9-1: Schnittdarstellung des Reaktors 1

Ziel ist es, mit dieser Apparatur Aussagen über folgende, für die Nachfolgeapparaturen wichtige zu klärende Konstruktionspunkte, zu treffen:

- Einfluss der Oberflächentemperatur des Heizstempels auf die Abdampfrate und
- Einfluss der Anpresskraft des Ammoniumcarbamat auf die Heizfläche auf die erzielbare Abdampfrate.

Die Ergebnisse dieser Fragestellungen sind in Abbildung 9-2 aufgezeigt. Bei Erhöhung der Auflast und der damit verbundenen Anpresskraft auf das Ammoniumcarbamat vergrößert sich die Abdampfrate. Diese Erhöhung der Sublimationsrate schlägt sich ebenfalls auf die sich einstellende Stempeltemperatur nieder. Die Stempeltemperatur sinkt. Die zur Sublimation benötigte Energie wird durch Abnahme der Stempeltemperatur, d.h. des Energiegehalts des beheizten Stempels, zur Verfügung gestellt. Durch Verzehnfachung der Anpresskraft (Lastbereich 1000 – 10000 g) lässt sich die mögliche Abdampfrate lediglich um 16 % erhöhen. Der Zusammenhang zwischen der zur Sublimation benötigten Heizleistung und der hieraus resultierenden Temperaturdifferenz zwischen Schüttgut und beheiztem Stempel wird in Kapitel 8.4 berechnet.

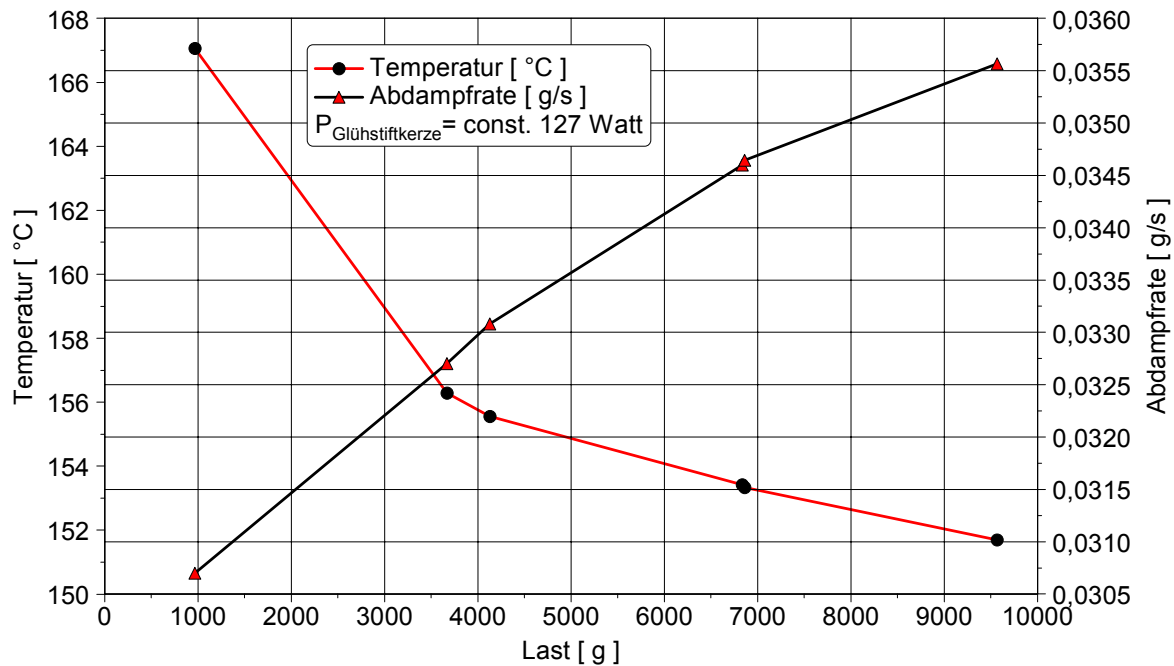


Abbildung 9-2: Ammoniumcarbamat-Sublimationsrate des Reaktors 1 in Abhängigkeit von der Auflast und der Temperatur

Die Idee der direkten Sublimation von Ammoniumcarbamat durch einen Heizstempel hat sich bereits durch Verwendung des Reaktors 1 als funktional und praktikabel erwiesen. Mit Hilfe dieser Apparatur lassen sich Ammoniumcarbamatabdampfraten in Höhe von 0,035 g/s (2,13 g/min) erreichen.

Zum besseren Verständnis der bereits erreichten Sublimationsrate ist im Anhang IV das Reduktionsmittelbedarfskennfeld des verwendeten Versuchsträgers unter dem Aspekt einer $\alpha = 1$ Dosierung dargestellt. Alpha, auch als Feed-Verhältnis bezeichnet, ist das Verhältnis der Molzahl an Ammoniak zur Molzahl an Stickstoffmonoxid (s. Anhang VIII).

Beruhend auf den mit dem Reaktor 1 gewonnenen Ergebnissen wurden zwei alternative Folgesysteme konzipiert. Bei der Konzeptionierung dieser beiden Systeme werden die aufgezeigten Problempunkte des Reaktors 1 neu bedacht. Folgende grundsätzliche funktionsrelevante Punkte gilt es bei den neu zu entwickelnden Sublimationsapparaturen kritisch zu hinterfragen:

- **Kontakt zwischen Heizfläche und Reduktionsmittel:** Diese Maßnahme ist von hoher Bedeutung, um die gewünschten hohen Abdampfraten erzielen zu können. Durch Berücksichtigung der in Kapitel 9.1 aufgezeigten Grundideen, wird dem Aufbau eines isolierenden Gaspolsters entgegengewirkt.
- **Vermeidung von Resublimationen:** Problemlösung durch Aufgreifen des Prinzips der Thermophorese (gezielte Wärmequellen und -senken im Gesamtsystem definieren). Dies kann durch eine spezifische Materialauswahl erfolgen. Des Weiteren kann dieser Aspekt zusätzlich durch Einbeziehung vorhandener Wärmequellen erfolgen. Dies kann in Form eines doppelwandig ausgelegten Systems realisiert werden, in dessen Zwischenraum beispielsweise Motoröl oder Kühlwasser als Wärmespeicher fungiert.

- **Energieeinsparung durch alternativ im Fahrzeug zur Verfügung stehende Wärmequellen:** Kerngedanke dieser Überlegung ist die Minimierung der Verwendung elektrischer Energie zur Funktionserfüllung der Sublimiererapparatur. Als zusätzliche Wärmequelle kann Abgas, Kühlwasser, Motoröl oder aber der in der Rücklaufleitung befindliche erwärmte Dieseldieselkraftstoff in Betracht kommen.
- **Erhöhung der Abdampfdynamik:** Um dieser Anforderung gerecht zu werden, besteht die Überlegung, das System mit einem Gaspuffer auszulegen. Der Hauptvorteil besteht darin, ein festes, zur Verfügung stehendes Volumen als Gaspufferraum zu verwenden. Durch Verwendung eines Gaspuffers wird die Abdeckung von Bedarfsspitzen gewährleistet.

Auf diesen Überlegungen beruhend, werden nachfolgend aufgezeigte Reaktorsysteme konzipiert.

9.1 Schematischer Aufbau der beiden konkurrierenden Reaktorsysteme

Die aus den Versuchsreihen mit dem Reaktor 1 gewonnenen Erkenntnisse werden dazu verwendet, zwei alternative Folgesysteme zu entwickeln. Die prinzipielle Funktionsweise dieser beiden Systeme wird im Anschluss näher erläutert. Der Hauptunterschied besteht darin, dass bei einem Reaktor das Carbamatschüttgut auf die beheizte Stempelfläche gefördert wird bzw. beim zweiten System die beheizte Fläche eine Relativbewegung zum Reduktionsmittel ausführt. Ein weiterer Unterschied besteht ebenfalls in der Art und Weise, in welcher die zur Sublimation benötigte Energie dem Schüttgut zugeführt wird. Hierbei unterscheidet man die rein elektrische Wärmeeinkoppelung und die Kombination von elektrischer Wärmeeinkoppelung und Wärmeeinkoppelung mittels Kühlwasserkreislauf.

9.1.1 Rollmembransublimierer (RMS)

9.1.1.1 Prinzipieller Aufbau des RMS

Der Rollmembransublimierer, kurz RMS, ist als zweigeteiltes System konzipiert (siehe Abbildung 9-3). Im oberen Teil befindet sich der Carbamatvorrat, der von einer Rollmembran umschlossen ist. Weiterhin befindet sich in diesem Teil des Systems ein zusätzliches Gewicht in Verbindung mit einem Spindelvorschub. Dieser Vorschub hat die Aufgabe, das Schüttgut nachzuführen sowie den direkten Wärmeeintrag des Heizstempels auf die Ammoniumcarbamatoberfläche zu gewährleisten. Unterhalb des Heizstempels ist ein fest definierter Gasraum integriert, in dem sich die Glühstiftkerzen zur Aufheizung des Stempels befinden.

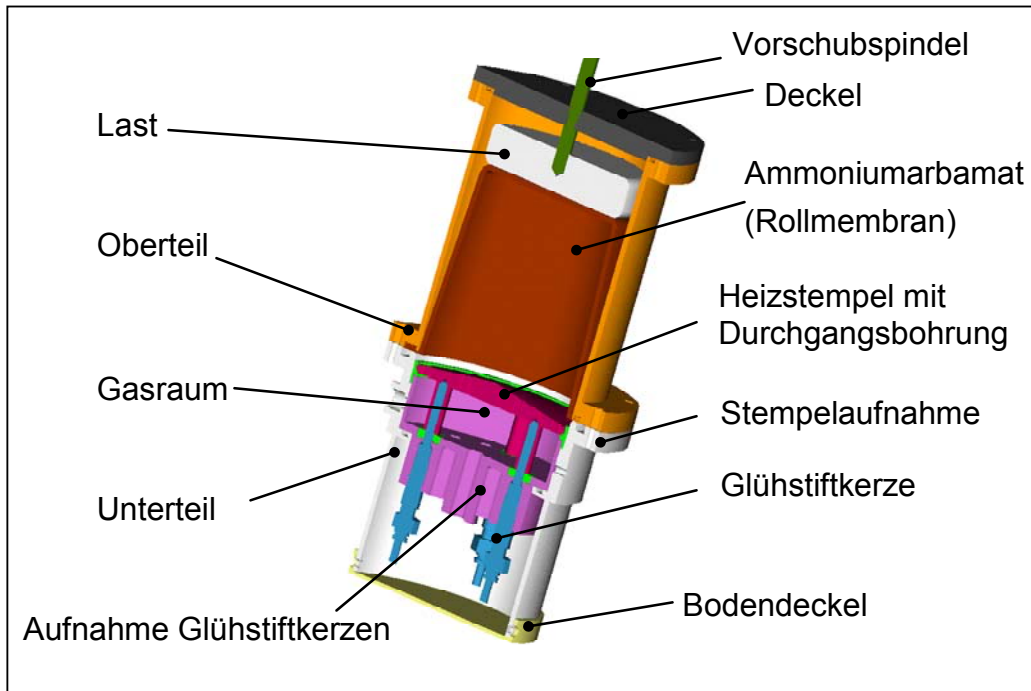


Abbildung 9-3: Schnitt Rollmembransublimierer

9.1.1.2 Funktionsweise des RMS

Das Kernstück ist der aus Aluminium gefertigte Stempel. Dieser steht mit handelsüblichen Glühstiftkerzen (GSK) in Formschluss, wodurch eine gute Wärmeleitung realisiert wird. Je nach Bedarf kann das System mit einer unterschiedlichen Anzahl von GSK bestückt werden. Die Verschraubung der Glühstiftkerzen erfolgt in der Stempelführung. Der Stempel ist mit Bohrungen versehen, die das durch die Sublimierung entstandene Gasgemisch in den fest definierten Gasraum (Ammoniakspeicher) weiterleiten. Die Nachführung des Ammoniumcarbamats auf den Stempel wird über die Rollmembran in Verbindung mit dem Spindelvorschub realisiert.

9.1.2 Fallstempelsublimierer (FSS)

9.1.2.1 Prinzipieller Aufbau des FSS

Der prinzipielle Aufbau des Fallstempelsublimierers, kurz FSS, ist in Abbildung 9-4 dargestellt.

Der Heizstempel befindet sich zusammen mit der Stempelführung, den Glühstiftkerzen und einer Zusatzlast im Ammoniumcarbamatdruckbehälter. Dieser Behälter wird von einem weiteren Behälter umschlossen und von einem Deckel sowie einem Boden verschlossen. Durch diese Anordnung ist es möglich, ein alternatives Heizmedium durch den Ringspalt zu leiten und so einen zusätzlichen Wärmeeintrag in das Schüttgut zu gewährleisten. Im Deckel sind alle notwendigen Durchführungen zur Versorgung der Glühstiftkerzen und alle Anschlüsse der Messtechnik integriert.

Auf Grund seines Eigengewichts befindet sich der Heizstempel immer in direktem Kontakt mit dem darunter befindlichen Ammoniumcarbamatvorrat, daher auch der gewählte Name des Fallstempelsublimierers.

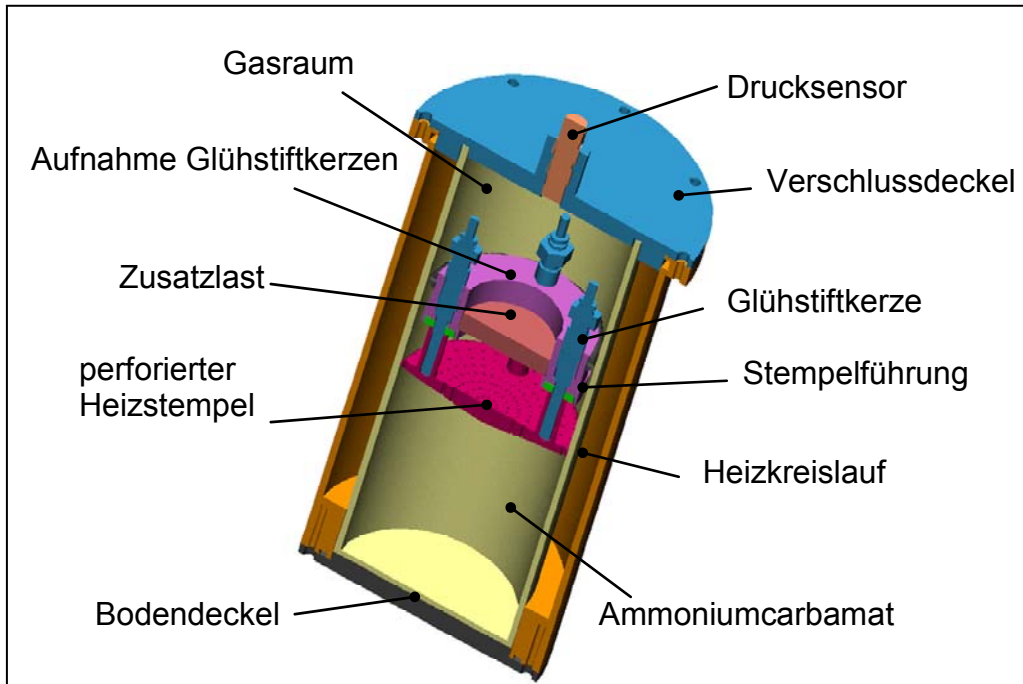


Abbildung 9-4: Schematischer Aufbau des Fallstempelsublimierers

9.1.2.2 Funktionsweise des FSS

Kernstück des FSS ist der aus Aluminium gefertigte Stempel, der mit handelsüblichen Glühstiftkerzen in Formschluss steht. Durch das Eigengewicht des Stempels wird ein direkter Kontakt zum Schüttgut und somit eine gute Wärmeeinkoppelung gewährleistet. Um den Energiehaushalt des Systems in Grenzen zu halten, werden die GSK nur bei Systemkaltstart und zur Spitzenbedarfsabdeckung verwendet. Die eigentliche zur Sublimierung benötigte Wärmemenge wird aus dem Kühlwasserkreislauf des Motors entnommen. Das Motorkühlwasser wird um den Mantel des aus Aluminium gefertigten Ammoniumcarbamatbehälters geleitet. Je nach Füllstandsmenge des Ammoniumcarbamatvorrats entsteht ein veränderbares Gasvolumen oberhalb des Heizstempels.

Die Gasentnahme, der Kühlwasserzulauf und die Messtechnikanschlüsse sind im Deckel des Systems vorgesehen.

9.2 Versuchsreihen mit dem RMS und FSS

Die im Anschluss durchgeführten Versuchsreihen der Apparaturen dienen der Bewertung der geforderten Fahrzeugtauglichkeit. Insbesondere das Druckaufbauverhalten steht mit der dazu benötigten elektrischen Heizleistung im Vordergrund. Des weiteren wird der Problematik der Resublimation an beiden Sublimiererkonzepten Beachtung geschenkt, da nur durch deren Vermeidung eine einwandfreie Funktionalität des Systems ohne Ausfall der verwendeten Bauteile (Drucksensor,

Dosierventil) auf Dauer gewährleistet werden kann. Im Anschluss daran werden beide Systeme auf ihre Vor- und Nachteile hin bewertet.

Die Aufheizversuche der Sublimierer dienen einerseits der Funktionskontrolle, andererseits der Abschätzung des möglichen Systempotenzials. Unter Berücksichtigung der ermittelten Druck- und Temperaturverläufe erhält man eine detaillierte Aussage über die Dynamik der Sublimiererkonzepte. Zusätzlich wird mittels einer Stromzange die zur Sublimation benötigte Energie bestimmt. Auf diese Weise lässt sich die Größenordnung der vom Pkw-Bordnetz bereitzustellenden Energie abschätzen. Als Abbruchkriterium für die Beheizung gilt das Erreichen eines Behälterinnendruckes von 4 bar.

9.2.1 Ergebnisse der RMS-Apparatur

Der Einfluss der Auflast von 1 kg auf der Carbamatschüttung hinsichtlich des Druck-Zeit- sowie des Leistungs-Zeit-Verlaufs wird aus Abbildung 9-5 ersichtlich.

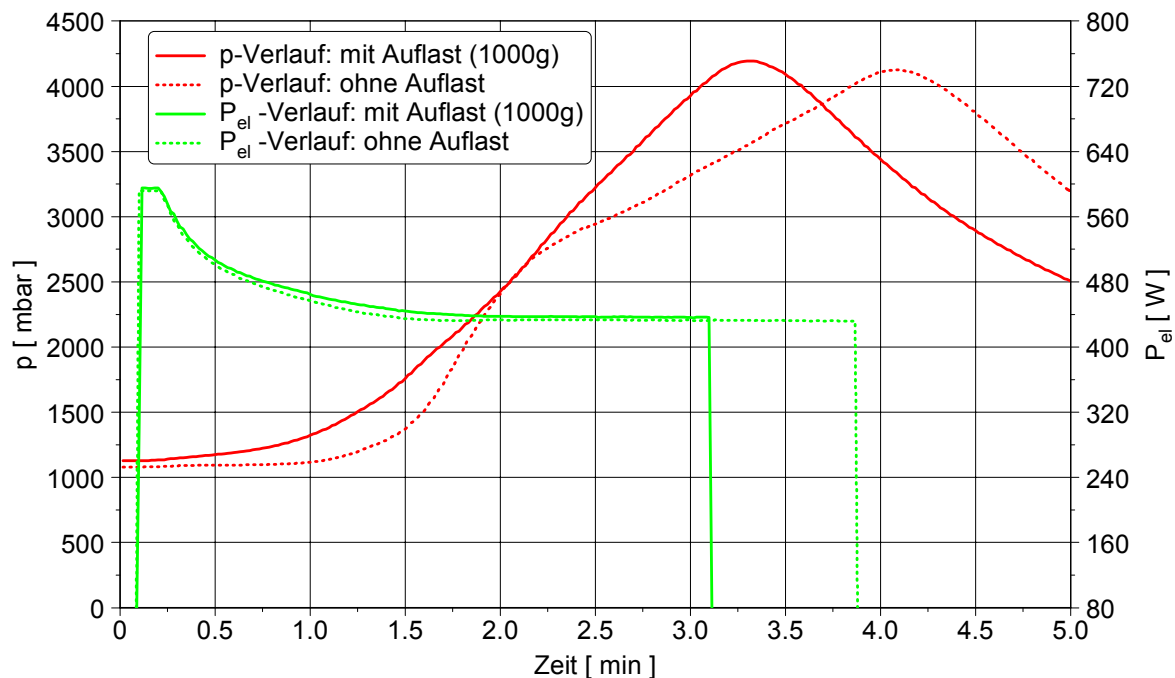


Abbildung 9-5: Leistungs- und Druckverhalten des RMS in Abhängigkeit einer Last

Durch eine höhere Flächenpressung auf das Ammoniumcarbamatschüttgut wird das Abbruchkriterium, das Erreichen eines Behälterinnendruckes von 4 bar, schneller erreicht. Die benötigte Leistung zur Erreichung eines Druckniveaus von 4 bar liegt im Mittel bei 463 Watt. Dieses Druckniveau wird bereits nach etwa 3 Minuten erreicht. Durch Multiplikation der Zeit mit der tatsächlich benötigten Leistung lässt sich die benötigte Energie von 0,024 kWh berechnen. Bei Betrachtung des Systems ohne Zusatzlast verlängert sich die Aufheizzeit, die benötigte Heizleistung bleibt jedoch gleich. Die Verlängerung der Aufheizzeit bewirkt demnach eine Vergrößerung der Aufheizenergie infolge der um ca. 0,8 Minuten längeren Aufheizzeit. Durch Verwendung einer Auflast wird das System schneller in den betriebsbereiten Zustand überführt, und ist so schneller in der Lage die NO_x-Emissionen zu reduzieren.

9.2.2 Ergebnisse der FSS-Apparatur

Abbildung 9-6 zeigt die Versuchsergebnisse auf, die bei reiner Kühlwasserumspülung, reiner Wärmeeinkoppelung mittels der 4 elektrisch beheizten Glühstiftkerzen und der Kombination beider Wärmeintragungsarten ins Schüttgut erzielt wurden.

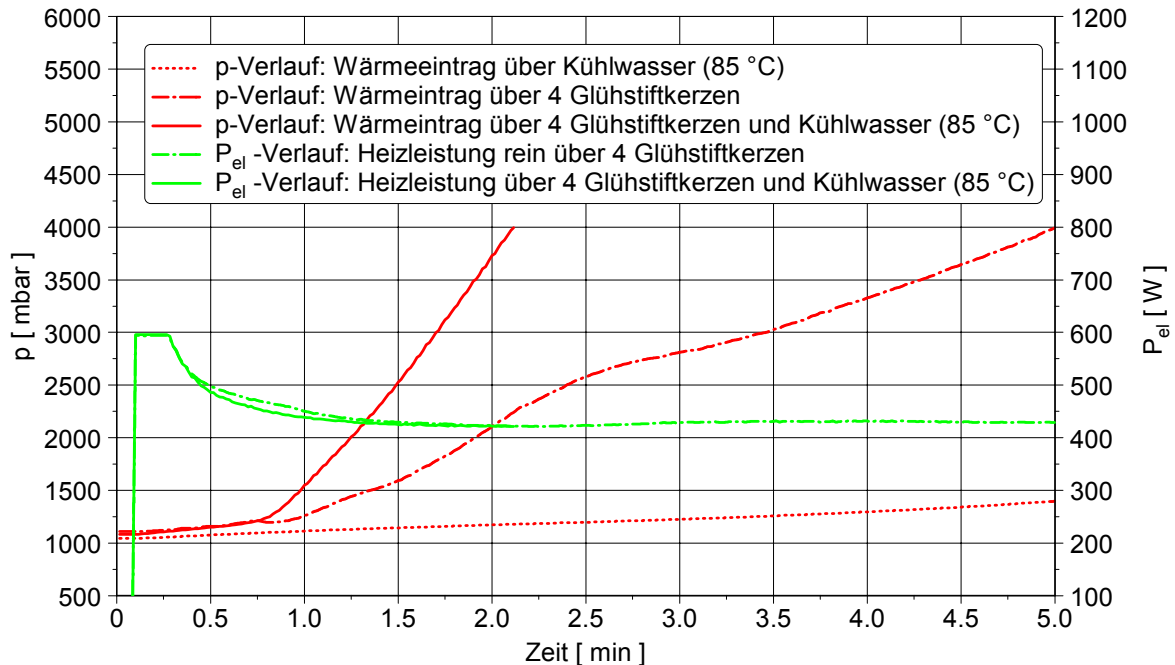


Abbildung 9-6: Energie- und Druckverhalten des FSS bei unterschiedlichen Wärmeeinkoppelungsarten ins Schüttgut

Der Druck bei reiner 85 °C warmer Kühlwasserumspülung beträgt nach 5 Minuten 1,45 bar. Erst nach einem Zeitraum von über 40 Minuten (nicht im Diagramm ersichtlich) wird das geforderte Abbruchkriterium von 4 bar erreicht. Bei rein elektrischer Beheizung ohne Kühlwasserumspülung wird der geforderte Systemdruck bereits nach ca. 5 Minuten erreicht. Die gemittelte elektrische Leistung beträgt hierbei 436 Watt und entspricht einer benötigten Energie von 0,036 kWh. Die Wärmeeinkoppelung unter Verwendung der 4 Glühstiftkerzen und des Kühlkreislaufes bildet mit Abstand die dynamischste Art des Druckaufbaus der bisher getesteten Möglichkeiten. Das Versuchsabbruchkriterium von 4 bar wird bereits nach einer Zeit von 2,2 Minuten erreicht. Die benötigte mittlere Leistung liegt hier wiederum im Bereich von 450 Watt, worauf sich ein Energiebedarf von 0,016 kWh errechnet.

Bei diesen Versuchsreihen bleibt anzumerken, dass das zugeführte Kühlwasser bereits zuvor auf 85 °C temperiert wird und so mit einem Kaltstartvorgang im Pkw nicht vergleichbar ist.

9.3 Eignungsanalyse der beiden Sublimiererkonzepte

Die Aufheizversuche haben Aufschluss über die Funktionsfähigkeit und die im Laborbetrieb auftretenden Probleme der beiden Sublimierkonzepte gegeben und leiten zu folgenden Schlussfolgerungen:

Der Rollmembransublimierer arbeitet mit konstantem Gaspuffervolumen. Er stellt den benötigten Dosierdruck schnell zur Verfügung. Es entstehen jedoch nach dem Abkühlen bei einigen Systemkomponenten Probleme. Die Rollmembran verliert bereits nach wenigen Versuchen einen Teil ihrer Elastizität und der Formgebung. Die Ammoniumcarbamatnachführung ist ohne einen Spindelvorschub nicht möglich. Ein Schrittmotor wäre notwendig, um das System im Pkw zu verwenden. Im Labor wird die Spindel von Hand nachgeführt und somit das Ammoniumcarbamat gleichmäßig auf den Stempel gedrückt. Durch diese Maßnahme wird das Aufblähen der Membrane verhindert.

Das größte Problem stellen jedoch die Ablagerungen an allen „kalten“ Stellen des Systems dar. An diesen Stellen resublimiert das NH_3/CO_2 -Gasgemisch zu reinem Ammoniumcarbamat. Kalte Stellen befinden sich beim RMS vor allem im Gasraum unterhalb des Stempels, in dem die Gasentnahme und die Messtechnik integriert sind. Es kommt zur Verstopfung in Nähe der Gasentnahmebohrung sowie zu starken Ablagerungen am Drucksensor, wodurch das Messsignal behindert und verfälscht wird. Die Folgen der Ablagerungen sind für den Pkw-Einsatz (Ausfall des Systems) nicht tragbar.

Der Fallstempelsublimierer (FSS) arbeitet im Gegensatz zum RMS mit einem veränderlichen Gasvolumen, welches aufgrund des Ammoniumcarbamatverbrauchs stetig steigt. Zusätzlich zur Heizung über die 4 Glühstiftkerzen kann der Druckbehälter mit alternativen Wärmequellen (Motoröl, Motorkühlwasser, etc.) des Verbrennungsmotors umspült werden. Da die Motorkühlwassertemperatur im Fahrbetrieb zwischen 80 und 95°C beträgt und dies einem Ammoniumcarbamatdampfdruck von annähernd 4 bar entspricht, wird das Kühlwasser des Motors als zusätzliche Energiequelle gewählt.

Im Gegensatz zum RMS ist es beim FSS nicht notwendig, eine prinzipbedingte Nachführung des Ammoniumcarbamats zu bewerkstelligen. Jedoch bestehen neben diesem Vorteil auch einige Probleme. Wie auch beim RMS kommt es nach Abkühlung des Systems zu ungewünschten Ablagerungen. Diese Ablagerungen sind bei Verwendung des Kühlkreislaufes vor allem im Deckelbereich des Systems zu finden, da dort neben dem Behälterboden die kälteste Stelle des Systems vorliegt. Die Ablagerungen am Behälterdeckel können bis hin zum Ausfall des Drucksensors führen. Dieser wird von Carbamatablagerungen vollkommen umschlossen. Die Betriebsbereitschaft des Systems bei erneuter Aufheizung ist somit fraglich. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Kühlwasserumspülung im Hinblick auf die Stärke und den Ort der Ablagerungen eine entscheidende Rolle spielt. Die Notwendigkeit der Auslegung des Systems nach dem „Prinzips der Thermophorese“ wird in Kapitel 8.5 rechnerisch bestätigt und findet Einfluss in die Umkonstruktion des bestehenden FSS-Systems. Durch die Kühlwasserumspülung um die Carbamatbehälterwand wird eine einwandfreie automatische Nachführung des

Heizstempels garantiert, ohne dass sich dieser auf Grund von Ablagerungsbildungen dort festsetzen kann.

Fazit der Eignungsanalyse:

Der Druckaufbau kann bei beiden Systemen sehr schnell vollzogen werden und zeigt eine ausreichend hohe Systemdynamik. Der RMS wird aufgrund der unzureichenden Fahrzeugtauglichkeit im weiteren Vorgehen dieser Arbeit nicht mehr berücksichtigt. Der FSS stellt sich im Hinblick auf einen Pkw-Einsatz als wesentlich aussichtsreicher dar. Das große Potenzial des Fallstempelsublimierers wird in den Aufheizversuchen deutlich. Die Systemdynamik sowie die Einbeziehung des Motorkühlwassers in die Gesamtenergiebilanz sind die wesentlichen Vorteile gegenüber der RMS-Apparatur. Nachteile besitzt der FSS wie auch der RMS in Form von sich bildenden Ablagerungen an kalten Stellen, die aber beim Vergleich zum RMS lösbar erscheinen. Über die wichtigsten Optimierungsmöglichkeiten und deren Umsetzung wird im Kapitel 9.4 näher eingegangen.

9.4 Optimierungstufen des FSS-Systems

In diesem Kapitel wird das bestehende FSS-System so modifiziert, dass ein Fahrzeugeinbau möglich ist. Hierbei werden zunächst die Hauptprobleme angegangen, d.h. Stellen mit starken Ablagerungen müssen vermieden werden. Neben diesem Aspekt wird ebenfalls eine problemlose Wartung (Wiederbefüllung des Ammoniumcarbamats) sowie eine zufrieden stellende Ammoniumcarbamatdampftrate realisiert. Es sei angemerkt, dass in diesem Kapitel lediglich die wichtigsten Evolutionsschritte vom FSS zum später im Fahrzeug integrierten Sublimierersystem aufgezeigt und thematisch untergliedert beschrieben werden.

Ablagerungsproblematik

Die sich nach Abkühlen des Systems bildenden Ablagerungen stellen das Hauptproblem des FSS-Sublimiererkonzeptes dar. Diese bilden sich hauptsächlich im Deckel- sowie im Bodenbereich des Systems. Auch weiterführende Armaturen, wie beispielsweise das Dosierventil, welches zur bedarfsgerechten Reduktionsmittelzuführung des NH_3 - und CO_2 -Gemisches in den Abgastrakt verwendet wird, ist ebenfalls von der Resublimierung Ammoniumcarbamats an kalten Stellen betroffen. Die bestehende Lösung der FSS-Apparatur sieht bisher nur die Kühlwasserspülung des Behältermantels vor. Der Behälterdeckel sowie der Boden sind nicht umspült. Aus diesem Grunde ist das Ziel der Optimierung die Festlegung eines definierten kalten Ortes, an dem sich das Gasgemisch gezielt, nach dem Prinzip der Thermophorese, niederschlagen kann. Der Behälterboden bildet hierbei die sinnvollste Stelle, da sich dort das noch nicht verbrauchte Ammoniumcarbammat befindet.

Um die Bildung von Ablagerungen im Deckelbereich des Druckbehälters zu vermeiden, wird dieser ebenfalls mit Kühlwasser umspült. Dieser Kühlwasser umspülte Deckel wird aus Edelstahl gefertigt und besitzt somit eine hohe Wärmespeicherkapazität. An dieser Stelle sei auf Kapitel 8 verwiesen, in dem die Grundsatz-

berechnungen zur Sublimiererauslegung aufgeführt sind. Zur Vermeidung von Ablagerungen im Dosierventil wird das Ventil ebenfalls in den beheizten Deckel integriert. Dieses Dosierventil wird über eine integrierte Glühstiftkerze, die mit einem aus Aluminium gefertigten passgenauen Dosierventilmantel in Formschluss steht, elektrisch beheizt. Durch diese Maßnahmen wird der Bildung von Resublimationen im Innern des Taktventils, was zum Ausfall des Dosierventils und somit des gesamten Systems führt, vorgebeugt. Des Weiteren wird durch die Anordnung des Dosierventils im Deckelbereich das System noch kompakter und unterstützt hierdurch ebenfalls das Ziel der späteren Fahrzeugintegration.

Kabelführung, Fallgewicht, Vorschubmechanismus

Ein weiterer Nachteil der FSS-Apparatur besteht darin, dass sich die Glühstiftkerzen sowie alle Zuleitungen und Thermoelemente im Gasraum des Systems befinden. Dies hat zur Folge, dass die Komponenten von dem aggressiven NH_3/CO_2 -Gasgemisch angegriffen werden und dies zu starker Korrosionsbildung führt. Um diese Problematik zu umgehen, wird die bestehende FSS-Apparatur wie folgt umkonzipiert:

Durch Integration des Heizstempels in den Druckbehälterboden, liegen die Zuleitungen der Glühstiftkerzen nicht mehr direkt im Gasraum, sondern sind von außen zugänglich. Die Glühstiftkerzen sowie alle Leitungen werden so nicht angegriffen und garantieren eine deutlich erhöhte Lebensdauer.

Damit weiterhin der Kontakt zwischen Heizstempel und Schüttgut zufrieden stellend gewährleistet ist, bedient man sich eines Fallgewichts. Dieses Fallgewicht wird mittels einer Führung, dem Steigrohr, axial geführt. Durch zusätzliche Verwendung einer Federvorspannung wird eine erhöhte Flächenpressung auf das Schüttgut ausgeübt, was zu einer Steigerung der Abdampfrate führt. Das Steigrohr begünstigt ebenfalls die Gasabfuhr zwischen Carbamatschüttgut und Heizfläche, da das entstehende Gasgemisch direkt in den Gaspufferbereich weitergeleitet und somit der Bildung einer Isolationsschicht zwischen Schüttgut und Stempel vorgebeugt wird.

Die nachfolgende Abbildung zeigt die auf Basis des FSS-Systems modifizierte Sublimiererapparatur (Fall-Gewicht-Stempel-Sublimierer, FGSS). Die Funktionsweise des FGSS-Systems wird in Kapitel 9.5 erläutert.

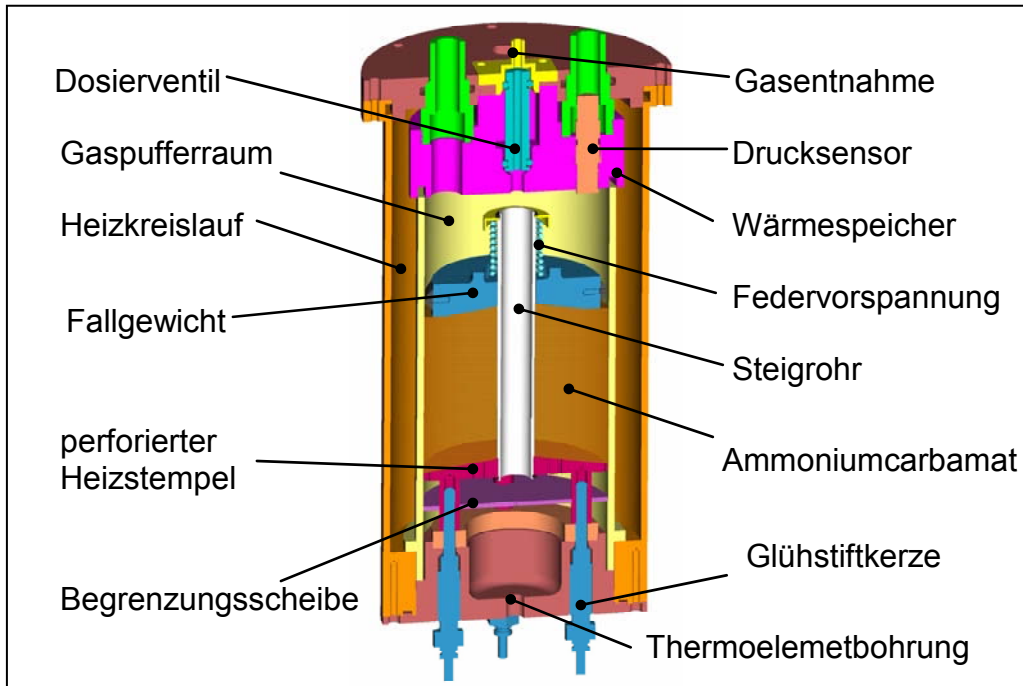


Abbildung 9-7: FGSS-Apparatur

9.5 Fall-Gewicht-Stempel-Sublimierer (FGSS)

Der benötigte Vorschub des in fester Form vorliegenden Reduktionsmittels zum Heizstempel erfolgt durch eine Federvorspannung, der sog. Vorschubeinrichtung. Durch das Anpressen des Reduktionsmittels auf das Heizelement wird ein sicherer Wärmeübertrag und somit eine sichere Sublimationsrate gewährleistet. Das gasdurchlässige Heizelement fungiert als Verdampfer. Neben der Wärmeeinkoppelung mittels Heizstempel wird Ammoniumcarbamat ebenfalls an den Wandungen des Bevorratungsbehältnisses durch den Kühlwasserwärmeeintrag zersetzt. Die Sublimationsrate lässt sich jedoch primär über die Stempelheizleistung des gasdurchlässigen Heizelements realisieren. Durch die Thermolyse gelangen die gasförmigen Komponenten vom Steigrohr aus in den NH_3 -Gaspufferraum, der als Druckreservoir zur Spitzenbedarfsdeckung dient. Abbildung 9.7 zeigt den Aufbau des FGSS-Systems.

Trifft jedoch das heiße Gasmisch aus NH_3 und CO_2 auf kalte Stellen im Reaktorraum, findet eine Rückreaktion zu Ammoniumcarbamat statt. Da dies im Hinblick auf die Funktionalität des Dosierventils und des Drucksensors nicht gewünscht ist, wird über eine Glühstiftkerze im Dosierventilmantel die Temperatur auf 100 °C konstant gehalten. Durch diese Maßnahme werden Verstopfungen des Drucksensors sowie des Dosierventils vermieden.

Der in die Reaktorkammer integrierte Drucksensor dient als Führungsgröße der Stempelheizung. Als Regelgröße ist ein Dosierdruck von 4 bar gewählt. Dieser wird nach Signalverarbeitung mittels ASCET-Modell (siehe Kapitel 11.1) durch Nachregelung der Stempelheizung eingestellt. Mit Hilfe der Stempeltemperatur lässt sich somit in Verbindung mit dem entstehenden Dampfdruck des Ammoniumcarbamats der Behälterinnendruck einregeln. Das Thermoelement am Heiz-

stempel begrenzt die Stempeltemperatur auf max. 220 °C. Es dient als Schutz gegen Zerstörung des Aluminium-Heizstempels. Die geforderte NH_3 -Menge wird durch ein getaktetes Dosierventil vom System entnommen.

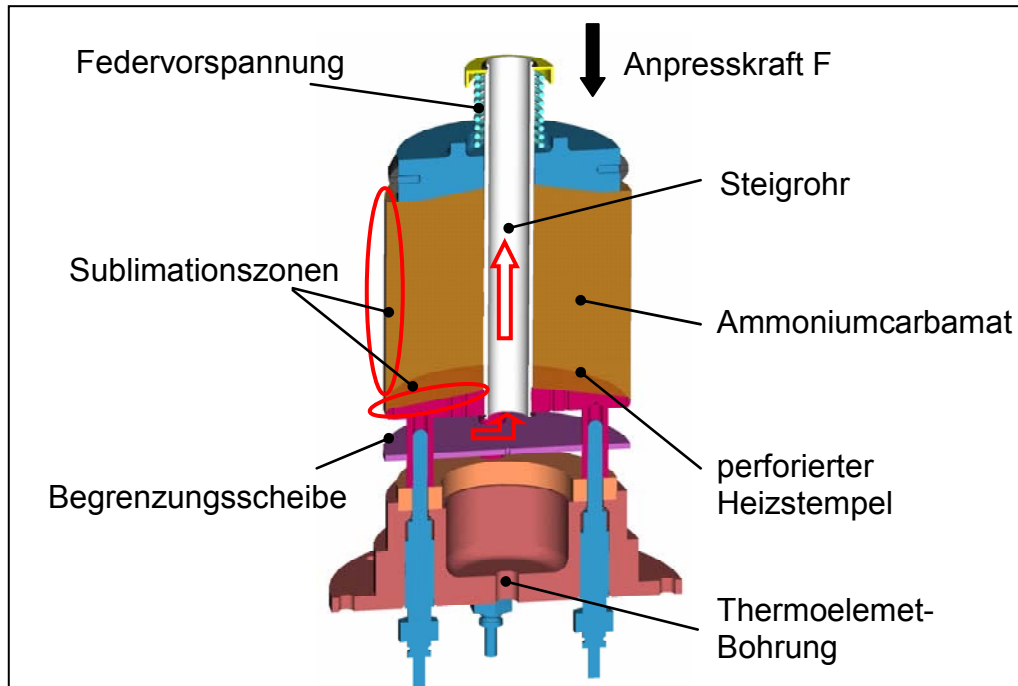


Abbildung 9-8: Kernstück der FGSS-Apparatur

9.6 Laboruntersuchungen mit der FGSS-Apparatur

Bevor dieses System in das Versuchsfahrzeug integriert wurde, musste es sein Potenzial unter Laborbedingungen aufzeigen. Ein Auszug der wichtigsten mit der FGSS-Apparatur getätigten Laboruntersuchungen wird in den nachfolgenden Punkten beschrieben.

9.6.1 Aufheizversuche/Systemdynamik der FGSS-Apparatur

Der Aufheizvorgang, oder besser die Zeit, die man benötigt, das System vom kalten in den dosierfähigen Betriebszustand zu überführen, ist im Hinblick der Erfüllung zukünftiger, vom Gesetzgeber erlassener Zertifizierungstests von entscheidender Wichtigkeit. Hierbei wird auf das Kapitel 12 verwiesen, welches die im Fahrzeugversuch ermittelten Testergebnisse erläutert. Demzufolge spielt das Aufheizverhalten eine entscheidende Rolle für das NO_x -Konvertierungspotenzial des Systems. Das System wurde unter verschiedenen Aufheizmöglichkeiten im Labor näher untersucht: Aufheizen des Systems nur über Verwendung der Glühstiftkerzen

- Aufheizen des Systems nur über Einkoppelung des vortemperierten Kühlkreislaufs und
- Kombination der beiden zuvor genannten Möglichkeiten

Bei den Aufheizmöglichkeiten steht jeweils das Abbruchkriterium, das Erreichen eines Behälterinnendrucks von 4 bar im Vordergrund. Des weiteren wird bei der

Wärmeeinkoppelung mittels Kühlkreislauf und der Verwendung der Glühstiftkerzen das Relaxationsvermögen des Systems bei vollständiger Gasentnahme getestet.

Abbildung 9-9 zeigt die Versuchsergebnisse:

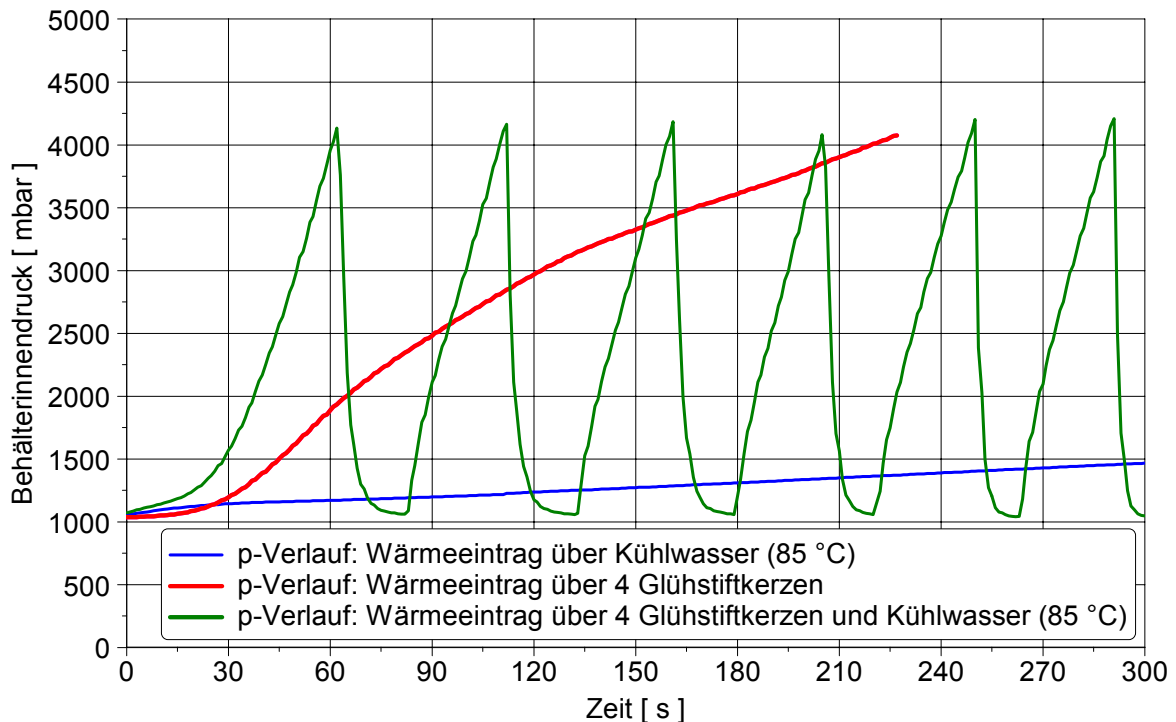


Abbildung 9-9: Systemdynamik des FGSS bei unterschiedlichen Aufheizmöglichkeiten

Der Druckaufbaugradient bei reiner Kühlwassereinkoppelung ist sehr gering (0,017 bar/s). Erst nach der Zeit von 41,5 min (nicht aus dem Diagramm ersichtlich) wird der Behälterdruck von 4 bar absolut erreicht. Dieser Druck wird bei der Wärmeeinkoppelung mittels Glühstiftkerzen nach 220 s erreicht. Bei Verwendung der Wärmeeinkoppelung mittels Glühstiftkerzen und Kühlkreislauf steht der geforderte Dosierdruck bereits nach 60 s zur Verfügung.

Neben dem Druckaufbau spielt ebenfalls die Reproduzierbarkeit eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grunde wird bei der Aufheizkombination, d.h. der Wärmeeinkoppelung mittels Glühstiftkerze und Kühlkreislauf nach Erreichen des Druckes von 4 bar das gesamte System unter Verwendung eines Schieberventils auf Umgebungsdruck entspannt. Nach vollständiger Entspannung wird das Schieberventil erneut verschlossen, um das sich einstellende Druckaufbauverhalten zu messen. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt. Aus der oben gezeigten Abbildung ist zu erkennen, dass das Druckaufbauverhalten reproduzierbar und in der Größenordnung eines Druckaufbaugradienten von 0,16 bar/s einzuordnen ist. Bei der Entleerung des Systems wird jeweils eine Menge von 0,75 g NH_3 freigesetzt.

9.6.2 Versuche zur Wintertauglichkeit des FGSS-Systems

Neben den Aufheizversuchen unter „normalen“ Umgebungsbedingungen wurden zusätzlich Aufheizversuche bei einer Umgebungstemperatur von $T = -25\text{ °C}$ durchgeführt. Diese Versuche zum Nachweis der Wintertauglichkeit des FGSS-Systems fanden in einer Klimakammer statt. Der charakteristische Verlauf der Tieftemperaturversuche ist in folgender Abbildung dargestellt.

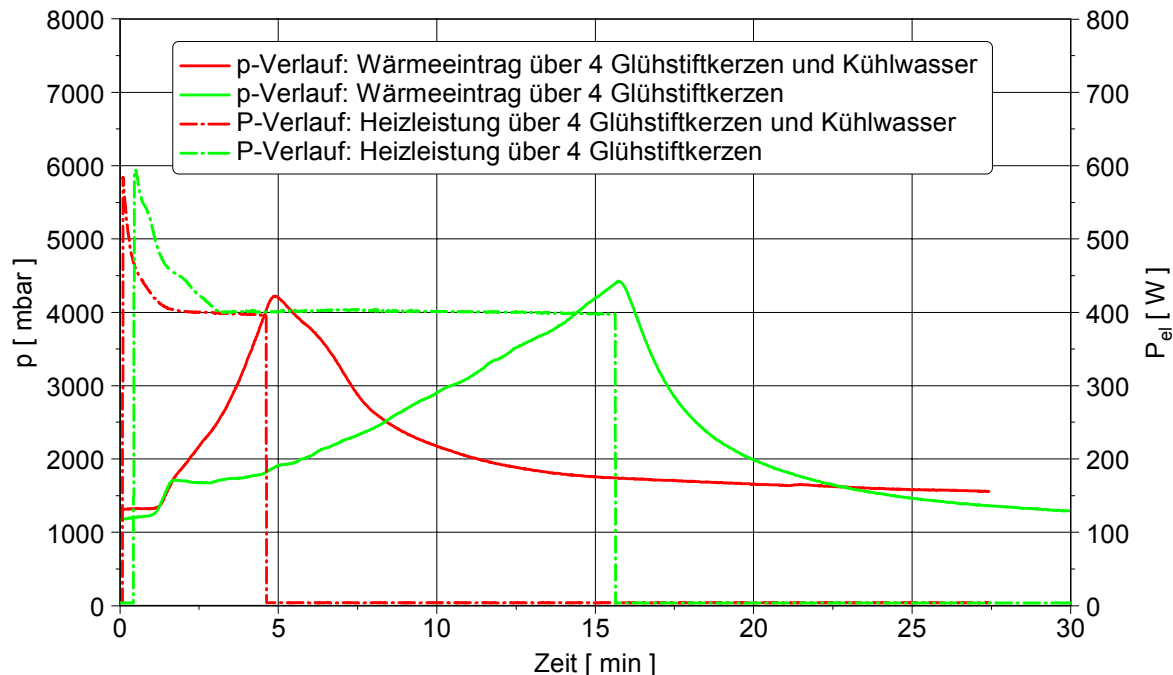


Abbildung 9-10: Druckaufbauverhalten und Heizleistungsbedarf des FGSS bei $T = -25\text{ °C}$

Durch Verwendung der Kombination der Wärmeeinkoppelung mittels 4 Glühstiftkerzen und Kühlwasserumspülung wird nach einer Zeit von ca. 4 Minuten ein Systemdruck von 4 bar aufgebaut. Hierzu wird elektrische Leistung von 414 Watt im Mittel benötigt. Durch Multiplikation der tatsächlich anliegenden Heizleistung mit der Zeit, errechnet sich ein Energiebedarf von 0,027 kWh. Bei reiner Verwendung der 4 Glühstiftkerzen beläuft sich der Energieverbrauch auf 0,1 kWh. Hierbei wird der Einfluss der längeren Bestromungsdauer der Glühstiftkerzen deutlich.

9.7 Schlussfolgerungen

Durch die im Kapitel 9 aufgezeigten Sublimierermodifikationen ist es gelungen, ein auf Ammoniumcarbamatbasis gestütztes Feststoff-SCR-Dosiersystem zu entwickeln.

Hierbei erfolgt die Sublimation des Reduktionsmittels Ammoniumcarbamat über die Wärmeeinkoppelung der Kühlwasserumspülung sowie der elektrischen Wärmeeinkoppelung über die verwendeten Glühstiftkerzen und den Heizstempel. Durch die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche wird deutlich, dass das System nur in Kombination der zuvor erwähnten Wärmeeinkoppelungsmöglichkeiten

die gestellten Anforderungen hinsichtlich Dosierdynamik und Betriebsbereitschaft erfüllt. Bei Betrachtung der Wärmeeinkoppelung nur mit elektrischer Beheizung bzw. reiner Kühlwasserumspülung weist das System eine unzureichende Systemdynamik sowie eine mangelnde Anfahrzeit auf. Es muss kritisch angemerkt werden, dass das Kühlwasser bereits bei Versuchsbeginn vortemperiert ist. Die Versuchsreihen sind demnach nicht mit typischen Motorkaltstartverhältnissen unter realen Bedingungen vergleichbar. Das Kaltstartaufheizverhalten des Systems bei realen Bedingungen wird in Kapitel 12 in Abhängigkeit der verwendeten Rollentestzyklen detailliert aufgezeigt. Prinzipiell wird durch die beschriebenen Versuchsreihen bestätigt, dass das FGSS-System ein reproduzierbares Druckaufbauverhalten aufweist. Dieses Druckaufbauverhalten ist für den späteren Einsatz des Systems im Fahrzeug von großer Wichtigkeit, da nur hierdurch eine Regelung aufgebaut werden kann.

Neben den Aufheiz- und Systemdynamikversuchen unter „normalen“ Umgebungsbedingungen wird die prinzipielle Funktion des FGSS-Systems ebenfalls unter verschärften Rahmenbedingungen in Form von Wintererprobungstests in einer auf -25 °C temperierten Klimakammer getestet. Unter diesen Bedingungen weist das System ebenfalls ein zufrieden stellendes Aufheiz- und Dynamikverhalten auf. Durch diese Tatsache besitzt das sich im Prototypenstadium befindliche FGSS-System wesentliche Vorteile im Vergleich zu den derzeit bekannten, auf Harnstoffwasserlösung basierenden, Flüssigdosiersystemen.

Durch Anwenden des Prinzips der Thermophorese (Definieren von gezielten Wärmesenken innerhalb eines Systems) ist es ebenfalls gelungen, das Hauptproblem der Resublimationsproblematik zu lösen (siehe Kapitel 8.5). Durch den Einbau einer Glühstiftkerze in den Heizmantel des Dosierventils im Wärmespeicher wird vermieden, dass sich Ablagerungen am Dosierventil sowie am Drucksensor bilden. Hierdurch werden die für die Regelung des Systems notwendigen Komponenten vor Ablagerungen geschützt und eine dauerhafte Funktion gewährleistet.

Durch Verwendung ausgereifter und serienprobter Komponenten, wie beispielsweise des Dosierventils, der Glühstiftkerzen oder des Drucksensors, wird die gewünschte Systemfunktionalität zusätzlich langfristig gewährleistet.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die FGSS-Apparatur die Sublimiererbaustufe darstellt, die im Labor keinerlei Probleme mehr aufweist. Mit ihr ist es gelungen, die an das Sublimierersystem gestellten Anforderungen, wie beispielsweise das Lösen des Hauptproblems der Ablagerungen, die Vermeidung der Bildung von Wärmebrücken zwischen Schüttgut und Heizfläche sowie die Optimierung der Gesamtwärmebilanzierung des Systems, zufrieden stellend zu lösen. Die Lösung dieser Probleme erfolgt in Verbindung der in Kapitel 8 aufgeführten thermodynamischen, strömungstechnischen und wärmeleittechnischen Berechnungen.

Die unter Laborbedingungen durchgeführten Aufheiz-, Sublimations- und Resublimationsversuche wurden in Form von Straßentests nachgewiesen. Die Einhaltung der zukünftigen Emissionsgrenzwerte wurde in Form von Rollentests mit verschiedenen Fahrzyklen in Kapitel 12 aufgezeigt.

10 Fahrzeugintegration

Kapitel 10 dokumentiert, welche Messtechnik zur Steuerung des Systems benötigt wird, um das Feststoff-SCR-System im Fahrzeug zu betreiben. Die Funktionsweise der hierzu verwendeten Fahrzeugmesstechnik wird in Kapitel 6.2 erläutert. Auf die Aufgabe und Funktion der zusätzlich gezeigten Steuer- und Regelungseinrichtungen wird in Kapitel 11 näher eingegangen.

10.1 Fahrzeug

Das Carbamat-System wird in einen Versuchswagen des Typs VW Passat Variant mit turboaufgeladenem 1,9 Liter Dieselmotor eingebaut. Bei dem Motor handelt es sich um ein direkt einspritzendes Pumpe-Düse-Triebwerk mit EU-III-Zertifizierung.

Durch den serienmäßig vorhandenen Allradschacht im Unterbodenbereich eignet sich das Fahrzeug besonders gut zum Einbau von zusätzlichen Katalysatoren und bietet durch den großen und leicht zugänglichen Kofferraum ausreichenden Platz zum Einbau der für die Steuerung notwendigen Elektronik. In Tabelle 10-1 sind die wichtigsten Kenn- und Leistungsdaten des Versuchsfahrzeugs dargestellt. Motor-spezifische Kennfelder befinden sich im Anhang III.

Tabelle 10-1: Kenndaten des Versuchsfahrzeugs

| | |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Fahrzeugtyp | VW Passat Variant, Typ 3B |
| Fahrzeugausführung | 47600D/5 |
| Motorart | Diesel, Pumpe-Düse |
| Zylinderzahl / Bauart | 4 / Reihe |
| Hubraum | 1896 cm ³ |
| Nennleistung | 85 kW bei 4000 U/min |
| Maximales Drehmoment | 250 Nm |
| Verdichtung | 18,5–19,0 |
| Höchstgeschwindigkeit | 194 km/h |
| Getriebeart | 6 Gang manuell |
| Antriebsart | Vorderachse |
| Radstand | 2703 mm |
| Länge / Breite / Höhe | 4669 mm / 1740 mm / 1446 mm |
| Leergewicht (zul. Gesamtgewicht) | 1456 kg (1980 kg) |
| Bereifung (vorne/hinten) | 195/65/R15 H |
| Red. Schwungmasse | 1590 kg |

10.2 Einbau des Sublimierers in den Motorraum

Der Einbauort des Sublimierers im Fahrzeug muss einigen zuvor getroffenen Anforderungen gerecht werden. An dieser Stelle sei die gute Zugänglichkeit des Systems hervorgehoben, um einem minimalen Wartungsaufwand des Systems (Wiederbefüllung, Fehlersuche) gerecht zu werden.

Als günstigster Einbauort im Motorraum des Fahrzeugs erweist sich der Platz des serienmäßigen Luftfilterkastens. Diese Stelle ist spritzwassergeschützt und ausreichend nahe am Motorblock, um die benötigten Anschlüsse für das Kühlwasser sowie die Eindosierstelle des Reduktionsmittels vor dem SCR-Katalysator ohne größeren Aufwand zu realisieren. Der serienmäßige Luftfilterkasten wird durch einen Platz sparenden Luftfilter der Firma K&N ersetzt.

Die Kühlwasserzufuhr zum Sublimierer erfolgt über eine, im kleinen Kühlkreislauf des Motors integrierte, zusätzliche Wasserpumpe. Die Wasserpumpe stammt aus dem Nachrüstbereich von kommerziellen Standheizungen und ist somit für den Pkw-Einsatz auf 12 V-Basis gut geeignet. Im Anhang VI wird die Integration des Sublimiererkühlwasserkreislaufs in den vorherrschenden Motorkühlwasserkreislauf aufgezeigt. Die Umspülung des Sublimierers wird durch den konstanten Volumenstrom der Zusatzpumpe und die drehzahlabhängige Förderleistung der Motorkühlwasserpumpe bewerkstelligt. Durch Absperrhähne kann der Sublimierer auch ohne Kühlwasser betrieben werden. In Abbildung 10-1 ist der Aufbau im Motorraum zu erkennen.

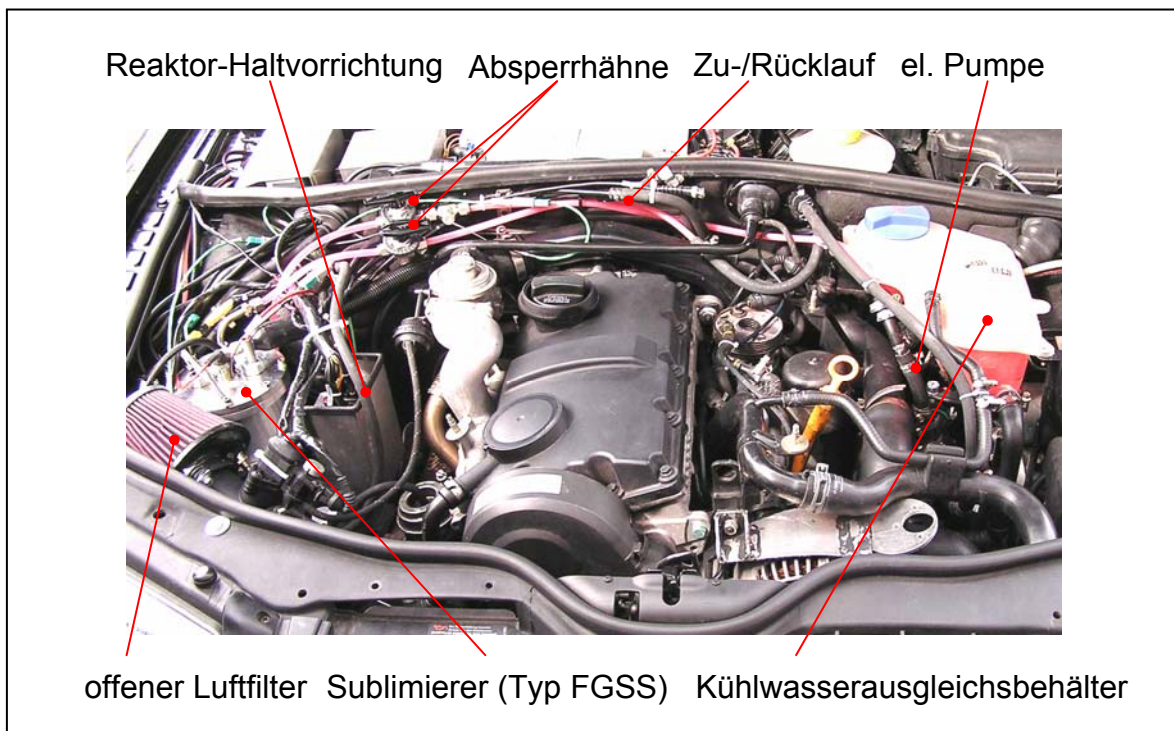
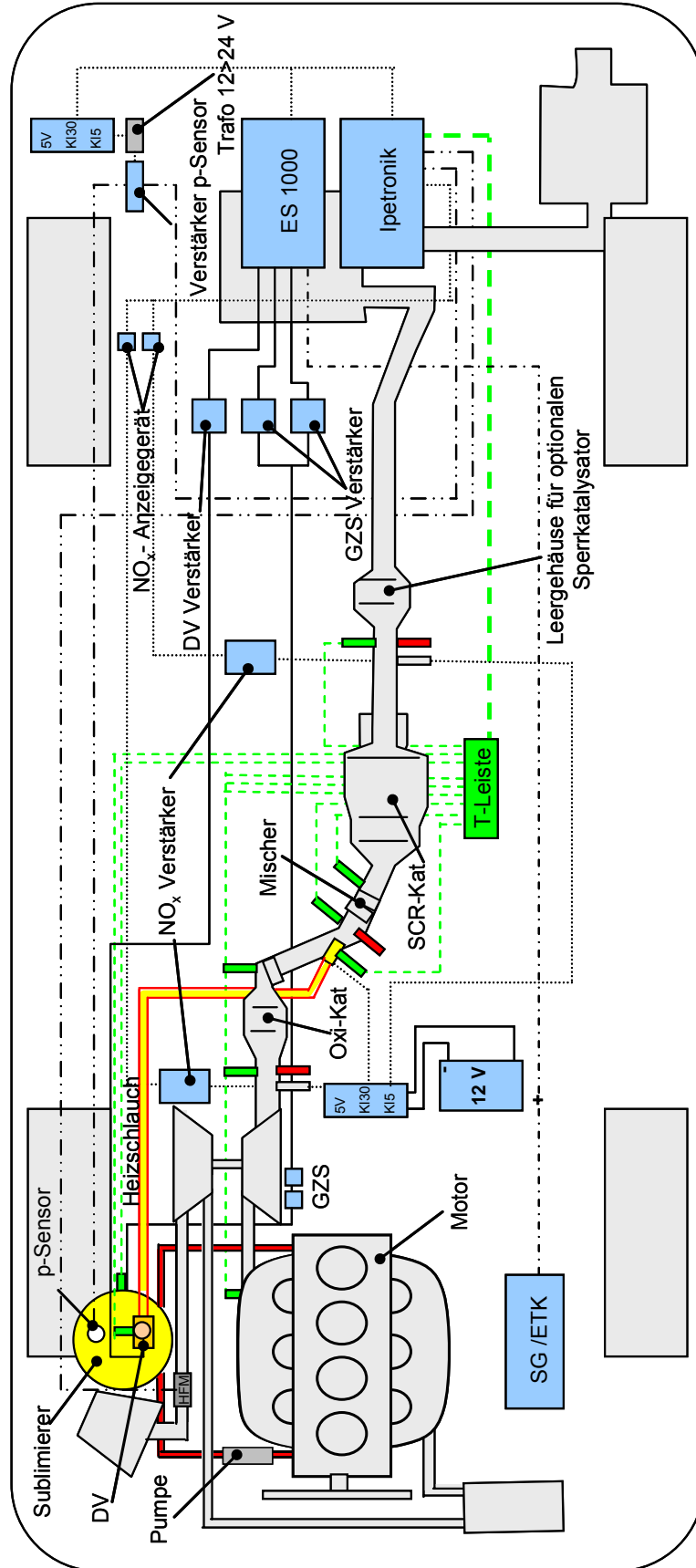


Abbildung 10-1: Aufbau im Motorraum

In Abbildung 10-2 werden die gesamten im Fahrzeug verbauten Komponenten des Feststoff-SCR-Systems einschließlich der Verkabelung aufgezeigt.



Bemerkungen: DV = Dosierventil, GZS = Glühzeit-Steuerventil, SG = Steuergerät, ETK = Emulation-Tast-Kopf

■ Thermoelement
 ■ NO_x-Sensor
 ■ Abgasentnahmestelle

Abbildung 10-2: Gesamtschema der „Sublimierer-Fahrzeug-Integration“

10.3 Einbau des Katalysator-Systems

Bei den folgenden Versuchsreihen wurde die serienmäßige Abgasanlage durch eine modular aufgebaute Versuchsanlage ersetzt.

Der serienmäßig verwendete Oxidationskatalysator wurde durch einen „scharfen“ Oxidationskatalysator substituiert. Durch den Ersatz des serienmäßigen Oxidationskatalysators mit einer Beschichtung von lediglich 50 g Platin/ft³ wurde das NO/NO₂-Verhältnis für die schnell ablaufende SCR-Reaktion (Gleichung 4-5) positiv beeinträchtigt. Daran anschließend ist ein SCR-Katalysator der Firma Frauenthal nachgeschaltet.

Die Kenndaten der verwendeten Katalysatoren sind nachfolgend aufgeführt:

Tabelle 10-2: Kenndaten der verwendeten Katalysatoren

| | Oxidationskatalysator | SCR-Katalysator |
|-------------------|--------------------------------|--|
| Hersteller | Engelhard | Frauenthal |
| Trägermaterial | Cordierit | Cordierit |
| Beschichtungsart | Al ₂ O ₃ | Vollextrudat |
| Beschichtung | 90 g Pt/ft ³ | TiO ₂ , WO ₃ , V ₂ O ₅ |
| Größe [Zoll] | 5,66 x 4 | 5,66 x 6 |
| Zelligkeit [cpsi] | 400 | 300 |
| Wandstärke [mm] | 0,03 | 0,03 |

Zur weiteren Charakterisierung des SCR-Katalysators dient die Kennlinie der maximalen NH₃-Speicherfähigkeit sowie die NO_x-Umsatzkennlinie. Diese Werte werden durch Versuchsreihen an einem Reaktionskinetikprüfstand ermittelt und sind auszugsweise in Abbildung 10-3 und Abbildung 10-4 dargestellt.

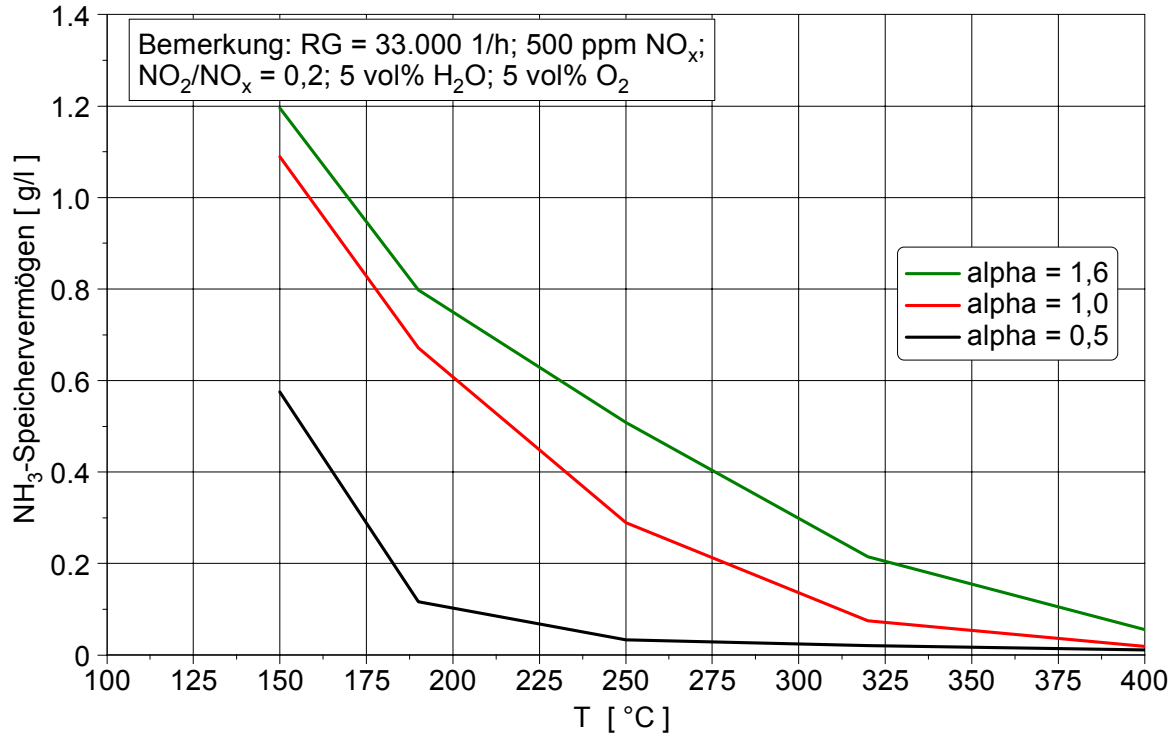


Abbildung 10-3: Speicherverhalten des SCR-Katalysators

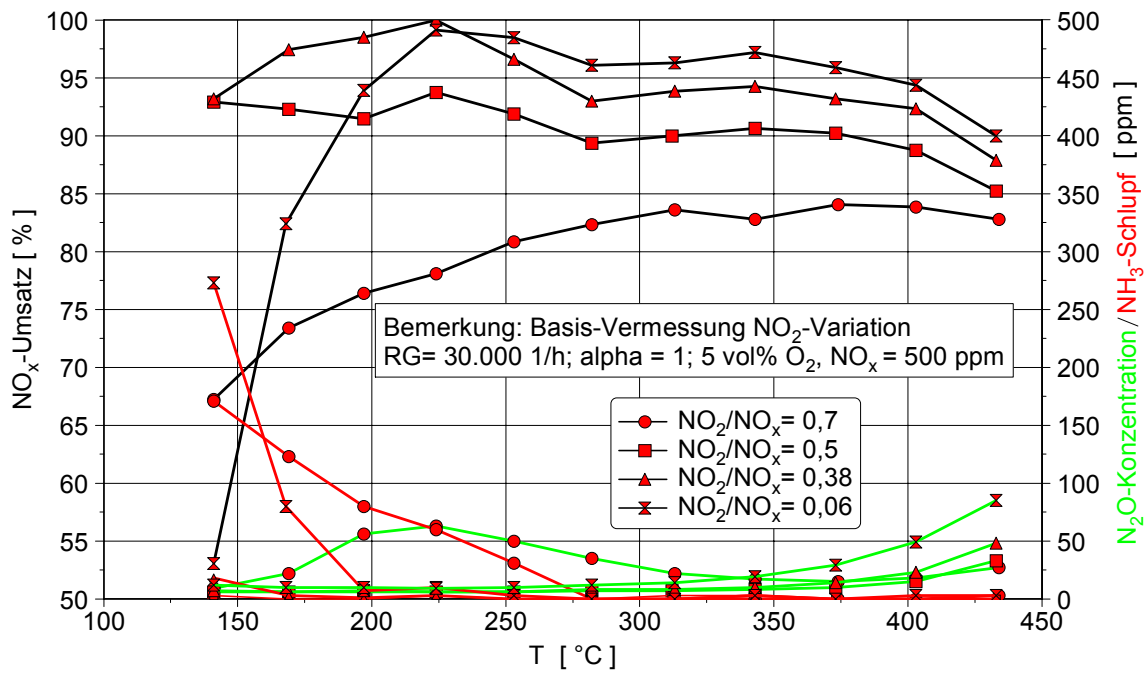


Abbildung 10-4: NO_x-Umsatzkennlinie des SCR-Katalysators

11 ASCET-Modell

Das ASCET-Modell ist Grundlage für Steuerung und Regelung des Systems. Bevor jedoch der Betrieb des Gesamtsystems im Fahrzeug mit dem Modell möglich ist, müssen Systemkenngrößen des Sublimierers und Kenngrößen des Versuchsfahrzeugs bestimmt werden, um eine Bedienung des Modells vornehmen zu können.

11.1 Überblick ASCET-Modell

Das ASCET-Modell dient der Steuerung, Regelung und Messdatenerfassung des Sublimierersystems im Fahrbetrieb. Dieses Modell ist, wie in Abbildung 11-1 dargestellt, in verschiedene Blöcke untergliedert, die nachfolgend erläutert werden.

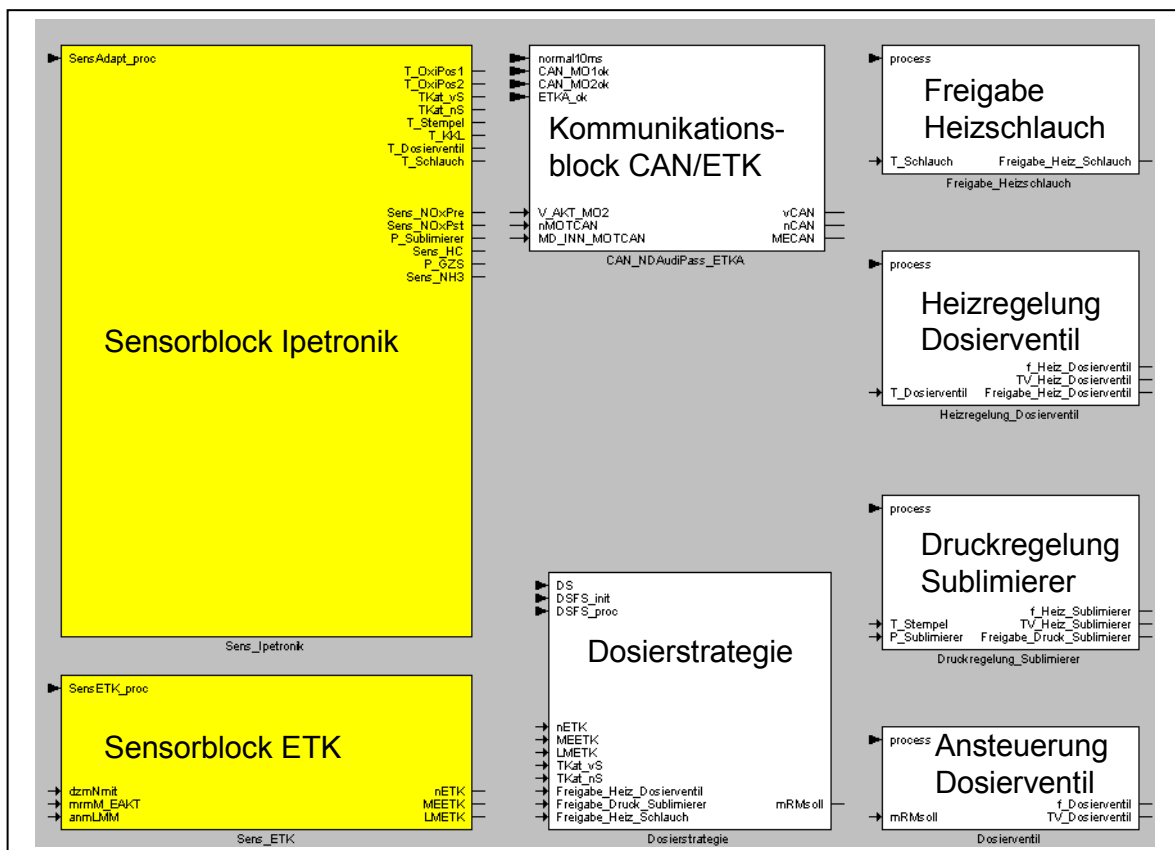


Abbildung 11-1: Gesamtübersicht des ASCET-Modells

- **Sensorblock IPETRONIK:** Dieser Block hat die Aufgabe, Sensordaten einzulesen. Zu diesen Sensoren gehören Thermoelemente, NO_x-Sensoren, der Drucksensor sowie die Stromzange.
- **Sensorblock ETK:** Mit ihm werden Motordrehzahl, Luftmasse und Einspritzmenge über das ETK-Steuergerät eingelesen.
- **Kommunikationsblock CAN/ETK:** Er ermöglicht die Datenverbindungen zwischen ES1000 und IPETRONIK und zwischen ES1000 und ETK-Steuergerät.

- **Dosierstrategie:** Dieses Teilmodell beinhaltet die Berechnung des zudosierenden NH_3 -Massenstroms und wird im Kapitel 11.3 auf Grund der gegebenen Komplexität näher beschrieben.
- **Freigabe Heizschlauch:** Der Heizschlauch hat die Aufgabe, das benötigte Reduktionsmittel vom Sublimierer in den Abgastrakt zu leiten. Um Resublimierungen vorzubeugen, muss der Heizschlauch eine gewisse Temperatur aufweisen. Erst wenn der Heizschlauch eine Temperatur von größer 100 °C erreicht, erfolgt die Freigabe zum Dosieren. Fällt die Temperatur unter 90 °C , erlischt die Freigabe wieder. Durch diese Maßnahme wird der Resublimation von Ammoniumcarbamat vorgebeugt.
- **Heizregelung Dosierventil:** In diesem Block befindet sich die Regelung für die Temperatur am Dosierventil. Die Dosierfreigabe des Ventils erfolgt erst, nachdem am Ventil die Temperatur von 95 °C anliegt. Die Freigabe ist erforderlich, um ein Verkrusten des Drucksensors sowie das Verstopfen des Dosierventils zu vermeiden.
- **Druckregelung Sublimierer:** Dieser Block hat die Aufgabe, einen quasi konstanten Dosierdruck von etwa 4 bar im Sublimierer zu gewährleisten. Erst bei Erreichen eines Druckes größer von $3,8\text{ bar}$ erfolgt eine Freigabe, die zum Start der Dosierung benötigt wird. Bei einem Druck unter 3 bar erlischt diese Freigabe wieder. Diese Freigabe ist wichtig, um konstante Dosiermassenströme zu gewährleisten.
- **Ansteuerung Dosierventil:** Mit diesem Block wird die über die Dosierstrategie angeforderte Reduktionsmittelmenge lastpunktabhängig dem Abgastrakt zugeführt.

11.2 Bestimmung der System- und Fahrzeugkenngrößen

Die Bestimmung der Systemkenngrößen erfolgt im Labor, die der Fahrzeugkenngrößen am Rollenprüfstand.

11.2.1 Systemkenngrößen

11.2.1.1 Aufheizverhalten am Dosierventil

Die Beheizung des Dosierventils erfolgt durch eine Glühstiftkerze, die über ein Glühzeitsteuergerät angesteuert wird.

Für diese Temperaturregelung wird eine Kennlinie benötigt, die als Eingangsgröße die geforderte Temperatur und als Ausgangsgröße das dazugehörige Tastverhältnis für das Glühzeitsteuergerät enthält. Dazu wird im Laborversuch das Glühzeitsteuergerät mit einem bestimmten Tastverhältnis bei konstanter Frequenz angesteuert. Der Deckel mit dem Dosierventil heizt sich auf bis eine konstante Temperatur, die sog. statische Endtemperatur, erreicht ist. Durch diese Beziehung ist jetzt bekannt, bei welchem Tastverhältnis sich die dazugehörige Temperatur einstellt. Dieser Zusammenhang wird in eine Kennlinie eingetragen und ist im ASCET-Modell im Block „Heizregelung Dosierventil“ hinterlegt.

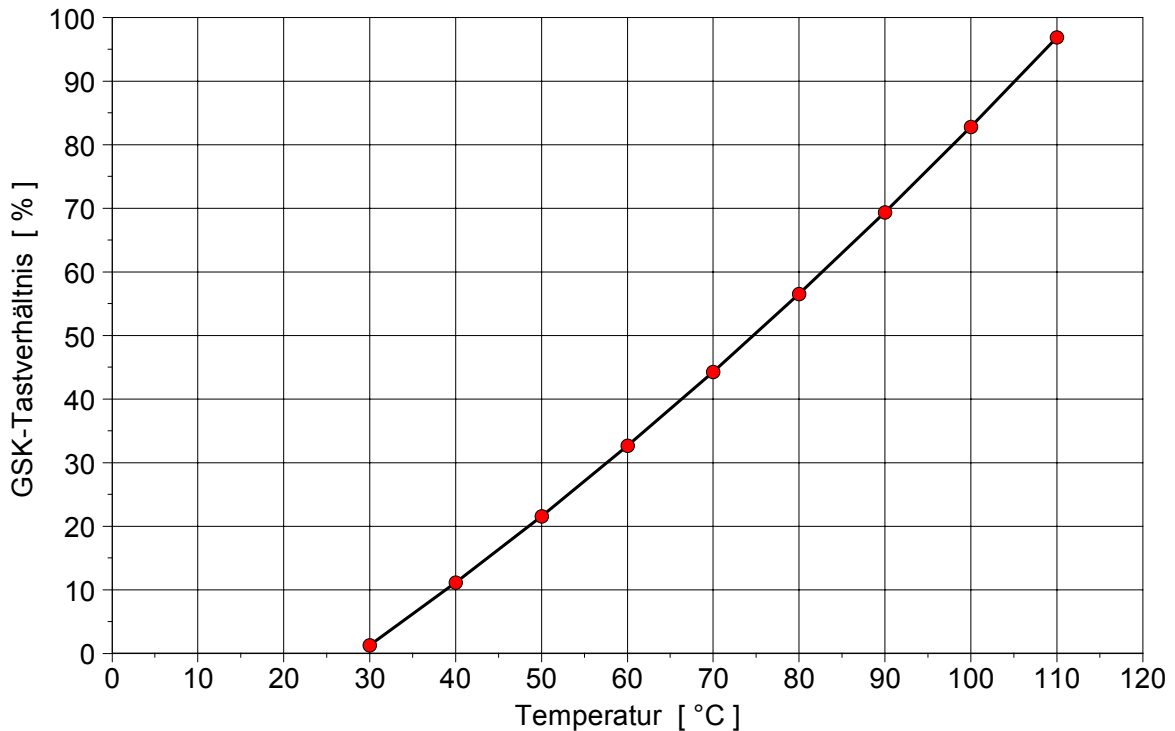


Abbildung 11-2: Temperatur-Tastverhältnis-Kennlinie für die Ventil-Heiz-Regelung

11.2.1.2 Druckaufbau im Sublimierer

Der Druck des Reduktionsmittels im Sublimierer wird über die Stempeltemperatur geregelt. Dazu werden 4 Glühstiftkerzen im Heizstempel verwendet. Für die Druckregelung ist der Zusammenhang zwischen Temperatur am Stempel und dem sich einstellenden Enddruck ausschlaggebend. Die Temperatur am Stempel kann, ähnlich wie bei der Temperaturregelung am Dosierventil, durch die Ansteuerung des Glühzeitsteuergerätes über ein bestimmtes Tastverhältnis erreicht werden.

Hierzu wird im Laborversuch ein bestimmtes Tastverhältnis vorgegeben und solange gewartet, bis sich der Druck nicht mehr ändert. Das Sublimierersystem wird bei dieser Grundvermessung ohne Kühlwasserumspülung betrieben.

Aus dieser Beziehung zwischen Tastverhältnis und Enddruck wird eine Kennlinie gebildet, die im ASCET-Modell im Block „Druckregelung Sublimierer“ hinterlegt ist.

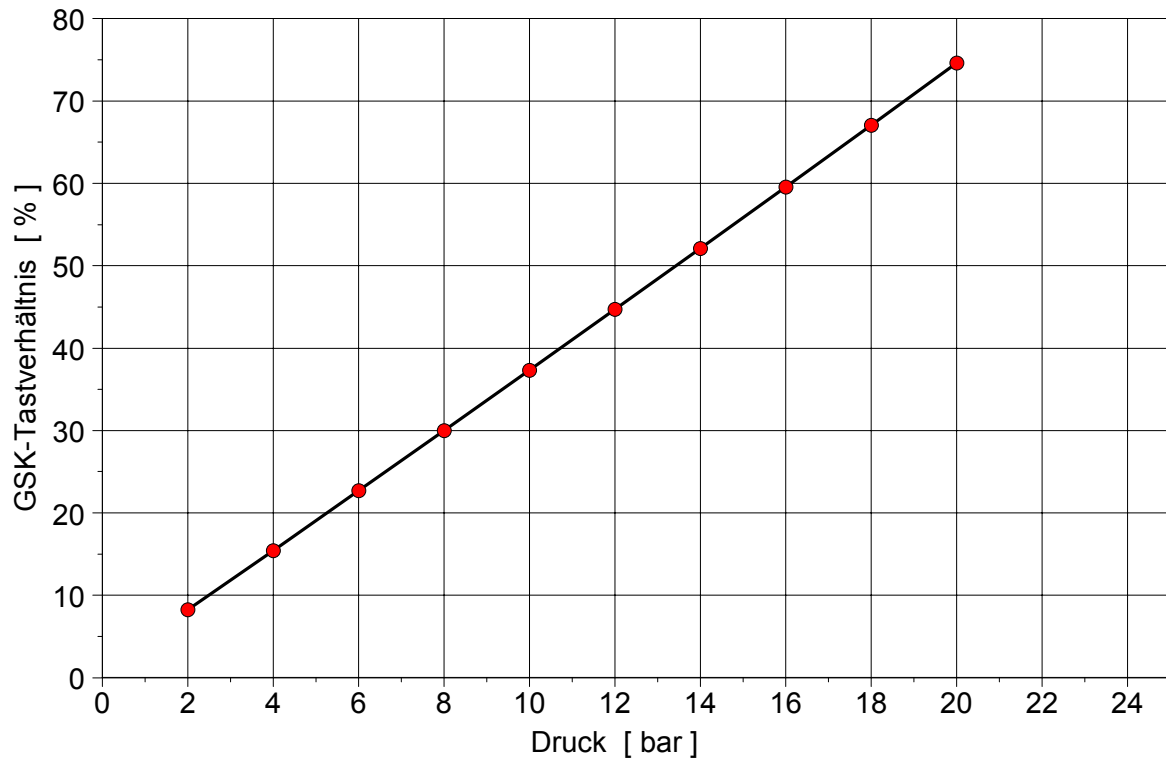


Abbildung 11-3: Druck-Tastverhältnis-Regelung

11.2.1.3 Bestimmung der NH_3 -Dosiermenge des Dosierventils

Zur Reduktion der NO_x -Emissionen am SCR-Katalysator ist es wichtig zu wissen, welche Menge an Ammoniak bei einem Soll-Druck von 4 bar im Behälterinneren bei verschiedenen Tastverhältnissen durch das Dosierventil zudosiert wird. Dieser Zusammenhang wurde bereits im Kapitel 8.2 bestimmt und ist im ASCET-Modell im Block „Ansteuerung Dosierventil“ hinterlegt. Abbildung 11-4 zeigt den Zusammenhang zwischen gewähltem Dosierventil-Tastverhältnis (DV-TV) und ausströmender NH_3 -Menge auf.

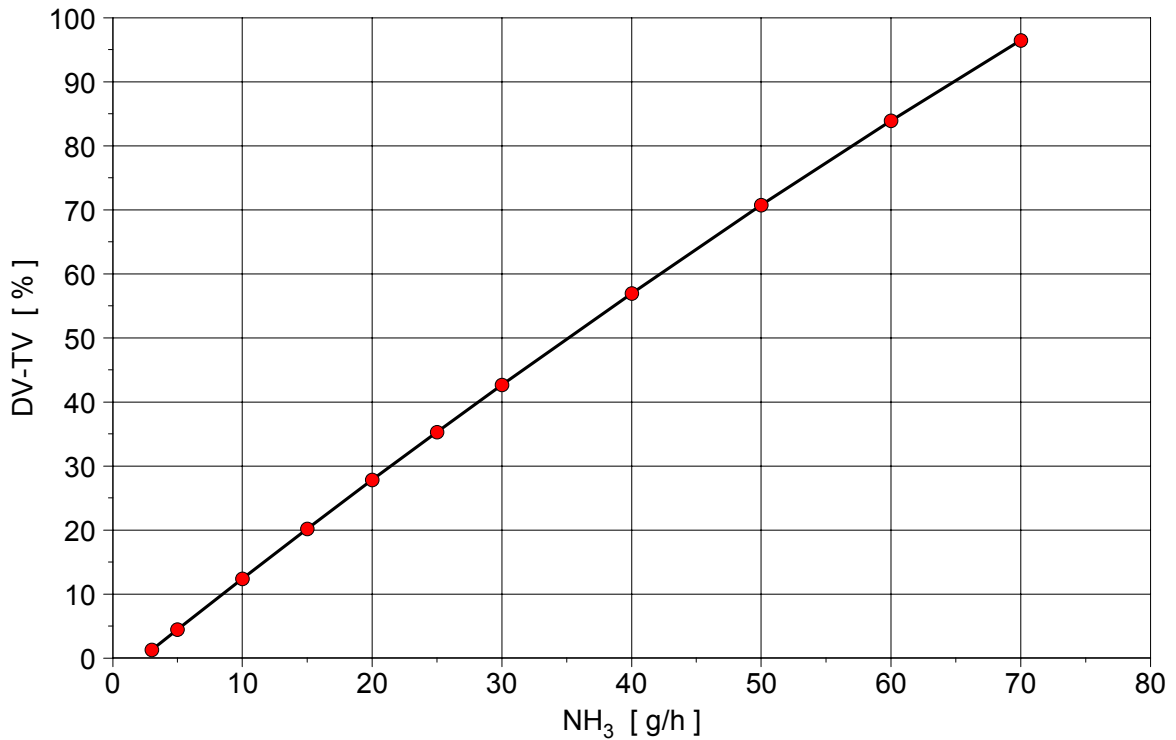


Abbildung 11-4: Kennlinie des Dosierventils EV 14

11.2.2 Fahrzeugkenngößen

Die NO_x-Emissionen in Abhängigkeit von Drehzahl und Last sind in Abbildung 11-5 dargestellt.

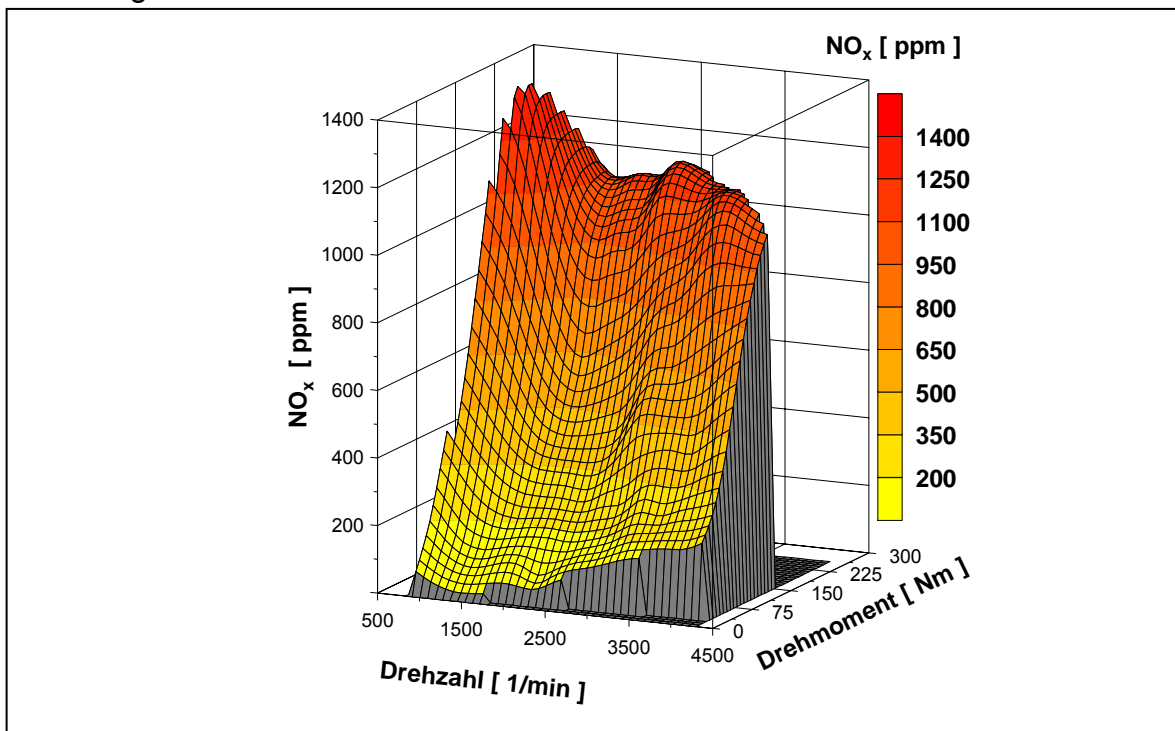


Abbildung 11-5: NO_x-Rohemissionskennfeld des Versuchsfahrzeugs

Die NO_x -Rohemission stellt die Basis für die Berechnung der zu dosierenden Menge von NH_3 zur NO_x -Reduktion dar. Um die Rohemission des Versuchsfahrzeugs zu ermitteln, wurde eine Basisvermessung am Rollenprüfstand durchgeführt. Bei dieser Basisvermessung wurde das Versuchsfahrzeug bei verschiedenen Lastpunkten betrieben und zum gleichen Zeitpunkt wurden Motordrehzahl, Last und NO_x -Rohemission aufgezeichnet.

Durch dieses Kennfeld ist es nun möglich, in Verbindung von Motordrehzahl und Last, die NO_x -Rohemission direkt abzurufen.

11.3 Dosierstrategie

Die Dosierstrategie beinhaltet die Berechnung des zu zudosierenden NH_3 -Massenstroms. Unterschiede bestehen hauptsächlich darin, an welchen Größen sich die Steuerung der Dosiermenge orientiert. Als Eingangsgrößen seien beispielsweise die NO_x -Rohemissionen, der Katalysatorwirkungsgrad oder die Katalysatortemperatur genannt.

Bei dem hier erstellten ASCET-Modell hat man prinzipiell die Wahl zwischen einer manuellen Dosiermengenvorgabe, einer Dosierung nach dem Emissionskennfeld und einer Dosierung nach einem Füllstandsmodell.

11.3.1 Dosierung nach manueller Vorgabe

Bei dieser Art der Dosierung erfolgt die Reduktionsmittelzugabe durch manuelle Vorgabe eines gewünschten Tastverhältnisses und einer gewünschten Frequenz, die direkt in das ASCET-Modell eingegeben wird. Die Dosierung erfolgt demzufolge ohne Berücksichtigung jeglicher Führungsgrößen, wie beispielsweise die der Katalysatortemperatur oder des Behälterinnendrucks.

11.3.2 Dosierung nach Emissionskennfeld

Bei der „Dosierung nach Emissionskennfeld“ erfolgt die Zugabe des Reduktionsmittels bedarfsgerecht. Dies bedeutet, dass sich die Dosiermenge nach den anfallenden Stickoxiden orientiert. Es wird ein Dosierverhältnis von $\alpha = 1$ gewählt, d.h. auf ein mol NO_x wird ein mol NH_3 zugegeben (vgl. Anhang VIII). Diese Stoffmengen werden über die Molmassen auf die Masseströme umgerechnet, so dass sie für die Dosierung im ASCET-Modell verwendet werden können.

In das ASCET-Modell werden zur Berechnung der Dosiermenge das Rohemissionskennfeld des Versuchsfahrzeugs (siehe Kapitel 11.1.2) und die Kennlinie des Dosierventils (siehe Kapitel 11.2.1.3) einbezogen. Durch die ASCET-Software werden die Drehzahl und das Lastsignal des Motors aus dem CAN-Bus ausgelesen, so dass anhand des aufgenommenen NO_x -Kennfeldes die Emissionen bestimmt werden können. Aus diesem Wert wird die Reduktionsmittelmenge für eine äquimolare Dosierung berechnet, woraufhin anhand der Ventilkennlinie das benötigte Tastverhältnis ermittelt wird.

Die Eigenschaften des Katalysators werden durch diese Dosierstrategie nicht berücksichtigt. Hierbei sei beispielsweise der Umsatz sowie das Speichervermögen

des verwendeten Frauenthal-SCR-Katalysators erwähnt. Ein SCR-Katalysator besitzt die Fähigkeit, NH_3 einzuspeichern und wieder freizusetzen. Hat sich jedoch bereits eine gewisse Menge an Ammoniak an dem Katalysator angelagert und es wird weiterhin Ammoniak zudosiert, kann dies zum Schlupf führen.

Da mit dieser Dosierstrategie die erste Applikation des Sublimierers am Testfahrzeug in den Rollentests und Testfahrten durchgeführt wurde, konnte das Verhalten des Katalysators bei dieser Methode eingehend beobachtet werden. Dies führte zur Erweiterung der Dosierstrategie, dem sog. Füllstandsmodell.

11.3.3 Dosierung nach dem Füllstandsmodell

Hauptziel bei der Verwendung dieses erweiterten Modells ist es, den Umsatz zu steigern und gleichzeitig den NH_3 -Schlupf zu minimieren. Eine Verringerung des Schlupfes ohne Umsatzeinbußen ist unter Einbeziehung des Katalysator-Speichervermögens möglich. Das Speichervermögen wird in diesem Zusammenhang oft als Füllstand bezeichnet, da es in Analogie zu einem Flüssigkeitsbehälter die Menge an Reduktionsmittel angibt, die im Katalysator enthalten ist. Der eingespeicherte Ammoniak kann, z.B. bei plötzlicher hoher Last, die stark angestiegene NO_x -Menge reduzieren, ohne dass Reduktionsmittel dosiert werden muss. Dadurch wird der Füllstand des SCR-Katalysators verringert. Eine Erhöhung des Füllstandes tritt dagegen ein, wenn mehr Ammoniak dosiert wird, als zur vollständigen Reduktion der Stickoxide gebraucht wird. Die Dosierstrategie nach dem Füllstandsmodell nutzt diese „Pufferwirkung“ des Katalysators aus, um die Dynamik wechselnder Abgasemissionen auszugleichen. Das den Berechnungen zugrunde liegende und in ASCET programmierte Modell wird anhand der Abbildung 11-6 näher erklärt.

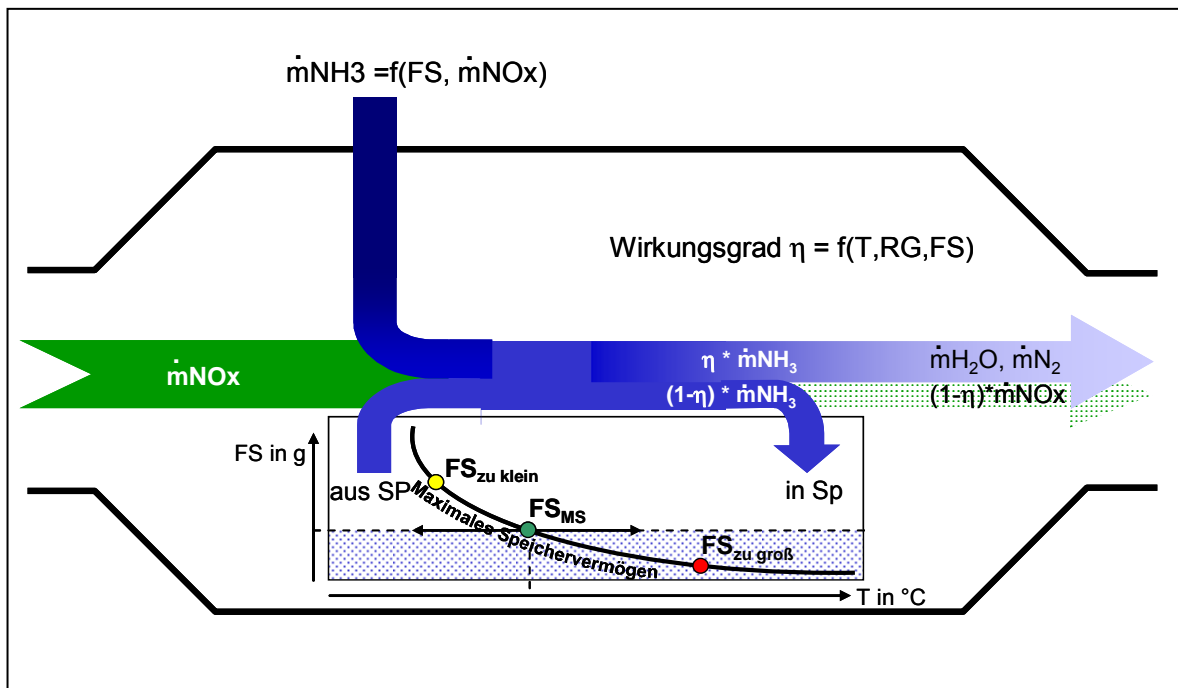


Abbildung 11-6: NH_3 -Speicherverhalten des SCR-Katalysators

Zur Reduktion der eingehenden NO_x -Emissionen (grün) wird eine bestimmte Menge Ammoniak (blau) benötigt. Diese setzt sich aus dem zuvor eingespeicherten und dem zugegebenen Ammoniak zusammen. Ein Teil dieses Ammoniakmassenstroms wird zur Reduktion der Stickoxide verbraucht, der Rest wird in den Katalysator eingespeichert.

Im unteren Teil der Abbildung 11-6 ist der Füllstand des Katalysators aufgetragen. Die schwarze Kurve stellt den Verlauf des maximal möglichen Füllstandes (FS_{MS}) dar. Dieser nimmt mit zunehmender Temperatur ab, so dass eine geringere Ammoniak-Menge eingespeichert werden kann.

Um einen optimalen Wirkungsgrad zu erreichen, sollte im Betrieb der Füllstand möglichst nah am maximalen Füllstand FS_{MS} (grün) liegen. Erhöht sich die Temperatur, beispielsweise durch eine Erhöhung der Last, so sinkt das Speichervermögen auf den Punkt $\text{FS}_{\text{zu groß}}$ (rot). Der überschüssige Ammoniak, der jetzt nicht mehr eingespeichert werden kann, wird freigesetzt und unter ungünstigen Umständen, wie z.B. bei Temperaturerhöhung und plötzlichem Schubbetrieb, kann Ammoniakschlupf auftreten.

Verringert sich die Temperatur des Katalysators, so erhöht sich dessen Speichervermögen auf den Punkt $\text{FS}_{\text{zu klein}}$ (gelb). In diesem Fall ist der maximale Füllstand größer als der aktuelle, so dass zusätzlich NH_3 eingespeichert werden kann. Daraufhin kann die Dosiermenge erhöht werden, damit der Füllstand wieder auf den Soll-Füllstand bei dieser Temperatur angehoben wird.

Ziel der Dosierstrategie ist es, den Katalysator in einem „Sicherheitsabstand“ zum maximalen Füllstand zu betreiben, der noch einen guten Wirkungsgrad erwarten lässt, aber bei sprunghafter Temperaturerhöhung nicht zu Ammoniakschlupf führt.

Die Programmierung dieser Dosierstrategie gestaltet sich umfangreicher als bei der bedarfsgerechten Dosierung. Es muss auch eine größere Anzahl von Daten für die Steuerung bereitgestellt werden. Dazu gehören beispielsweise das Katalysator-Wirkungsgrad-Kennfeld und die Kennlinie für den maximalen Füllstand. Diese werden aus Untersuchungen an einem Reaktionskinetikprüfstand entnommen (siehe Kapitel 10.3). Da jedoch diese Daten unter idealisierten Bedingungen ermittelt wurden, mussten für einige Betriebszustände die Werte interpoliert werden. Die als Ausgangskonfiguration in ASCET abgespeicherten Kennwerte sind im Anhang graphisch dargestellt. Aus den Ergebnissen der verschiedenen Tests wird die Dosierstrategie so entwickelt, dass die durch Interpolation entstandenen Fehler minimal werden und das reale Verhalten durch das Modell möglichst gut nachgebildet wird.

12 Untersuchung des Systems im Fahrzeug

In diesem Kapitel wird die Tauglichkeit des Ammoniumcarbamat-Systems durch unterschiedliche Testzyklen am Rollenprüfstand sowie durch Tests unter Straßenbedingungen aufgezeigt.

Bei diesen Untersuchungen gilt es vor allem, das potenzielle NO_x -Reduktionsvermögen des Systems zu analysieren. Darüber hinaus werden auch systemspezifische Eigenschaften näher untersucht. Hierbei sei beispielsweise das Druckaufbauverhalten des Sublimierers, der zusätzlich benötigte Energiebedarf zum Betrieb des Systems und der hiermit verbundene Kraftstoffmeherverbrauch erwähnt.

Bei allen Versuchsreihen erfolgt die Reduktionsmitteldosierung nach dem Füllstandsmodell. Um reproduzierbare Startbedingungen bei den einzelnen Versuchsreihen zu gewährleisten, muss der SCR-Katalysator bei Versuchsbeginn frei von eingelagertem Ammoniak sein. Diese auch als Konditionierung bezeichnete Maßnahme erfolgt dadurch, dass der Katalysator über einen Zeitraum von etwa 10 Minuten bei einer Geschwindigkeit von 120 km/h ohne Reduktionsmittelzuführung betrieben wird. Bei Testbeginn geht das Füllstandsmodell somit von einer eingelagerten Ammoniakmenge von 0 g aus.

12.1 Rollentests

Um die Emissionen von Kraftfahrzeugen miteinander zu vergleichen, ist es notwendig, einheitliche Testbedingungen zu schaffen. Dies erfolgt durch von Behörden festgelegte Testzyklen (siehe Anhang VII). Anhand der Ergebnisse dieser Testzyklen erfolgt die Einstufung in die entsprechenden Abgasnormen.

Tabelle 12-1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Testzyklen am Rollenprüfstand. Die Differenzierung der einzelnen Versuche erfolgt in Abhängigkeit des Betriebszustandes des Sublimierersystems, der Art der Wärmeeinkoppelung in das Ammoniumcarbamatschüttgut sowie in Abhängigkeit des verwendeten Dosiermodus.

Um die Eigenschaften, wie beispielsweise das Druckaufbauverhalten oder den elektrischen Heizleistungsbedarf des Sublimierers in Abhängigkeit der verwendeten Testzyklen aufzuzeigen, werden die Versuche 3, 9, 13 und 19 detailliert in den Unterkapiteln 12.1.1 – 12.1.4 analysiert. Diese Versuche kommen dem Betrieb unter realen Rahmenbedingungen am nächsten, d.h. die Wärmeeinkoppelung erfolgt mittels Heizstempel und Motorkühlwasserkreislauf und die Dosierung nach dem Füllstandsmodell.

In Kapitel 12.2 werden alle erzielten Rollentestergebnisse bei unterschiedlichen Testbedingungen zusammengefasst und diskutiert.

Tabelle 12-1: Rollentest-Versuchsprogramm

| TEST | VERS.-NR. | Dosiersystem kalt / vorgeheizt | Wärmeeinkoppelung Heizstempel (H) und Motorkühlwasser (KKL) | Dosiermodus max. Dosierung (max. DS) nach Füllstand (n. FS) |
|------------------|------------------|---|--|--|
| MVEG kalt | 1 | Basisvermessung ohne Dosierung | | |
| | 2 | kalt | H + KKL | max. DS |
| | 3 | kalt | H + KKL | n. FS |
| | 4 | kalt | H | n. FS |
| | 5 | vorgeheizt | H | n. FS |
| | 6 | vorgeheizt | H + KKL | n. FS |
| MVEG warm | 7 | Basisvermessung ohne Dosierung | | |
| | 8 | vorgeheizt | H + KKL | max. DS |
| | 9 | vorgeheizt | H + KKL | n. FS |
| | 10 | vorgeheizt | H | n. FS |
| FTP 75 | 11 | Basisvermessung ohne Dosierung | | |
| | 12 | kalt | H + KKL | max. DS |
| | 13 | kalt | H + KKL | n. FS |
| | 14 | kalt | H | n. FS |
| | 15 | vorgeheizt | H | n. FS |
| | 16 | vorgeheizt | H + KKL | n. FS |
| US 06 | 17 | Basisvermessung ohne Dosierung | | |
| | 18 | vorgeheizt | H + KKL | max. DS |
| | 19 | vorgeheizt | H + KKL | n. FS |
| | 20 | vorgeheizt | H | n. FS |

12.1.1 MVEG-Kalttest

Abbildung 12-1 zeigt die systemspezifischen Eigenschaften des Sublimierers unter den in Tabelle 12-1, Versuch Nr. 3 aufgelisteten Rahmenbedingungen im MVEG-Kalttest auf.

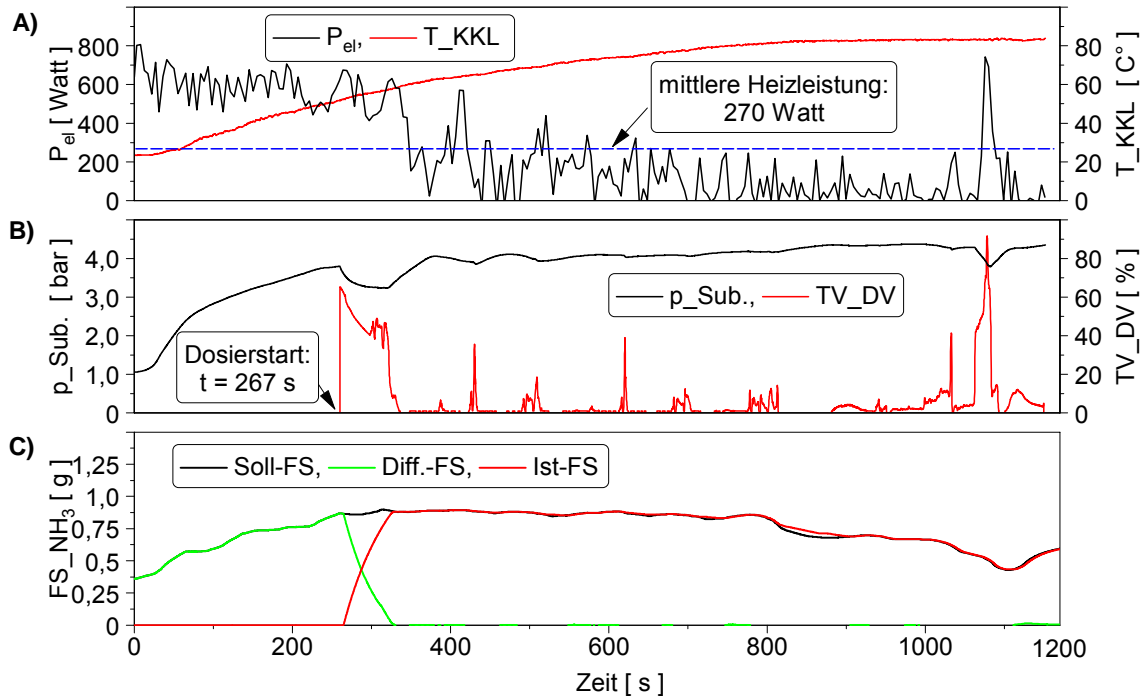


Abbildung 12-1: Sublimierererkenngrößen beim MVEG-Kalttest

Diagramm A stellt den Verlauf der elektrischen Heizleistung sowie das Temperaturprofil des Motorkühlwassers dar. Während der Aufheizphase (Zeitraum $\Delta t = 0 - 267$ s) sowie im Zeitraum der Ammoniak-anreicherung an den geforderten Katalysatorfüllstand ($\Delta t = 267 - 340$ s) wird eine mittlere Heizleistung von 600 Watt benötigt. Die Wärmeeinkoppelung mittels Kühlkreislauf im Hinblick auf die Zersetzung des Ammoniumcarbamats wird ab dem Zeitpunkt $t = 340$ s deutlich. Ab diesem Zeitraum ist die Kühlwassertemperatur von 60 °C überschritten, was sich in der Verringerung der Heizleistung bemerkbar macht. Im weiteren Verlauf des Tests wird im Mittel eine Heizleistung von lediglich 270 Watt benötigt. Ab dem Zeitraum $t = 1080$ s steigt kurzfristig die Heizleistung an, um den angeforderten Ammoniakmassenstrom in Abhängigkeit des vorliegenden Fahrprofils im EUDC-Teil (siehe Anhang VII) abzudecken.

In Diagramm B ist der Druckverlauf des Sublimierers ausgehend von 1 bar Umgebungsdruck beim Zeitpunkt $t = 0$ s aufgezeigt. Bis zum Zeitpunkt $t = 267$ s ist ein kontinuierlicher Druckaufbau zu verzeichnen. Ab diesem Zeitpunkt wird der Dosierventilzugabe von 3,8 bar zum ersten mal nach Testbeginn überschritten und die Reduktionsmittelzugabe mittels Dosierventils wird freigegeben (siehe Kapitel 11.1). Das Dosierventil leitet nun in Abhängigkeit des Tastverhältnisses Ammoniak in den Abgastrakt. Da die Dosierstrategie nach dem Füllstandsmodell (siehe Kapitel 11.3.3) erfolgt, wird ein gewisser Soll-Füllstand des Katalysators gefordert (siehe Diagramm C). Um das geforderte Füllstandsniveau zu erreichen, sind nun über einen Zeitraum ($\Delta t = 267 - 340$ s) höhere Tastverhältnisse und somit größere

Mengen an Ammoniak notwendig, die neben der bedarfsgerechten Dosierung ebenfalls im Katalysator eingelagert werden. Diese größeren Entnahmemengen an gasförmigem Ammoniak bewirken einen Druckeinbruch des Systems. Erst nachdem der geforderte Soll-Füllstand dem Ist-Füllstand entspricht, verkleinern sich die Tastverhältnisse und der Druck im Sublimierer pendelt sich auf Werte zwischen 4 - 4,5 bar ein. Die eingespeicherte Menge an NH_3 im Katalysator wird im weiteren Verlauf des Testzyklus auf dem maximalen temperaturabhängigen Füllstand gehalten. Höhere Tastverhältnisse kommen im weiteren UDC-Teil nur noch bei Beschleunigungsphasen vor. Im EUDC-Teil (ab etwa 800 s) liegt das gesamte Geschwindigkeitsprofil höher. Es sind größere Reduktionsmittelmengen notwendig und demnach größere Tastverhältnisse zu erkennen. Ein weiterer Druckeinbruch des Sublimierers ist zum Zeitpunkt $t = 1080$ s festzustellen. In diesem Bereich des EUDC-Teils treten die maximalen Geschwindigkeiten des Testzyklus auf. Der Druckeinbruch steht somit im direkten Zusammenhang mit der geforderten hohen Gasentnahmemenge, welche durch die großen Dosierventiltastverhältnisse abgedeckt wird.

In Abbildung 12-2 werden die Temperaturverläufe des SCR- und Oxidationskatalysators, die NO_x -Emissionen sowie das Umsatzverhalten aufgezeigt.

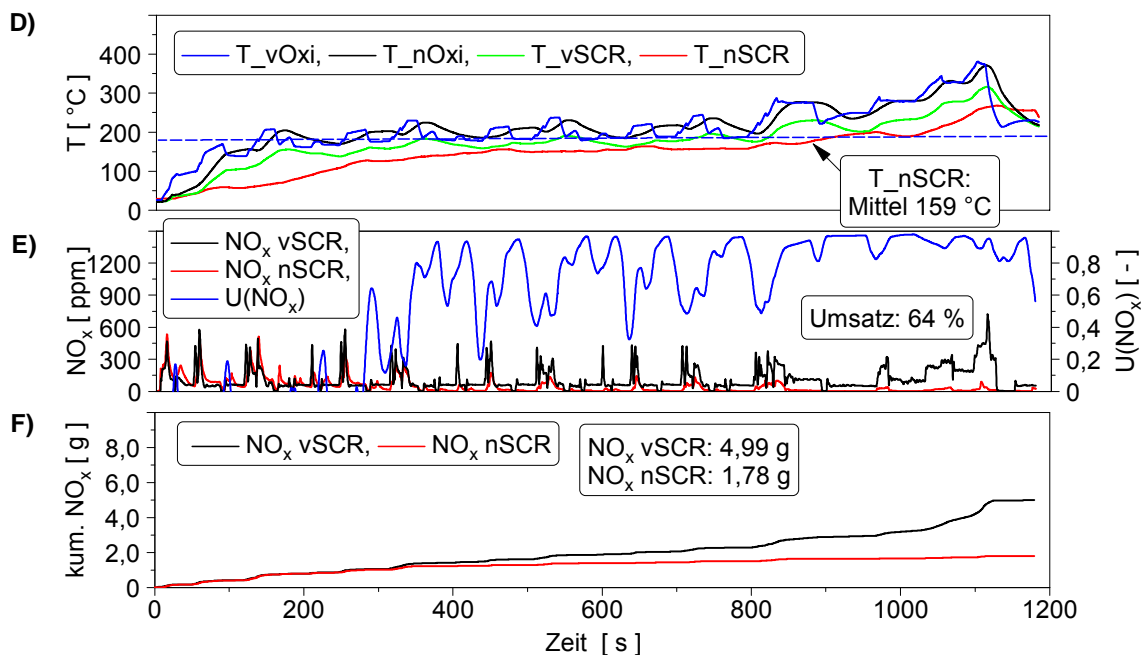


Abbildung 12-2: Temperaturen und NO_x -Emissionen beim MVEG-Kalttest

Diagramm D in Abbildung 12-2 zeigt die Temperaturverläufe des Oxidations- und SCR-Katalysators an verschiedenen Messpunkten. Hierbei wird deutlich, dass der Temperaturverlauf der Messstelle nach dem SCR-Katalysator die größte Trägheit aufweist. Im ersten Teil des MVEG-Zyklus, dem sog. UDC-Teil, liegt die Temperatur dieses Messpunktes deutlich unterhalb von 150 $^{\circ}\text{C}$. Erst nach 400 s wird die Temperatur von 150 $^{\circ}\text{C}$ überschritten. Im zweiten Teil, im EUDC-Abschnitt, liegt die Temperatur deutlich darüber und steigt auf maximal auf 255 $^{\circ}\text{C}$ an. Die gemittelte Temperatur an dieser Messstelle beträgt 159 $^{\circ}\text{C}$.

Die NO_x -Emissionen vor und nach SCR-Katalysator sowie das NO_x -Umsatzverhalten sind in Diagramm E dargestellt. Eine NO_x -Reduktion lässt sich erst nach Zugabe des Reduktionsmittels Ammoniak zum Zeitpunkt $t = 267$ s feststellen. Im UDC-Teil sind die NO_x -Umsatzraten temperaturbedingt niedriger als im EUDC-Teil. Das temperaturabhängige Umsatzpotenzial des Katalysators kommt hier eindeutig zum Tragen (siehe Abbildung 10-4). Gute Umsätze lassen sich erst ab SCR-Temperaturen von 150°C bewerkstelligen.

Das Diagramm F gibt die kumulierten NO_x -Emissionen vor und nach SCR-Katalysator wieder. In den Rohabgasen werden $4,99$ g NO_x gemessen, nach dem SCR-Katalysator $1,78$ g, was einer NO_x -Umsatzrate von 64% entspricht.

12.1.2 MVEG-Warmtest

Der MVEG-Warmtest (siehe Tabelle 12-1, Versuch Nr. 9) wird im direkten Anschluss an einen Kalttest nach einer durch die Messtechnik bedingten Pause von ca. 20 Minuten durchgeführt. Während dieser Zeit wird das Sublimiersystem auf Betriebstemperatur und Betriebsdruck gehalten, so dass direkt nach Testbeginn mit der NH_3 -Dosierung nach dem Füllstandsmodell begonnen werden kann. Hierbei wird der NH_3 -Ist-Füllstand am Ende des zuvor durchgeführten MVEG-Kalttests vermerkt und bei Testbeginn in das Füllstandsmodell des MVEG-Warmtests übertragen. Das Füllstandsmodell geht nun nicht von einem konditionierten, sondern von einem mit Ammoniak angereichertem Katalysator aus. In Abbildung 12-3 sind die für diesen Testzyklus typischen Verläufe der Sublimierererkenngrößen dargestellt.

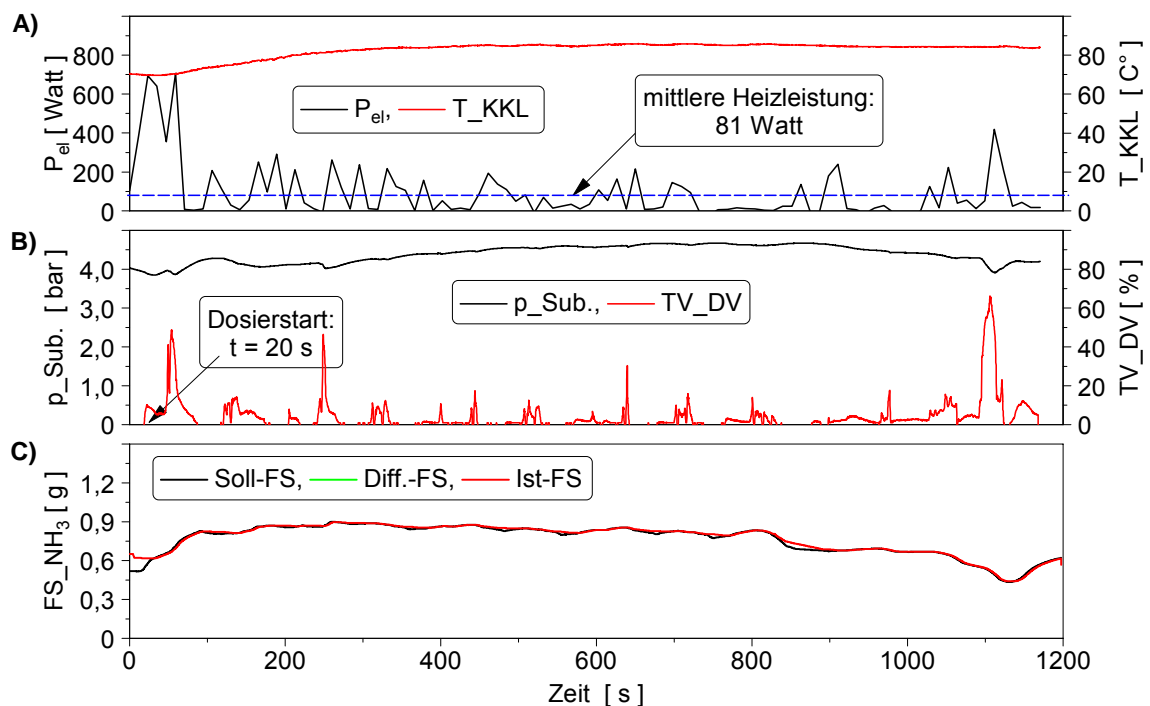


Abbildung 12-3: Sublimierererkenngrößen beim MVEG-Warmtest

Da das Dosiersystem während der messbedingten Pause betriebsbereit gehalten wird und das Motorkühlwasser vorgewärmt ist, wird eine geringere Heizleistung

zum Anfahren des Systems benötigt. Der maximale Heizleistungsbedarf tritt direkt nach Testbeginn im Zeitraum $\Delta t = 0 - 65$ s auf und beläuft sich hierbei im Mittel auf 500 Watt (vgl. Abbildung 12-3, Diagramm A). Im weiteren Testverlauf wird nur während den Beschleunigungsphasen elektrische Heizleistung benötigt. Der Zusammenhang zwischen Beschleunigungsphase und Heizleistungsbedarf wird am Ende des EUDC-Teils sehr deutlich, da zu diesem Zeitpunkt erhöhte NH_3 -Massenströme zur NO_x -Reduktion bereitgestellt werden müssen. Die gemittelte Heizleistung des gesamten Testzyklus beträgt 81 Watt. Die Kühlwassertemperatur liegt bereits ab Testbeginn bei 70°C und verharrt nach $t = 300$ s konstant bei 85°C . Dieser Einfluss ist der Grund für den geringen Heizleistungsbedarf des Systems.

Diagramm B zeigt den Verlauf des Behälterinnendrucks während des MVEG-Warmtests auf. Bereits bei Teststart ist ein Dosierdruck von 4 bar absolut im System vorhanden. Die nach Testbeginn zu verzeichnende Abnahme des Behälterinnendrucks ist auf die geringfügige Angleichung des Ist-Füllstandes auf den Soll-Füllstand zurückzuführen (siehe Diagramm C). Im gesamten Testzyklus ab dem Zeitpunkt $t = 40$ s ist der Verlauf des Soll-Füllstandes mit dem des Ist-Füllstandes deckungsgleich. Der Behälterdruck nimmt im weiteren Verlauf des Testzyklus den Wert von 4 – 4,7 bar ein. Auf Grund der hohen NH_3 -Entnahmemenge (siehe Diagramm B, TV_Dosierventil) ab dem Zeitpunkt $t = 1100$ s bricht der Dosierdruck kurzfristig auf 3,9 bar zusammen. Dieser Druckeinbruch ist jedoch nur für den Zeitraum von $\Delta t = 5$ s zu detektieren.

In Abbildung 12-4 werden die Temperaturverläufe des SCR- und Oxidationskatalysators, die NO_x -Emissionen sowie das Umsatzverhalten aufgezeigt.

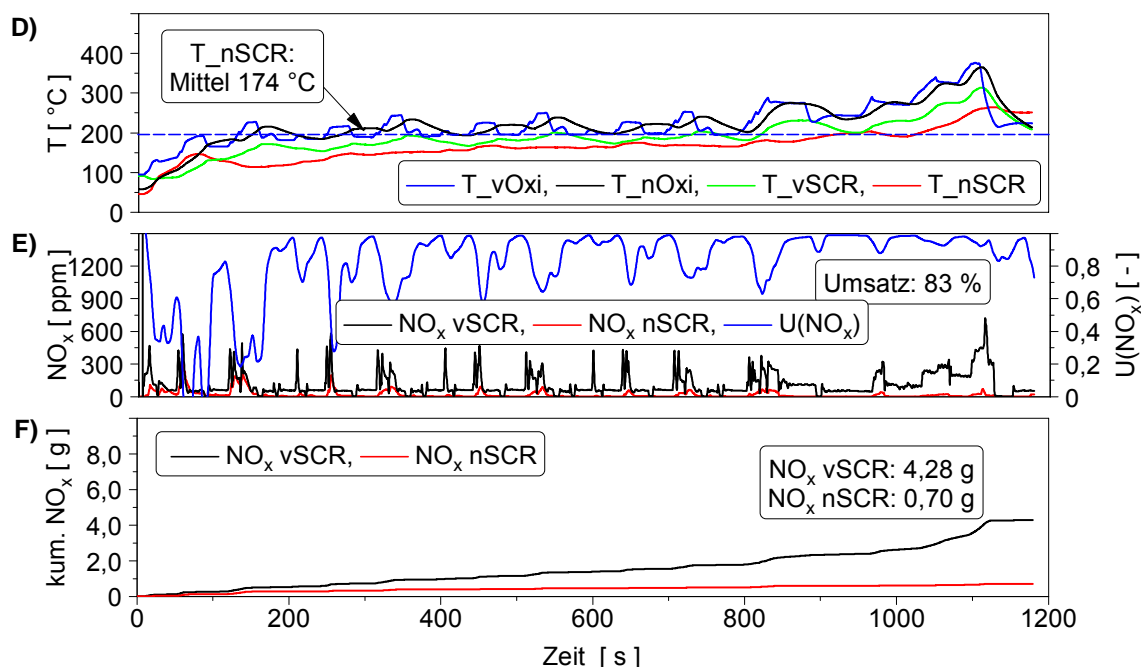


Abbildung 12-4: Temperaturen und NO_x -Emissionen beim MVEG-Warmtest

Diagramm D gibt die Temperaturverläufe des SCR- sowie des Oxidationskatalysators an verschiedenen Messstellen wieder. Da die Messstelle nach dem SCR-Katalysator die größte Trägheit aufweist, wird jene näher betrachtet. Bei Testbe-

ginn beträgt die Temperatur des SCR-Katalysators an dieser Messstelle 50 °C. Nach 70 Sekunden ist dieser Wert bereits auf 150 °C angestiegen, sinkt aber wegen der testbedingten nachfolgenden Leerlaufphase (siehe Anhang VII) wieder ab. Erst nach 250 s werden Temperaturen größer 150 °C im weiteren Testzyklus überschritten. Im EUDC-Teil steigen die Temperaturen nach SCR-Katalysator auf über 250 °C an. Die gemittelte Temperatur der Messstelle nach dem SCR-Katalysator liegt bei 174 °C, was sich positiv auf das Umsatzverhalten auswirkt.

Da durch das betriebsbereite System eine sofortige Reduktionsmitteldosierung erfolgt, ist bereits ab Testbeginn eine NO_x-Minderung zu erkennen. Insgesamt werden ausgehend von 4,28 g NO_x-Rohemissionen mehr als 3,58 g NO_x reduziert. Dies entspricht einem Umsatz von 83 %. In Diagramm F sind die kumulierten NO_x-Emissionen vor und nach dem SCR-Katalysator dargestellt.

12.1.3 FTP 75-Testzyklus

Die Rahmenbedingungen des nachfolgend betrachteten FTP 75-Testzyklus sind in Tabelle 12-2, Versuch Nr. 13 beschrieben.

Die spezifischen Sublimiererkerkngrößen werden unter diesen Versuchsbedingungen in Abbildung 12-5 aufgezeigt.

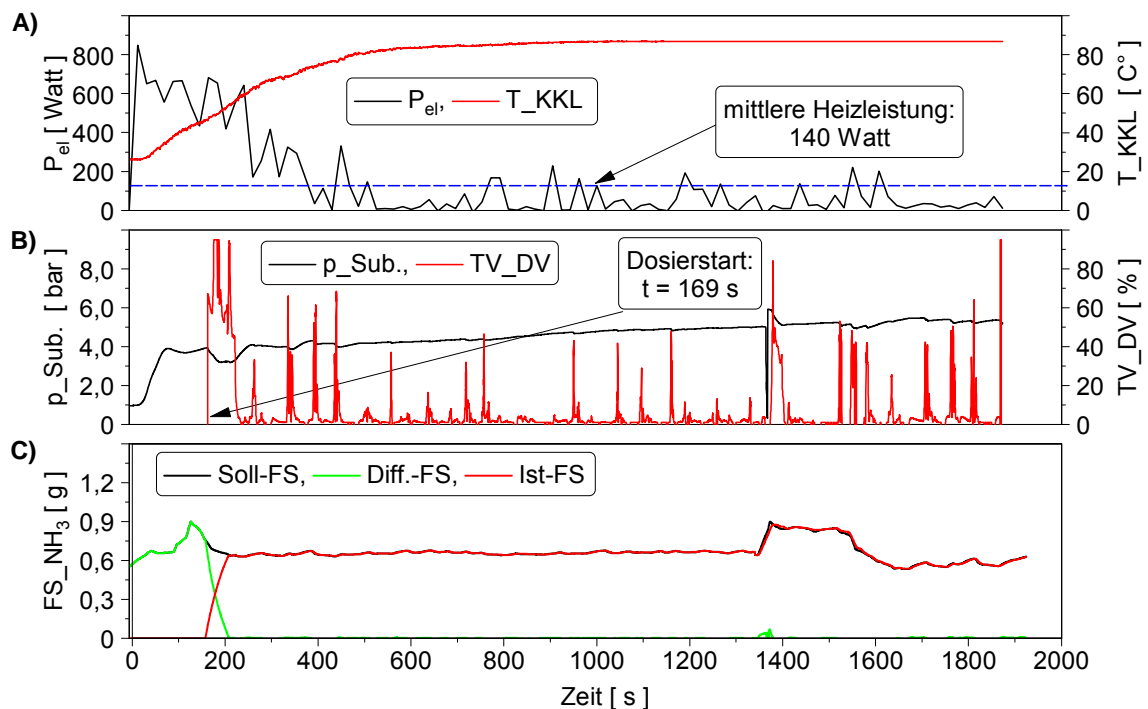


Abbildung 12-5: Sublimiererkerkngrößen beim FTP 75-Test

Diagramm A stellt den Verlauf des Bedarfs an elektrischer Heizleistung sowie das Temperaturprofil des Aufheizverhaltens des Motorkühlwassers dar. Die maximale elektrische Heizleistung wird im Zeitraum von 0 – 240 s nach Testbeginn benötigt. In der Zeitspanne von 0 – 169 s nach Testbeginn wird das Sublimierersystem in den betriebsbereiten Zustand überführt. Im Anschluss daran wird der Katalysator nach dem Füllstandsmodell mit Ammoniak angereichert. Hierzu ist es notwendig,

große Mengen an Ammoniumcarbamat zu sublimieren, um den benötigten Ammoniak in den Katalysator nach dem Füllstandsmodell einzulagern. Diese Ammoniak-Einlagerungsphase (siehe Diagramm C) findet im Zeitraum zwischen 170 und 240 s nach Testbeginn statt und ist der Grund für die erhöhte elektrische Heizleistung. Der Bedarf an elektrischer Heizleistung wird durch das sich erwärmende Kühlwasser verringert. Nach 230 s hat das Motorkühlwasser die zur Sublimation benötigte Temperatur von 60 °C und nach 500 s bereits die 80 °C-Marke überschritten. Im gesamten Testzyklus beläuft sich die gemittelte elektrische Heizleistung auf 140 Watt.

Diagramm B zeigt den Verlauf des Behälterinnendruckes sowie die Entnahmemenge an Ammoniak in Form des vorliegenden Dosierventil-Tastverhältnisses auf. Im Zeitraum von 170 bis 240 s nach Teststart werden größere Mengen an Ammoniak zur füllstandsabhängigen Einlagerung in den Katalysator benötigt. In Folge der hohen Gasentnahmemenge bricht in diesem Zeitraum der Druck kurzfristig unter 3,3 bar zusammen. Im weiteren Testverlauf werden keine weiteren Druckeinbrüche unter 4 bar festgestellt.

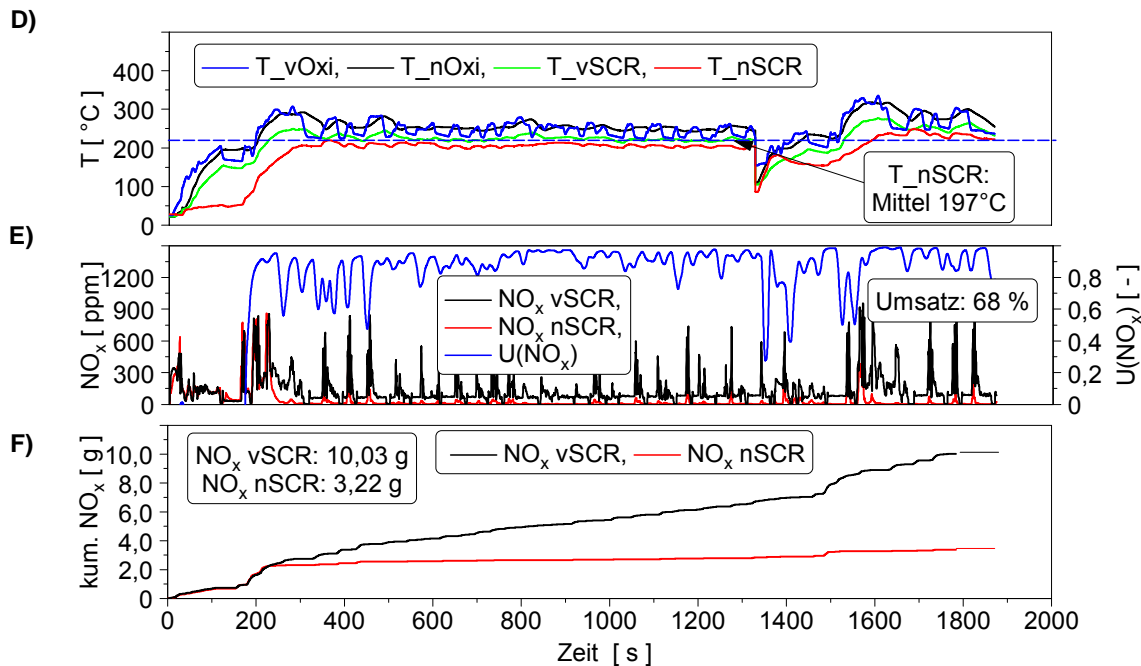


Abbildung 12-6: Temperaturen und NO_x-Emissionen beim FTP 75-Test

Die dynamische Fahrweise im FTP 75-Testzyklus bewirkt einen schnellen Anstieg der Katalysatortemperaturen. Im Vergleich zu den Oxidationstemperaturen ist jedoch der Temperaturverlauf der Messstelle nach dem SCR-Katalysator sehr träge ausgebildet. Die für den SCR-Katalysator notwendige umsatzrelevante Temperatur von 150 °C wird nach 220 s überschritten und verharrt bis Ende der Phase II bei annähernd konstanten 200 °C. Nach der testbedingten Pause von 600 s ist der SCR-Katalysator auf 100 °C abgekühlt. Diese Temperatur steigt jedoch innerhalb der ersten 30 s der Phase III sprunghaft auf 150°C an, verringert sich jedoch in Abhängigkeit der darauf folgenden Leerlaufphase im Fahrprofil. Ab dem Zeitpunkt $t = 1500$ s steigt die SCR-Katalysatortemperatur auf konstant 240 °C.

In Diagramm E werden die NO_x -Emissionen sowie das dazugehörige NO_x -Umsatzverhalten dargestellt. Ab dem Zeitpunkt des Dosierstarts zum Zeitpunkt $t = 169$ s werden gute NO_x -Umsätze verzeichnet, die durch die vorherrschende hohe Katalysatortemperatur begünstigt werden. In Diagramm F wird deutlich, dass der größte Teil der nicht konvertierten Emissionen aus dem Kaltstartbereich stammen. Zu diesem Zeitpunkt ist die Temperatur des Katalysators niedrig und das Sublimierersystem noch nicht betriebsbereit.

Insgesamt werden jedoch von den 10 g NO_x -Rohemissionen mehr als 6,7 g reduziert. Dies entspricht einem Gesamtumsatz von annähernd 68 %.

12.1.4 US 06-Testzyklus

Die Versuchsbedingungen des nachfolgend dokumentierten US 06-Testzyklus sind in Tabelle 12-1, Versuch Nr. 19 beschrieben.

Der US 06-Test wird im Anschluss an den FTP 75-Testzyklus nach einer ca. 20-minütigen Pause, bedingt durch die Messtechnik, durchgeführt. Während dieser Zeit wird das Ammoniumcarbamat-System auf Betriebstemperatur und Betriebsdruck gehalten, so dass direkt nach Testbeginn mit der Dosierung von NH_3 begonnen werden kann. Der SCR-Katalysator ist durch den zuvor durchgeführten FTP 75-Test mit NH_3 angereichert, was durch Anpassung an das Füllstandsmodell berücksichtigt wird.

Die fahrprofilspezifischen Sublimierererkenngrößen sind in Abbildung 12-7 dargestellt.

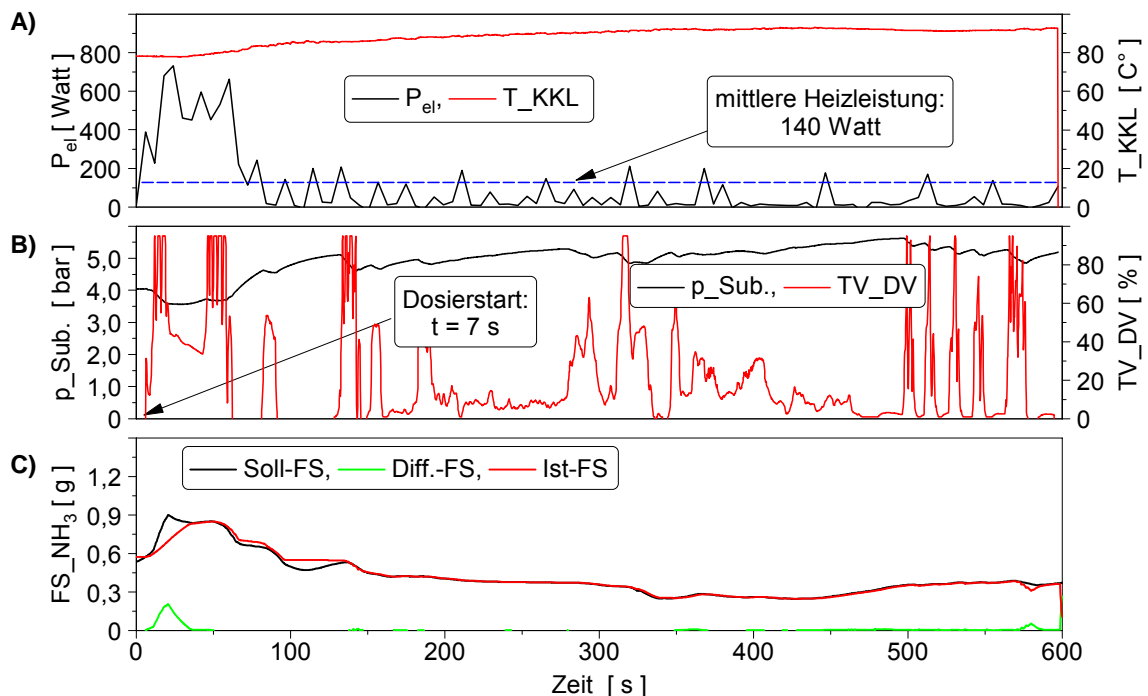


Abbildung 12-7: Sublimierererkenngrößen beim US 06-Test

Diagramm A gibt den elektrischen Heizleistungs- sowie Temperaturverlauf des Motorkühlwassers wieder. Die größte Heizleistung während des gesamten Testzyklus wird direkt nach Testbeginn für einen Zeitraum von 80 s benötigt. Im weite-

ren Verlauf reduziert sich die Heizleistung signifikant gegenüber der Startphase. Die gemittelte elektrische Heizleistung des Testzyklus beläuft sich auf 140 Watt. Das Motorkühlwasser besitzt bereits nach Testbeginn eine Temperatur von 80 °C. Nach 200 s steigt die Temperatur auf über 90 °C an. Die Begründung des erhöhten Temperaturniveaus des Motorkühlwassers findet sich im dynamischen Geschwindigkeitsprofil. Gerade bei den Beschleunigungsphasen werden größere Mengen an NH₃ angefordert, was an den deutlich höheren Tastverhältnissen des Dosierventils zu erkennen ist. Der Zusammenhang zwischen Gasentnahmemenge und Sublimieredruck wird in den ersten 80 s nach Testbeginn verdeutlicht (Diagramm B). In diesem Zeitraum sinkt wegen der großen Entnahmemenge der Druck im Sublimierer kurzfristig auf 3,5 bar ab, pendelt jedoch im weiteren Testverlauf stetig zwischen 4,5 und 5,5 bar. Den Verlauf des Ammoniakfüllstandes zeigt Diagramm C. In den ersten 80 s des Fahrprofils sowie zum Zeitpunkt $t = 560$ s ist es trotz der hohen zudosierten Ammoniakmenge nicht möglich, den geforderten Soll-Füllstand zu erreichen. Dies wird durch die eintretende Füllstands-differenz deutlich. Im Verlauf des gesamten restlichen Fahrprofils ist der Ist-Füllstand mit dem geforderten Soll-Füllstand deckungsgleich.

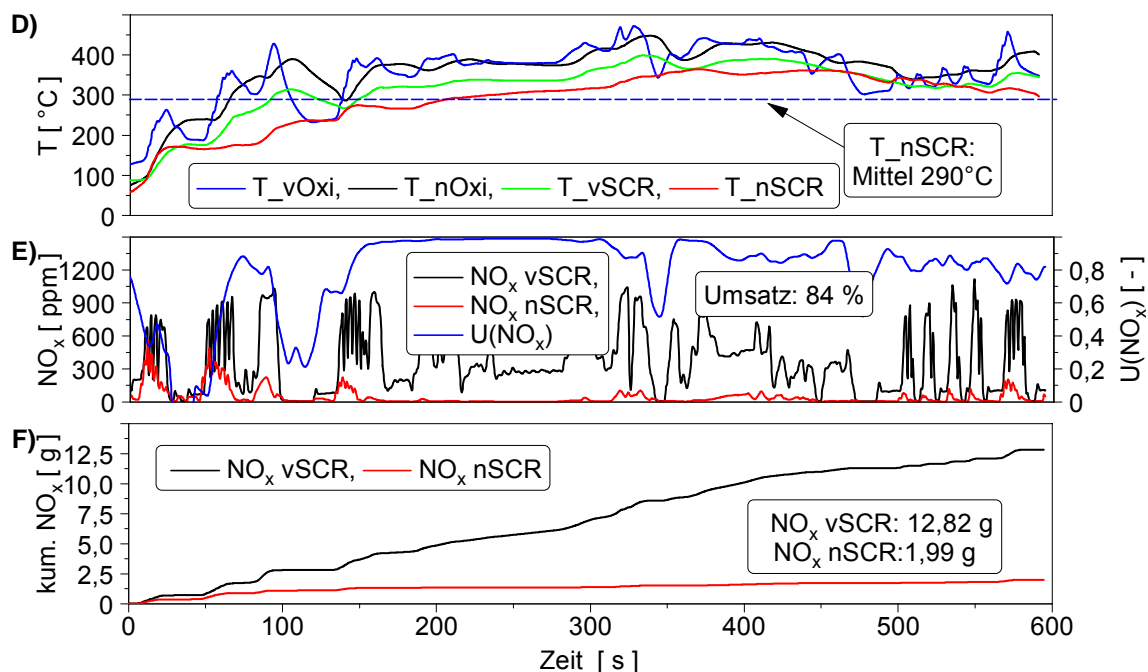


Abbildung 12-8: Temperaturen und NO_x-Emissionen beim US 06-Test

Abbildung 12-8 zeigt in Diagramm D die Temperaturverläufe an unterschiedlichen Messstellen der verwendeten Katalysatoren. Bereits bei Testbeginn liegen an allen Messstellen Temperaturen über 50 °C vor, die in Folge des hochdynamischen Testzyklus rasch steigen. Hierbei überschreitet die als trügste geltende Temperatur nach dem SCR-Katalysator bereits nach 20 s den Wert von 150 °C. Die Überschreitung dieser Temperaturgrenze ist für das Umsatzverhalten von entscheidender Bedeutung (siehe Abbildung 10-4). Die mittlere Temperatur an der Messstelle nach dem SCR-Katalysator beträgt 290 °C. In Diagramm E werden die tatsächlichen, während des gesamten Tests gemessenen NO_x-Emissionen vor und nach SCR-Katalysator, sowie das hieraus resultierende NO_x-Umsatzverhalten

dargestellt. Da die NH_3 -Dosierung bereits 7 s nach Testbeginn erfolgt, lassen sich gute Umsatzraten mit Ausnahme der Leerlaufphasen erzielen. Die vom Motor während des gesamten Fahrzeugzyklus emittierten $12,82 \text{ g NO}_x$ werden um mehr als 80 % reduziert. Dies entspricht einer NO_x -Minderungsmenge von $10,8 \text{ g}$.

12.2 Gesamtanalyse der Rollenergebnisse

Nachfolgend werden die aus den Rollentests gewonnenen Ergebnisse testspezifisch analysiert. Hierbei ist insbesondere der Zeitpunkt, ab dem das Dosiersystem betriebsbereit ist, die gemittelte elektrische Heizleistung, das NO_x -Umsatz-Verhalten sowie der NO_x -Beutelwert, der für die spätere Zertifizierungseinstufung relevant ist, von Interesse.

MVEG-Kalttest

Abbildung 12-9 gibt die Testergebnisse der MVEG-Kalttest-Versuchsreihe wieder.

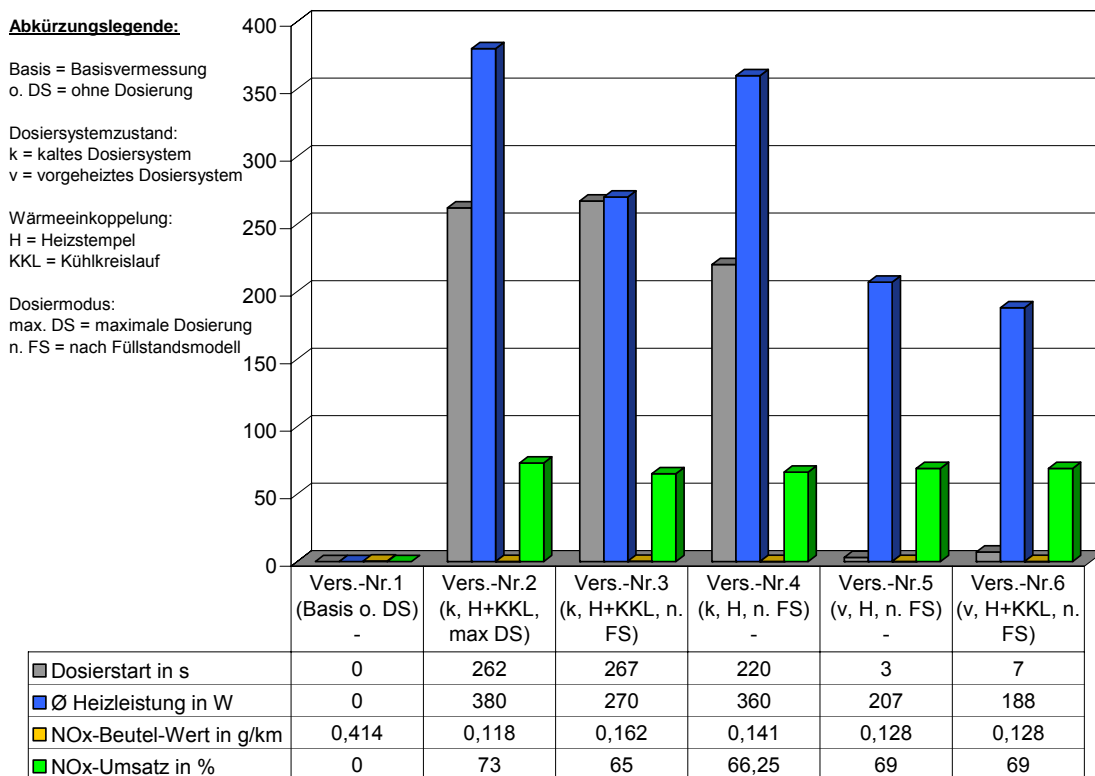


Abbildung 12-9: MVEG-Kalttests

Der mögliche Dosierstart des Sublimierersystems ist von der Art der Wärmeeinkoppelung in das Ammoniumcarbamatschüttgut abhängig. Die Dosierstarts sind, wie aus Abbildung 12-9 ersichtlich, bei gleichen Rahmenbedingungen (Versuch-Nr. 2 und 3) reproduzierbar. Bei dieser Testreihe wird jedoch deutlich, dass sich bei zusätzlicher Wärmeeinkoppelung mit Hilfe des Motorkühlkreislaufs der Dosierstart, ausgehend von einem kalten Dosiersystem (vergleiche Versuch Nr. 2, 3 mit Versuch Nr. 4), verzögert. Der Grund hierfür liegt darin, dass der Wärmeeintrag des Heizstempels auf das Schüttgut durch das noch kalte Motorkühlwasser bei Testbeginn aus dem Sublimierer teilweise abgeführt wird und somit dem System zur Sublimation des Ammoniumcarbamats entzogen wird.

Die größte gemittelte Heizleistung tritt bei Versuch Nr. 2 auf, da bei diesem Versuch konstant mit maximal möglicher Dosierrate gefahren wird. Um die geforderten hohen Ammoniakmassenströme zu gewährleisten, sind hohe Sublimationsraten und eine hohe elektrische Heizleistung notwendig. Beim Vergleich der Versuche 3 und 4 sowie dem Vergleich der Versuche 5 und 6 ist erkennbar, dass sich die Motorkühlwasserumspülung positiv auf den gemittelten Heizleistungsbedarf auswirkt. Die Heizleistungseinsparungen belaufen sich ausgehend von einem kalten Dosiersystem auf 90 W, bei einem vorgeheiztem System auf 20 W.

Der höchste NO_x-Umsatz von 73 % wird bei der maximalen Dosierrate, was einem Ammoniakmassenstrom von 68 g/h entspricht, erzielt (siehe Versuch Nr. 2). Bei der Dosierung nach dem Füllstandsmodell wird der größere Umsatz bei reiner Heizstempelwärmeinkoppelung realisiert. Diese Umsatzverbesserung ist auf den früheren Dosierstart zurückzuführen. Bei den Versuchen mit vorgewärmtem Dosiersystem (Vergleich Versuch Nr. 5 und 6) sind die Umsatzraten identisch.

MVEG-Warmtest

Abbildung 12-10 enthält die bei den MVEG-Warmtests gewonnenen Resultate.

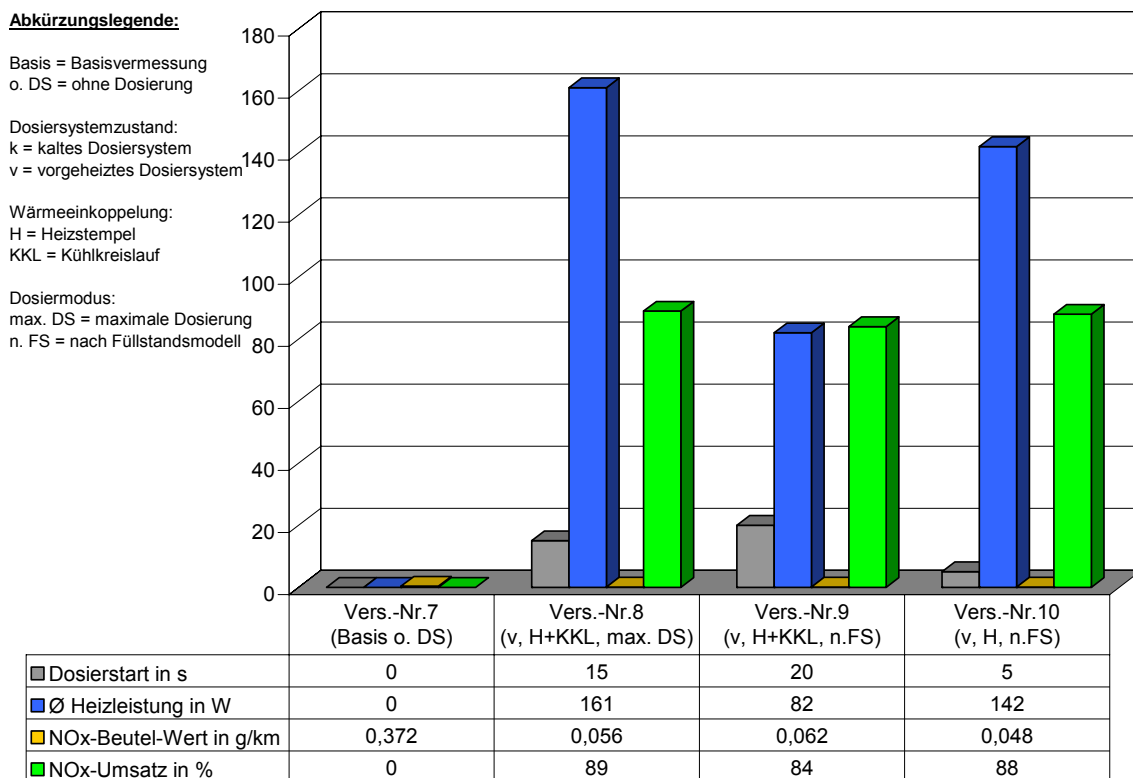


Abbildung 12-10: MVEG-Warmtests

Da der MVEG-Warmtest im unmittelbaren Anschluss an den MVEG-Kalttest durchgeführt wird, befindet sich das Dosiersystem bereits nach Testbeginn in betriebsbereitem Zustand, und es kann somit direkt mit der Reduktionsmitteldosierung begonnen werden. Die maximale über die Testlänge gemittelte Heizleistung von 161 W wird, wie auch beim MVEG-Kalttest, bei der maximalen Ammoniakmassenstromdosierung benötigt. Im Vergleich der mit der füllstandsabhängigen Dosierstrategie betriebenen Versuche 9 und 10, macht sich die Wärmeinkoppe-

lung des vorgewärmten Motorkühlwassers positiv bemerkbar. Durch die Kombination der Wärmeinkoppelung mittels Heizstempel und Kühlwasser wird die Heizleistung im Mittel um 60 W verringert. Das NO_x-Umsatzverhalten ist bei maximaler Dosierung sowie der Dosierung nach dem Füllstandsmodell nahezu gleich hoch. Umsatzraten größer 80 % sind unter den gegebenen Rahmenbedingungen (vorgewärmtes Sublimierersystem, hohes Katalysatortemperaturniveau) realisierbar.

FTP 75-Kalttest

In Abbildung 12-11 sind die Testergebnisse der FTP 75-Versuchsreihe dargestellt.

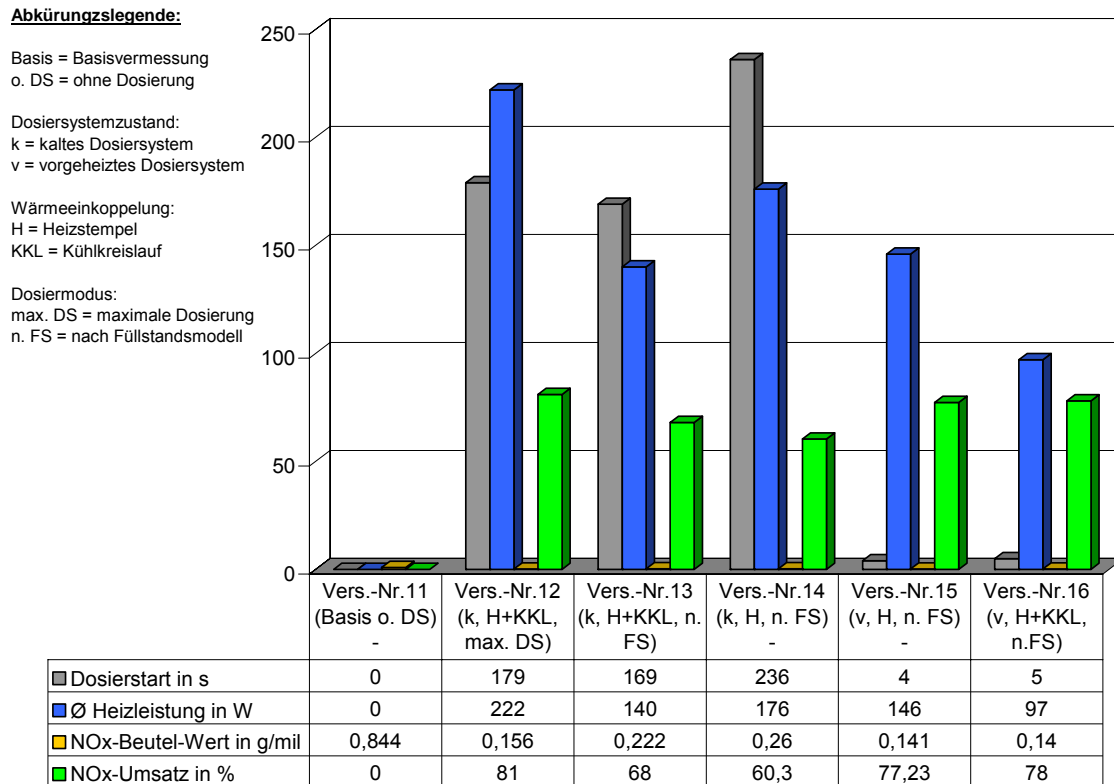


Abbildung 12-11: FTP 75-Tests

Bei der Analyse der Versuche 12 bis 14 wird deutlich, dass sich die Wärmeeinkoppelung mittels Motorkühlwasser und Heizstempel positiv auf die Anfahrzeit des sich vor Testbeginn im kalten Zustand befindenden Sublimierersystems auswirkt. Die Zeitspanne bis zur Freigabe des Dosierstarts verkürzt sich hierbei um mehr als 50 s (vergleiche Versuch-Nr. 12 – 14). Die Reduktionsmitteldosierung bei vorgeheiztem Sublimierersystem erfolgt 4 - 5 s nach Testbeginn.

Auch beim FTP 75-Testzyklus wird die größte Heizleistung bei der maximalen Dosierung benötigt. Sowohl beim kalten als auch beim vorgeheizten Sublimierersystem wirkt sich die kombinierte Wärmeeinkoppelung (Motorkühlwasserumspülung und Heizstempel) positiv auf den Gesamtheizleistungsbedarf aus. Eine Heizleistungsverringering von mindestens 35 W wird bei beiden möglichen Sublimierersystemzuständen (kalt, vorgeheizt) vor Testbeginn über den gesamten Testzyklus realisiert.

Der höchste NO_x-Umsatz von über 80 % tritt bei der maximalen Dosierung (Versuch-Nr.12) auf. Bei den Versuchen, bei denen die Dosierung nach dem Füllstandsmodell erfolgt, erreicht man mit vorgeheiztem System (Versuch-Nr.15 und 16) Umsatzraten größer 75 %. Muss das Sublimierersystem jedoch während des Tests in den betriebsfähigen Zustand überführt werden, verringert sich der Umsatz infolge des später einsetzenden Dosierstarts. Da das Temperaturniveau des Motorkühlwassers in diesem Testzyklus die Ammoniumcarbamatsublimation und damit die Zeitspanne des Dosierstarts verringert, wird bei Versuch 13 ein höherer NO_x-Umsatz als bei Versuch 14 erreicht. Der erzielte Umsatz beläuft sich auf 68 %.

US 06-Test

Die Ergebnisse der US 06-Test-Versuchsreihe sind in Abbildung 12-12 dargestellt.

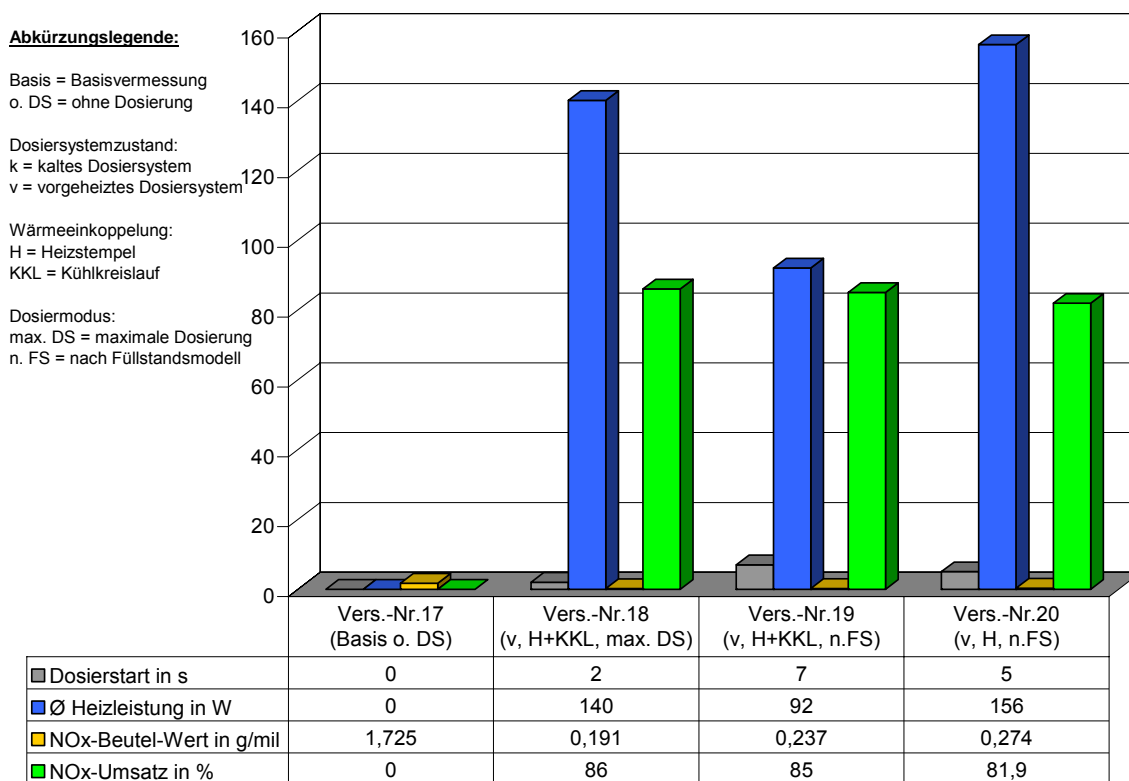


Abbildung 12-12: US 06-Tests

Der US 06-Test beginnt nach einer 20-minütigen Pause im Anschluss an den FTP 75-Testzyklus. Beruhend auf dieser Tatsache befindet sich das Sublimierersystem bereits ab Testbeginn in dosierfähigem Zustand.

Die maximal benötigte Heizleistung in Höhe von 156 W tritt bei Versuch 20 auf. Bei dieser Versuchsreihe wird nach dem Füllstandsmodell und allein über die Wärmeeinkoppelung des Heizstempels die geforderte Reduktionsmittelmenge bereitgestellt. Bei Versuchsreihe 18 und 19 erfolgt die Wärmeeinkoppelung sowohl über den Heizstempel als auch über das Motorkühlwasser. Sogar bei maximal geforderter Dosierrate (Versuch-Nr.18) ist eine geringere mittlere Heizleistung notwendig, um den Ammoniakmassenstrom zu realisieren. Hierbei kommt eindeutig der Einfluss der Wärmeeinkoppelung mittels Motorkühlwasser positiv zum Tragen.

Der erreichte NO_x -Umsatz ist bei maximaler Dosierung (Versuch Nr. 18) sowie der Dosierung nach dem Füllstandsmodell (Versuch Nr. 19) nahezu gleich hoch und beträgt etwa 85 %. Bei Versuch 20 wird der Nachteil der fehlenden Kühlwasserspülung deutlich, was sich im verringerten NO_x -Umsatz von 82 % bemerkbar macht.

12.3 Straßentests

Die durchgeführten Straßentests werden dazu verwendet, das System unter realen Bedingungen zu analysieren und zu applizieren. Beim Straßentest wird das Verhalten des Systems unter dem Einfluss einer dynamischen Umgebung und unter ständig wechselnden Bedingungen im Straßenverkehr betrachtet. Hierdurch wird einer rein auf einen Normierungszyklus ausgerichteten Systemauslegung vorgebeugt. Neben den zuvor genannten Aspekten dienen die Straßentests ebenfalls der Dauererprobung des Systems sowie der verwendeten Systemkomponenten.

Um einer einseitigen Betrachtung bei Analyse und Applikation vorzubeugen, muss das auf der Straße abzufahrende Fahrprofil möglichst vielseitig sein. Es sollte Stadt-, Überland- und auch Autobahnabschnitte enthalten.

In Abbildung 12-13 ist ein typischer Geschwindigkeits- und Streckenverlauf einer Versuchsfahrt aufgezeigt, die anschließend näher analysiert wird. Die Streckenlänge beträgt etwa 43 km und wird in der Plandarstellung gegen den Uhrzeigersinn gefahren. Der Test beginnt mit einer Überlandphase, worauf eine Autobahnphase, eine zweite Überlandphase und schließlich eine Stadtphase folgt.

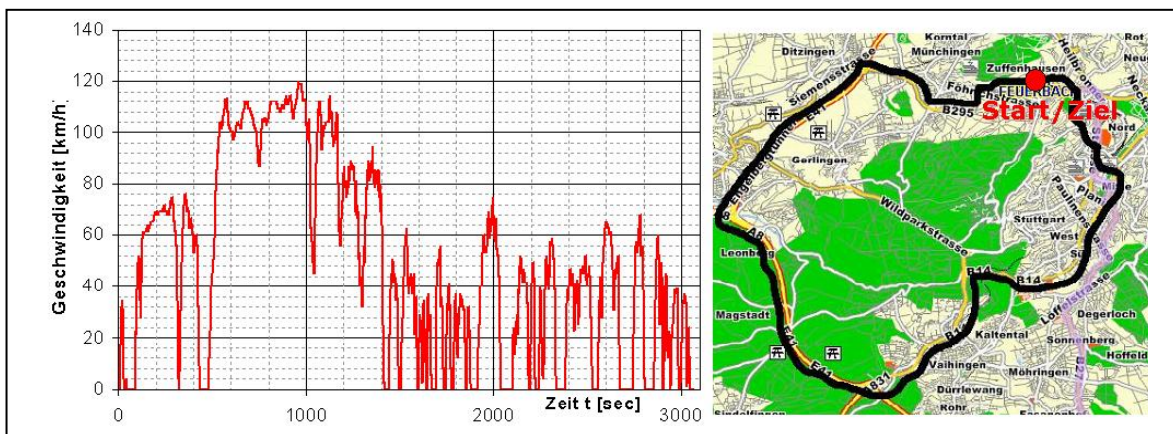


Abbildung 12-13: Streckenprofil der Straßentests

Analyse des Straßentests

Abbildung 12-14 zeigt die straßentestbedingten Sublimierererkenngrößen auf.

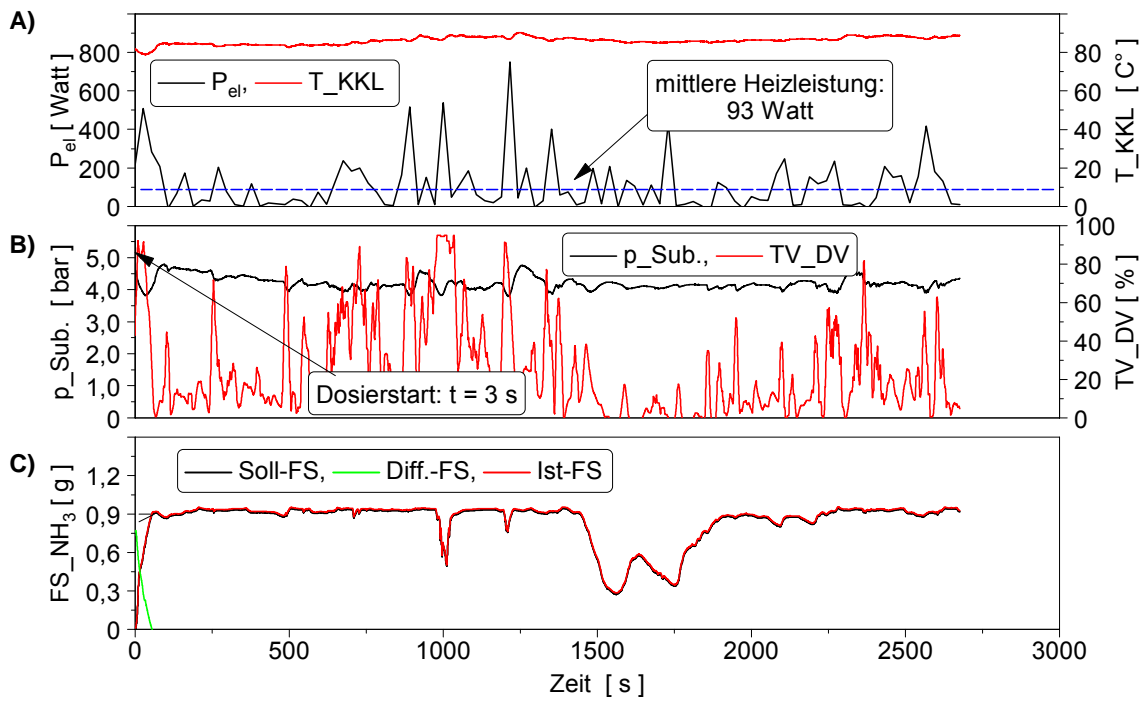


Abbildung 12-14: Sublimierererkenngrößen beim Straßentest

Diagramm A in Abbildung 12-14 zeigt den Verlauf der benötigten elektrischen Heizleistung sowie die sich einstellende Kühlwassertemperatur während der Testfahrt. Da die Versuchsfahrt mit betriebswarmem Motor und somit vorgeheiztem Kühlwasser begonnen wird, ist es nicht notwendig, den Sublimierer vom kalten Zustand in den betriebsfähigen Zustand zu überführen. Dies macht sich positiv am Bedarf an elektrischer Heizleistung bemerkbar. Die gemittelte Heizleistung zum Betrieb des Systems während der gesamten Testfahrt beträgt 93 Watt.

In Diagramm B ist der vorherrschende Sublimieredruck sowie das betriebspunktabhängige Dosierventil-Tastverhältnis dargestellt. Da das vorgewärmte Motor-kühlwasser den Sublimierer umspült, liegt bereits bei Testbeginn ein Druck von 4,3 bar im Sublimierer vor. Dieser Druck erfüllt bereits bei Testbeginn die Dosierventil-Tastverhältnis von 3,8 bar, die vom ASCET-Modell gefordert werden (siehe Kapitel 11.1). Da die Reduktionsmitteldosierung nach dem Füllstandsmodell erfolgt und der Katalysator bei Testbeginn keine Ammoniakvorlagerung besitzt, sinkt der Druck von 4,3 bar kurzfristig bis zum Erreichen des geforderten temperaturabhängigen NH_3 -Füllstandes im Katalysator (siehe Diagramm C). Nach einem Zeitraum von etwa 60 s ist die Ist-Füllstandslinie im anschließenden Testverlauf mit der Soll-Füllstandslinie deckungsgleich. Im weiteren Testverlauf pendelt der Sublimieredruck zwischen 3,9 und 4,9 bar. Der Einbruch der Soll- und Ist-Füllstandslinie bei $t = 1400$ s wird durch eine länger anhaltende Schubphase hervorgerufen. In diesem Zeitraum wird dem Motor kein Kraftstoff zugeführt, so dass

der Schubbetrieb die Katalysatortemperatur verringert und somit der temperaturabhängige Ammoniakfüllstand herabgesetzt wird.

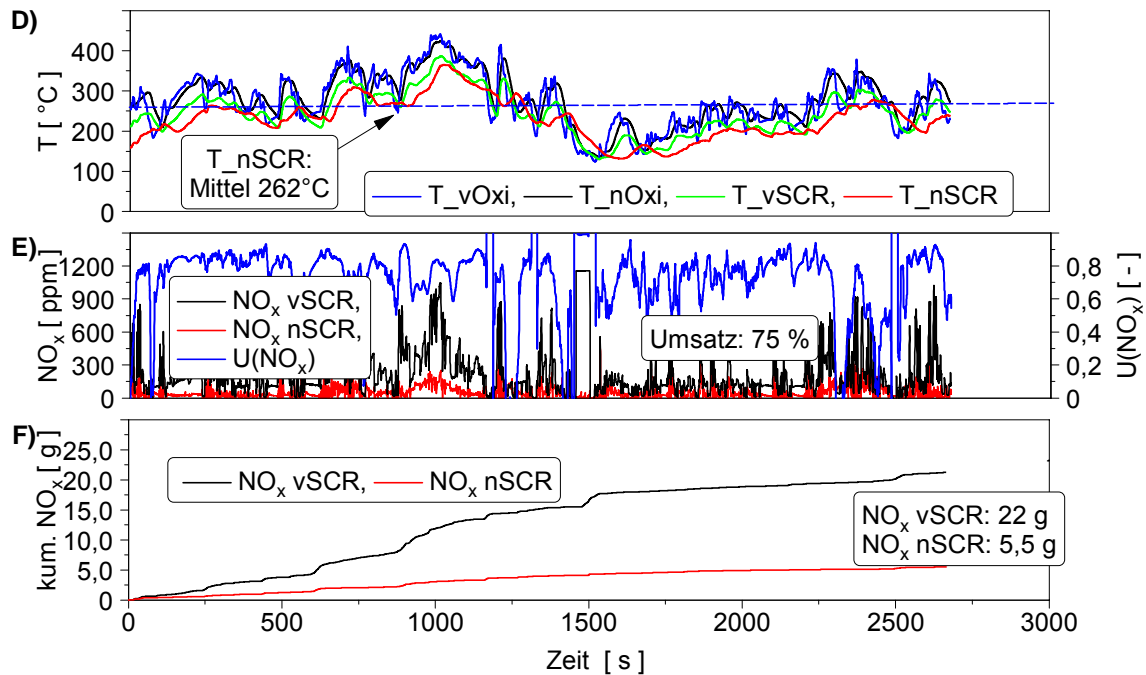


Abbildung 12-15: Temperaturen und NO_x -Emissionen beim Straßentest

Das Diagramm D in Abbildung 12-15 gibt die Temperaturverläufe an verschiedenen Messstellen des Oxidations- und SCR-Katalysators wieder. Die Temperatur gemessen vor dem Oxidationskatalysator reagiert motorlastabhängig sehr dynamisch, die Temperatur gemessen nach dem SCR-Katalysator sehr träge. Wie bereits beim Füllstandsdiagramm (Abbildung 12-14, Diagramm C) aufgezeigt, ist ab $t = 1400$ s eine längere Schubphase für den Zeitraum von 200 s und damit verbunden eine Katalysatorauskühlung zu erkennen. Trotz der Temperaturverringeringung auf ca. 150 °C liegt die nach dem SCR-Katalysator gemessene Temperatur im Mittel jedoch bei 262 °C.

In Diagramm E sind die NO_x -Emissionen vor und nach dem SCR-Katalysator sowie das daraus resultierende NO_x -Umsatzverhalten dargestellt. Da durch das betriebsbereite System eine sofortige Reduktionsmitteldosierung erfolgt, ist bereits ab Testbeginn eine NO_x -Minderung zu erkennen. Die kumulierten NO_x -Emissionen vor dem SCR-Katalysator betragen 22 g, nach dem SCR-Katalysator 5 g (siehe Abbildung F). Der Gesamtumsatz beträgt somit 75 %.

12.4 Kraftstoffmehrverbrauch

Durch die zusätzlich benötigte Heizleistung für den Betrieb des Systems im Fahrzeug ist mit erhöhten Kraftstoffverbräuchen zu rechnen.

Die gemessenen Kraftstoffmehrverbräuche sind in Abbildung 12-16 in Form von Mittelwerten zusammengefasst. Hierbei wird unterschieden zwischen der reinen elektrischen Beheizung des Systems sowie der Kombination, also der Wärmeeinkoppelung mittels Heizstempel und Motorkühlwasser.

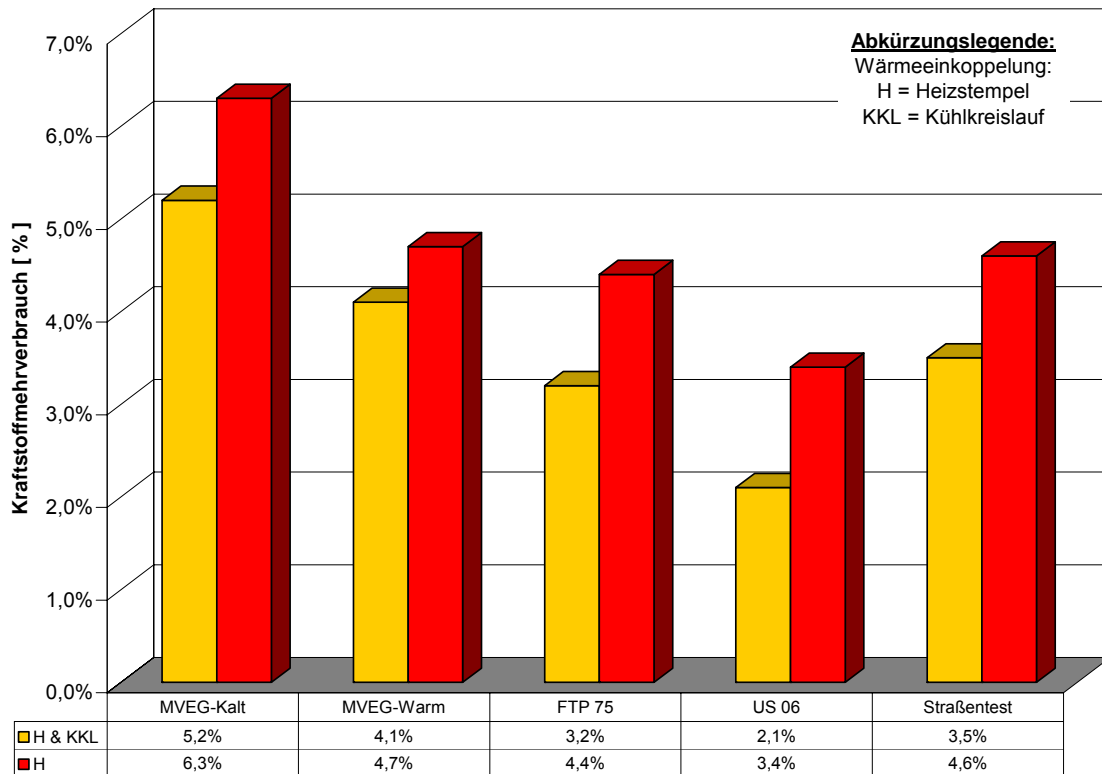


Abbildung 12-16: Zusammenhang Kraftstoffmehrerbrauch - Wärmeeinkoppelung

Abbildung 12-16 verdeutlicht, dass sich die Kühlwasserumspülung des Sublimierers bei den Testzyklen wie auch bei realen Straßentests positiv bemerkbar macht. Die Kühlwasserumspülung bewirkt einen Verbrauchsvorteil von 0,6 – 1,3 %. Trotz Kühlwasserumspülung ist jedoch ein Kraftstoffmehrerbrauch von nahezu 3,6 % im Mittel der betrachteten Testzyklen zu verzeichnen.

12.5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Mit dem Ammoniumcarbamat-System werden sehr gute NO_x -Umsätze erreicht, die vor allem beim Betrieb mit einem über den gesamten Testzyklus sowie den Straßentests vorhandenen NH_3 -Füllstand sehr nah an das durch den Katalysatorwirkungsgrad begrenzte Maximum herankommt.

Insbesondere bei den Warmtests (MVEG-Warmtest, US 06-Test) ist das Umsatzverhalten mit dem der maximalen Dosierung vergleichbar (siehe Kapitel 12.2). Dies hängt mit dem bereits betriebsbereiten System-Zustand sowie der benötigten hohen konvertierungsfördernden Katalysatortemperatur zusammen. Diese Bedingungen herrschen bei den Kalttests nicht vor, was sich auch im schlechteren Umsatzverhalten verdeutlicht.

Beim US 06-Test und MVEG-Warmtest lassen sich bei allen Versuchskombinationen Konvertierungsraten höher als 80 % bewerkstelligen. Bei den Kalttests hingegen erzielt man die maximalen Reduktionsraten mit vorgeheiztem, also direkt nach Teststart dosierfähigem System. Unter Vernachlässigung des Aspektes der hierzu zur Verfügung zu stellenden Heizleistung erzielt man mit sowie auch ohne Kühlwasserumspülung vergleichbare Ergebnisse. Beim MVEG-Kalttest belaufen

sich diese auf etwa 69 %, beim FTP 75-Test auf etwa 78 %. Unter realitätsnahen Bedingungen, also einem nicht vorgeheizten System, werden Umsätze von ca. 65 % realisiert.

Des Weiteren wird deutlich, dass insbesondere bei den Kalttests das Fahrprofil eine signifikante Rolle bezüglich der Wärmeeinkoppelung und der damit unterstützenden Wirkung des Druckaufbaus und somit der Dosierfreigabe ausübt. Es wird bestätigt, dass beim MVEG-Kalttest ohne Kühlwasserumspülung die Dosierfreigabe beschleunigt wird, sich die des FTP 75-Tests jedoch verlängert. Bei den Warmtests sind Umsatzrückgänge von 4 % ohne Kühlwasserumspülung zu verzeichnen. Prinzipiell wird jedoch bei jedem der erwähnten Versuche bestätigt, dass ohne Kühlwasserumspülung die elektrische Heizleistung signifikant steigt.

Durch die zusätzlich benötigte Heizleistung für den Betrieb des Systems sind erhöhte Kraftstoffverbräuche in Kauf zu nehmen. Im Mittel beläuft sich der Kraftstoffmeherverbrauch bei Betrieb des Systems mit Kühlwasserumspülung auf 3,6 %. Anders sieht es bei den Versuchsreihen ohne Kühlwasserumspülung aus. Bei diesen Versuchen muss im Mittel mit einem Kraftstoffmeherverbrauch von bis zu 4,7 % gerechnet werden.

Abschließend muss nochmals darauf hingewiesen werden, dass bei keinem der erwähnten Versuche der Katalysator vor Testbeginn mit NH_3 angereichert war, um hierdurch Umsatzverbesserungen zu erzielen.

13 Ausblick

Aus den durchgeführten Labor- und Fahrzeugversuchen mit der FGSS-Sublimiererapparatur konnten wichtige Erkenntnisse gewonnen sowie Stärken und Schwächen herausgefunden werden. Diese Erkenntnisse werden verwendet, um die Anforderungen an ein Folgesublimierersystem in Form des nachfolgenden Lastenheftes zu definieren. Hierbei steht insbesondere die Abdeckung der geforderten Inspektionsintervalle in Verbindung der benötigten Reduktionsmittelbevorratung sowie die Optimierung des Wärmehaushalts im Vordergrund.

Lastenheft:

Anforderungen an den Ammoniumcarbammat-Vorratsraum:

- Für die Realisierung einer Reichweite von ca. 25000 km hat der Ammoniumcarbammat-Sublimierer ein Bevorratungsvolumen von ca. 6 Litern vorzuweisen. (Verbrauch von Ammoniumcarbammat pro km: 0,15 – 0,2 g, Schüttdichte von Ammoniumcarbammat: 750 kg/m³)
- Das schlechte Verhältnis von Ammoniumcarbammat-Vorratsvolumen zu Gesamtvolumen des Systems der FGSS-Apparatur ist deutlich zu verbessern. Ein möglichst kompaktes System ist anzustreben.

Anforderungen an die Heiz- und Dosiereinrichtung:

- Aus Sicherheitsgründen ist unbedingt ein Überdruckventil in das System einzubauen.
- Die bewährten Funktionselemente des FGSS-Systems sollen zum Einsatz kommen.
- Ein kompaktes Funktionsmodul ist anzustreben, in das sämtliche Funktionselemente wie Glühstiftkerzen, Dosierventil, Überdruckventil, Thermoelement und Drucksensor integriert sind und an das Vorratsräume für Ammoniumcarbammat unterschiedlichster Form angeflanscht werden können.
- Bei der Gestaltung der Dosiereinrichtung ist die Resublimationsproblematik mit sehr hoher Priorität zu berücksichtigen.

Anforderungen, die sich aus thermodynamischer Sicht ergeben:

- Die Sublimationstemperatur von Ammoniumcarbammat beträgt ungefähr 60 °C und ist bei der Konstruktion, der thermischen Auslegung und der Werkstoffwahl zu berücksichtigen.
 - Die Sublimation hat so zu erfolgen, dass sich ein Systemdruck von ca. 4 bar einstellt, was ungefähr dem Dampfdruck von Ammoniumcarbammat bei 85 °C entspricht.
 - Um den NO_x-Anteil im Abgas möglichst vollständig zu reduzieren, sind maximal bis zu 150 g Ammoniumcarbammat pro Stunde (siehe Anhang IV) zu sublimieren.
 - Verkrustungen und Verstopfungen durch rücksublimiertes Ammoniumcarbammat sind durch die Beachtung des Prinzips der Thermophorese und durch konstruk-
-

tive Maßnahmen zu vermeiden. Hierzu ist im System ein sogenannter kalter Punkt zu definieren, an dem resublimiertes Ammoniumcarbamat durch Beheizung wieder verdampft werden kann.

- Der Energieverbrauch für den Betrieb des Systems sollte möglichst gering sein, um den Kraftstoffverbrauch gering zu halten. Hierbei ist insbesondere auf eine optimale Ausnutzung der Wärmeeinkoppelung mittels Motorkühlwassers Wert zu legen. Der Wärmeübergang vom Kühlwasser zum Ammoniumcarbamat ist zu optimieren.
- Eventuell kann die Abgaswärme für den Sublimationsprozess genutzt werden (direkt oder indirekt über einen Wärmetauscher im Abgasstrang, der über ein flüssiges Medium die Wärme zum Sublimationsprozess führt).

Anforderungen bezüglich des Einbaus ins Fahrzeug bzw. der Wartung:

- Die in aktuellen serienmäßigen Personenkraftwagen für den möglichen Einbau des Ammoniumcarbamat-Sublimierers zur Verfügung stehenden Bauräume sind zu analysieren und bei der Entwicklung zu berücksichtigen. Weiter muss berücksichtigt werden, dass der Abstand vom Sublimierer zur Eintrittsstelle des Ammoniaks in den Abgasstrom kurz gehalten werden sollte, da wegen der Resublimationsproblematik eine Schlauchheizung nötig ist.
- Nach Möglichkeit soll ein kompaktes, modulares System realisiert werden, das von den Automobilherstellern an das jeweilige zu bestückende Fahrzeug adaptiert werden kann.
- Eine einfache Wartung und Wiederbefüllung des Systems ist vorzusehen.
- Bei Verwendung von Kühlwasser als Wärmequelle für den Sublimationsprozess sollte eine Thermostatregelung realisiert werden, die verhindert, dass dem Sublimierer bei kaltem Motor Wärme entzogen wird.

Sonstige Anforderungen:

- Ein möglichst einfacher Aufbau und eine preiswerte Realisierung des Gesamtsystems ist anzustreben.
- Wichtige Funktionselemente, insbesondere kupferhaltige Verbindungen, sind von Ammoniak fernzuhalten.

Beruhend auf diesen Anforderungen entstanden mehrere denkbare Lösungsmöglichkeiten, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen wird. Die wohl aussichtsreichste Lösung wird in Abbildung 13-1 aufgezeigt.

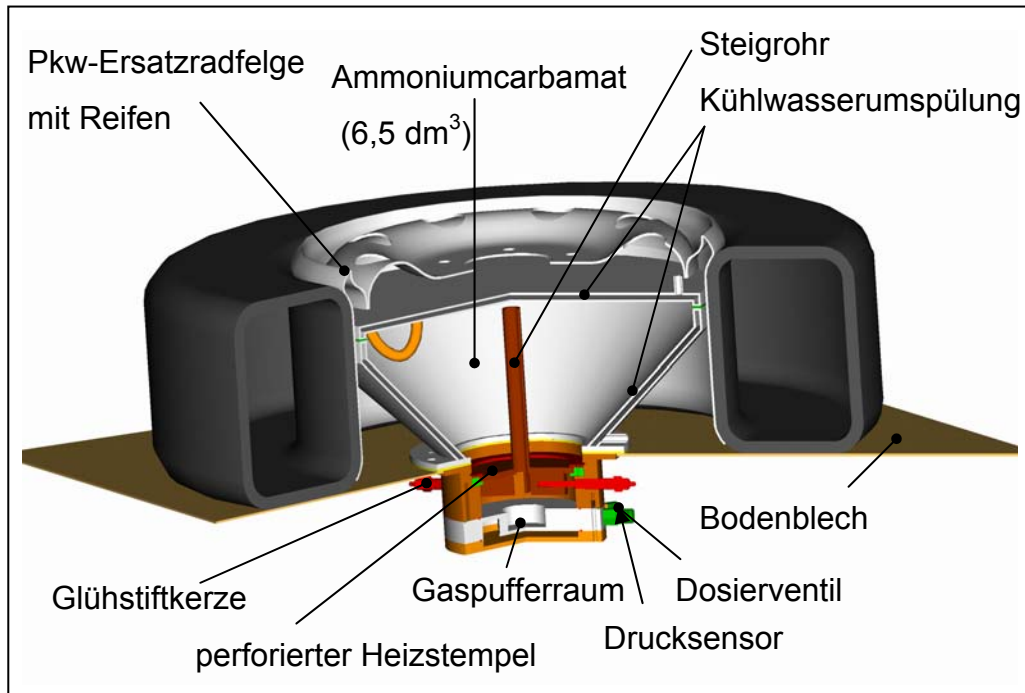


Abbildung 13-1: Folgesublimierersystem

Der in der Abbildung 13-1 dargestellte Lösungsansatz funktioniert ohne eine aktive Förderung von Ammoniumcarbammat. Allein die Gewichtskraft des Schüttgutes und der trichterförmige Aufbau des Vorratsbehälters sollen für einen ausreichenden Vorschub des Ammoniumcarbammats zum Heizelement sorgen. Der Trichter und der dazugehörige Deckel sind zweischalig aufgebaut und können in den Motor-kühlwasserkreislauf integriert werden. Am engen Teil des Trichters ist das Heizelement und die Dosiereinrichtung angeflanscht. Das Heizelement ist als perforierter Stempel gestaltet, in dessen Zentrum ein Steigrohr montiert ist. An der Unterseite des Stempels sind prismatische Erweiterungen angebracht, in denen die Spitzen der für die Beheizung benötigten Glühstiftkerzen Aufnahme finden. Sämtliche Dosierelemente (Dosierventil, Drucksensor, Überdruckventil) sind radial begrenzt auf einem möglichst kleinen Umfanganteil angeordnet und werden durch eine temperaturgeregelte Glühstiftkerze verkrustungs- und verstopfungsfrei gehalten. Das gesamte Heiz- und Dosiermodul ist als Topf aufgebaut. Durch seinen teilweise doppelwandigen Aufbau kann er dazu beitragen, dass die Wärme des Kühlwassers effizient in das System eingekoppelt wird.

Die geometrischen Verhältnisse des Lösungsansatzes werden so gewählt, dass ein Einbau des Systems in die Reserveradfelgenmulde möglich ist. Des Weiteren ist aber auch eine Integration im Motorraum denkbar, da der Trichterbaureaum von der Form und den Maßen her an die dortigen Gegebenheiten angepasst und das Heiz- und Dosiermodul als standardisiertes Produkt angeflanscht werden kann.

Um sogenannte „Brückenbildungen“ im Vorratsraum des Ammoniumcarbammats zu vermeiden, ist bei der Gestaltung des Trichters, neben der durch das Dosiermodul definierten Form und Größe der Auslassöffnung, auch auf einen möglichst großen Bodenwinkel zu achten. Zur „Brückenbildung“ kommt es aufgrund des Phänomens, dass sich Schüttgüter, in sich verengenden Behältern mit sich selbst ver-

klemmen. Der maßgebliche Bodenwinkel ist definiert als Winkel zwischen Grundfläche und der Trichtermantelfläche. Er sollte mindestens 45° betragen oder besser deutlich größer sein. Das negative Merkmal einer nicht vorhandenen, aktiven Vorschubeinrichtung für das Ammoniumcarbamat kann somit durch die Realisierung eines Systems mit möglichst großem Bodenwinkel kompensiert werden.

Positive Aspekte dieser Lösungsmöglichkeit sind somit die anpassbare Behältergestalt, die Möglichkeit, ein kompaktes Heiz- und Dosiermodul zu realisieren und die räumliche Konzentration der Dosierelemente in einem massiven Bauteilvolumenelement. Dieses dient als Wärmespeicher und führt zu einer späten Abkühlung. Nach dem Prinzip der Thermophorese können mit einer solchen Gestaltung Ablagerungen und Verkrustungen durch resublimiertes Ammoniumcarbamat an den Dosierelementen vermieden werden.

14 Zusammenfassung

Die Erfüllung zukünftiger länderspezifischer Emissionsgrenzwerte rein mittels motorischer Maßnahmen zu realisieren, stößt an die Grenze der Machbarkeit. Aus diesem Grunde bedarf es der Entwicklung neuartiger Abgasnachbehandlungssysteme. Im Falle der dieselmotorbetriebenen Kraftfahrzeuge stellt das SCR-Verfahren eine vielversprechende Technologie dar. Mit dieser katalytischen Abgasnachbehandlungsmethode werden sowohl die Stickoxid- als auch in geringem Maße die Partikelemissionen gemindert. Die Umwandlung der Stickoxide erfolgt durch Zugabe von Ammoniak als Reduktionsmittel, das an einem entsprechenden Katalysator die Stickoxide in Stickstoff und Wasser umwandelt. Hauptnachteil dieser SCR-Technologie ist jedoch das Mitführen eines zusätzlichen Betriebsstoffes, der für die selektive Reduktion der Stickoxide als Reduktionsmittel benötigt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedenste potenzielle Reduktionsmittel aufgrund von Literaturstudien wie auch durch unter Praxisbedingungen gewonnenen Erkenntnisse analysiert und bewertet. Hierbei standen insbesondere die Feststoffreduktionsmittel im Vordergrund, da diese chemischen Verbindungen im Vergleich zur derzeit als Referenz geltenden 32,5%igen Harnstoffwasserlösung eine viel höhere massen- wie auch volumenbezogene NH_3 -Speicherdichte aufweisen (siehe Kapitel 3.1.1). Dieser Punkt ist im Hinblick auf einen späteren Fahrzeugeinsatz und der damit gleichzeitig auferlegten Prämisse der Inspektionsintervallabdeckung von großer Bedeutung. Unter Verwendung dieser sowie der in Kapitel 7 aufgelisteten und geforderten Eigenschaften an das optimale Reduktionsmittel, wurde Ammoniumcarbamat als eine aussichtsreiche Alternative favorisiert.

Hierauf gestützt wurde mit der Entwicklung einer speziell für das Reduktionsmittel Ammoniumcarbamat zugeschnittenen Dosierapparatur begonnen. Kernidee dieser Apparatur ist die direkte Sublimation des Ammoniumcarbamat an einer beheizten Stempelfläche. Damit sich keine Wärmebrücke zwischen Heizfläche und Ammoniumcarbamat schüttgut ausbildet, wird der Stempel mit Bohrungen versehen, wodurch das Gasgemisch, bestehend aus NH_3 und CO_2 in einen definierten Gasraum abgeleitet wird. Des Weiteren wird der Kontakt zur Heizfläche durch einen Vorschubmechanismus gewährleistet. Es wurde zusätzlich untersucht, welchen Einfluss die Anpresskraft des Vorschubmechanismus sowie die Heizflächentemperatur auf die Abdampfrate des Ammoniumcarbamat ausübt. Da das System unter dem Aspekt einer kritischen Drossel dimensioniert wird, können reproduzierbare Reduktionsmittelmassenströme aus dem System entnommen werden. Das Problem der Resublimierung des Ammoniumcarbamat an kalten Stellen wird umgangen, indem das System nach dem Prinzip der Thermophorese rechnerisch ausgelegt wird. Hierdurch wird genau definiert, welche Systembauteile nach Abschalten des Systems als erstes auskühlen. Die kälteste Stelle ist somit die Stelle, an der die Ablagerungen gezielt entstehen und durch dort existierende Heizvorrichtungen beseitigt werden können. Nachdem diese Problematik zufrieden stellend im Laborbetrieb gelöst war, wurde mit der Integration des Sublimierers in den Versuchswagen begonnen. Hierzu war es notwendig, die Ansteuerung und Rege-

lung des Sublimierers mittels eines Programms, welches mit der Steuergeräte-software ASCET-SD programmiert wurde, zu erstellen.

Nach erfolgreicher Inbetriebnahme des Sublimierers im Fahrzeug, wurden während der Testzyklen sowie der Straßenerprobung folgende wichtige Ergebnisse gewonnen:

- Das System besitzt eine ausreichende Dosierdynamik.
 - Die Abdeckung großer Ammoniumcarbamatabdampftraten mit Hilfe des "Stempel-Sublimierers" ist machbar.
 - Die Dimensionierung und Auslegung des Gaspufferraums sorgt dafür, dass bei allen Betriebszuständen genügend gasförmiges Reduktionsmittel zur Verfügung steht.
 - Durch das Prinzip der kritischen Drossel werden definierte und reproduzierbare Dosiermassenströme gewährleistet.
 - Das Druckaufbauverhalten und die damit verbundene Freigabe des Erreichens des Soll-Druckes ist von den entsprechenden Testzyklen abhängig. Der Wärmeeintrag des Kühlwassers zur Sublimation spielt in Verbindung mit der im Zyklus geforderten Last und damit verbundenen sich einstellenden Kühlwassertemperatur eine mit entscheidende Rolle.
 - Die Gasdirektdosierung hat gegenüber der Flüssigreduktionsmitteldosierung folgende Vorteile:
 - geringere Homogenisierungsprobleme des Reduktionsmittels
 - Reduktionsmitteldosierung bei geringeren Katalysatortemperaturen möglich
 - sehr gute chemische Reaktivität, kleinere Katalystorvolumina denkbar
 - keine Gefrierproblematik
 - Die elektrische Heizleistung beläuft sich im Straßenbetrieb sowie bei den Testzyklen mit Kühlwasserwärmeeinkoppelung im Mittel auf 100 Watt.
 - Durch die zusätzliche Wärmeeinkoppelung des Motorkühlwassers im Ringspalt des Sublimierers lassen sich im durchschnittlich 35 Watt elektrische Heizleistung während des Fahrbetriebs einsparen.
 - Bei den Kalttests wird über einen Zeitraum von 0 - 200 s beim FTP 75-Test und über einen Zeitraum von 0 - 400 s beim MVEG-Testzyklus eine Zusatzheizleistung von über 600 Watt benötigt.
 - Bei den Zertifizierungstests belaufen sich die Umsatzraten bei den Warmtests auf > 80 %, bei den Kalttests > 65 %. Die Ergebnisse wurden ohne NH₃-Vorlagerung des SCR-Katalysators erzielt und sind reproduzierbar. Das Potenzial zur Einhaltung zukünftiger Emissionsgrenzwerte wird hierdurch bestätigt und ist mit etablierten SCR-Systemen vergleichbar.
 - Im realen Straßenbetrieb lassen sich NO_x-Umsatzraten von > 75 % erzielen.
-

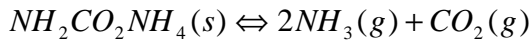
- Mit dem Sublimierersystem in einem Versuchsfahrzeug wurde ohne Ausfall der verbauten Komponenten eine Erprobungsdistanz von 9000 km zurückgelegt.
- Der Kraftstoffmehrerverbrauch beläuft sich im Mittel auf 3,6 %. Dieser Mehrverbrauch ist durch die zusätzliche elektrische Heizleistung begründet und stark optimierungsbedürftig. Eine Verringerung des Kraftstoffverbrauchs kann nur durch Optimierungsmassnahmen in Verbindung der Wärmeeinkoppelung der alternativ zur Verfügung stehender Wärmequellen (Motorkühlwasser, Strahlungswärme des Motors etc.) auf das Ammoniumcarbammat erfolgen.
- Die Problematik hinsichtlich der Resublimationsgefahr an kalten und engen Stellen ist als kritisch anzusehen.
- Die Systemgröße des Sublimierers deckt derzeit die geforderten Inspektionsintervalle der Fahrzeughersteller nicht ab (siehe Kapitel 13).
- Durch die Funktionsweise und den Aufbau des Systems sind die Gestaltungsmöglichkeiten weiterer, auf dieser Basis beruhender Sublimiererkonzepte, beschränkt.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die Darstellung der Funktion eines auf Ammoniumcarbammat beruhenden Feststoff-SCR-Systems gelungen ist. Das Hauptproblem des Wärmeeintrags und der damit verbundenen hohen Sublimationsraten von Ammoniumcarbammat ist durch die Verwendung des Stempelprinzips gelöst. Die grundsätzliche Eignung von Ammoniumcarbammat als Reduktionsmittel für SCR-Anwendungen im Pkw- und Light-Duty-Bereich wurde bestätigt.

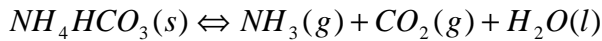
Anhang

I Zersetzungsmechanismen der Reduktionsmittel

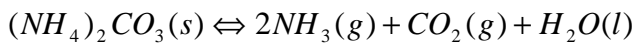
Ammoniumcarbamat $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$



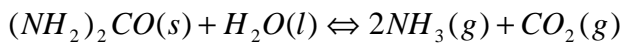
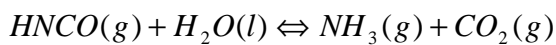
Ammoniumhydrogencarbonat NH_4HCO_3



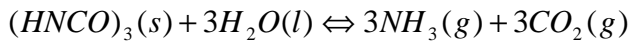
Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



Harnstoff $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$



Cyanursäure $(\text{HNCO})_3$



II Glühstiftkerzenaufheizverhalten

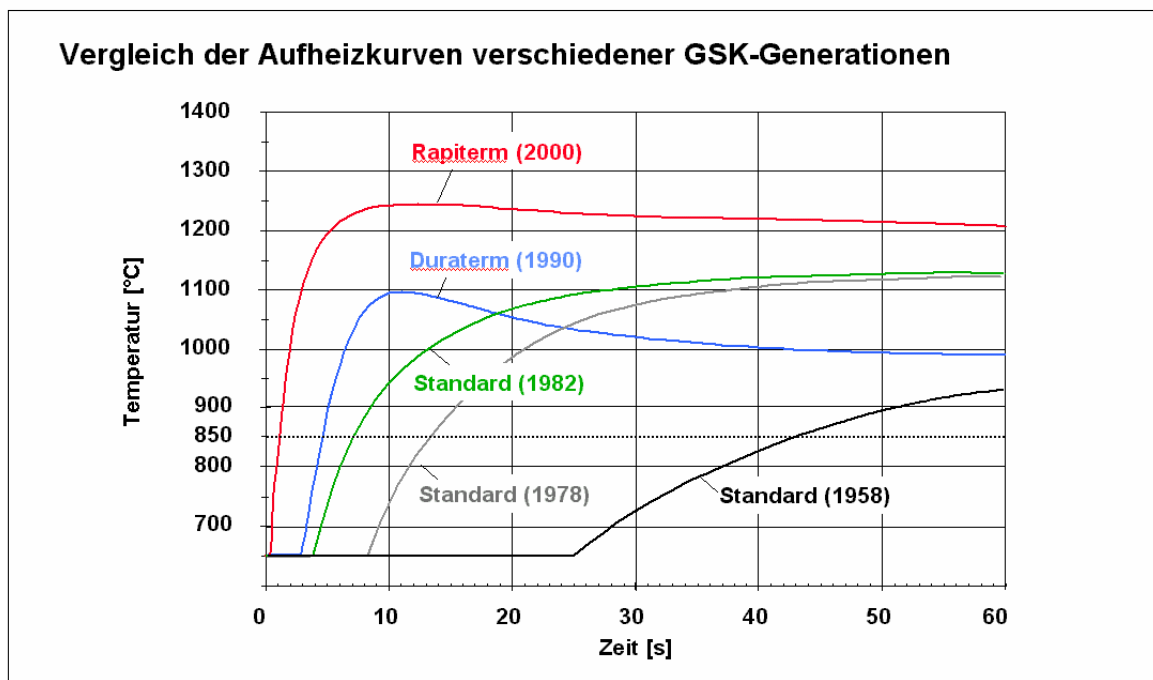


Abbildung II-1: Aufheizverhalten der verwendeten Duraterm-GSK [40]

III Fahrzeugkennfelder

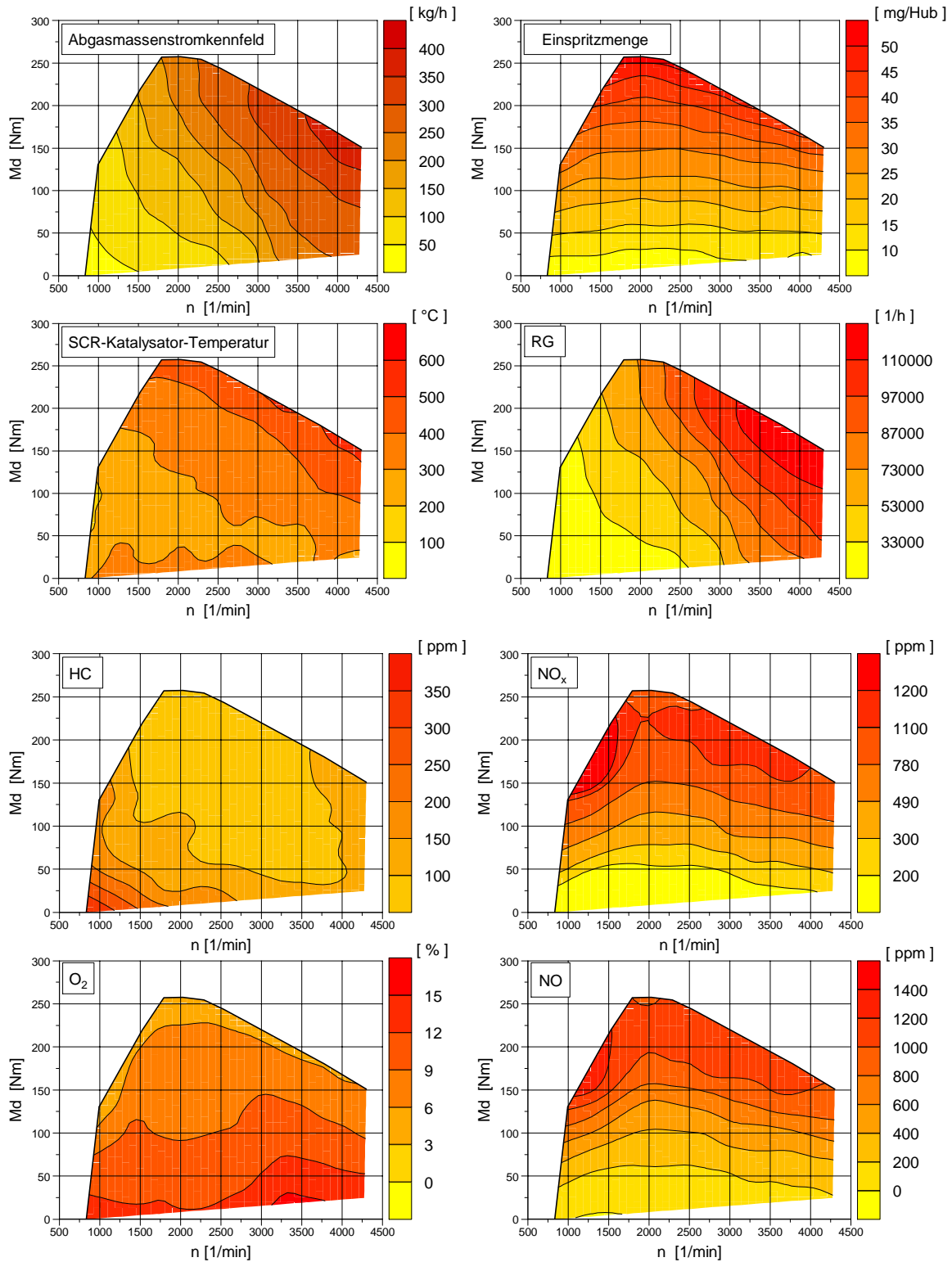


Abbildung III-1: Kennfelder des Versuchsfahrzeugs

IV Reduktionsmittelbedarfskennfeld

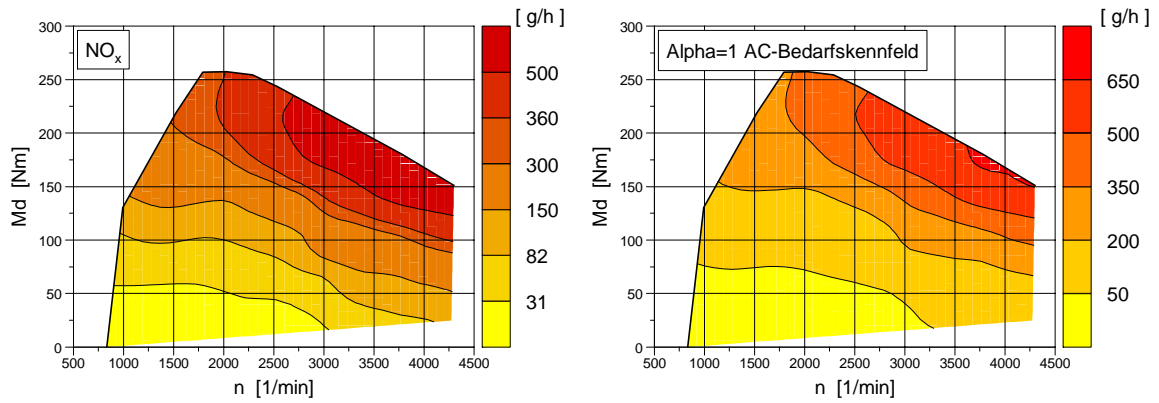


Abbildung IV-1: NO_x-Rohemissionskennfeld und Reduktionsmittelbedarfskennfeld (Ammoniumcarbamat bei einer $\alpha = 1$ Dosierung)

V Drosseldimensionierung

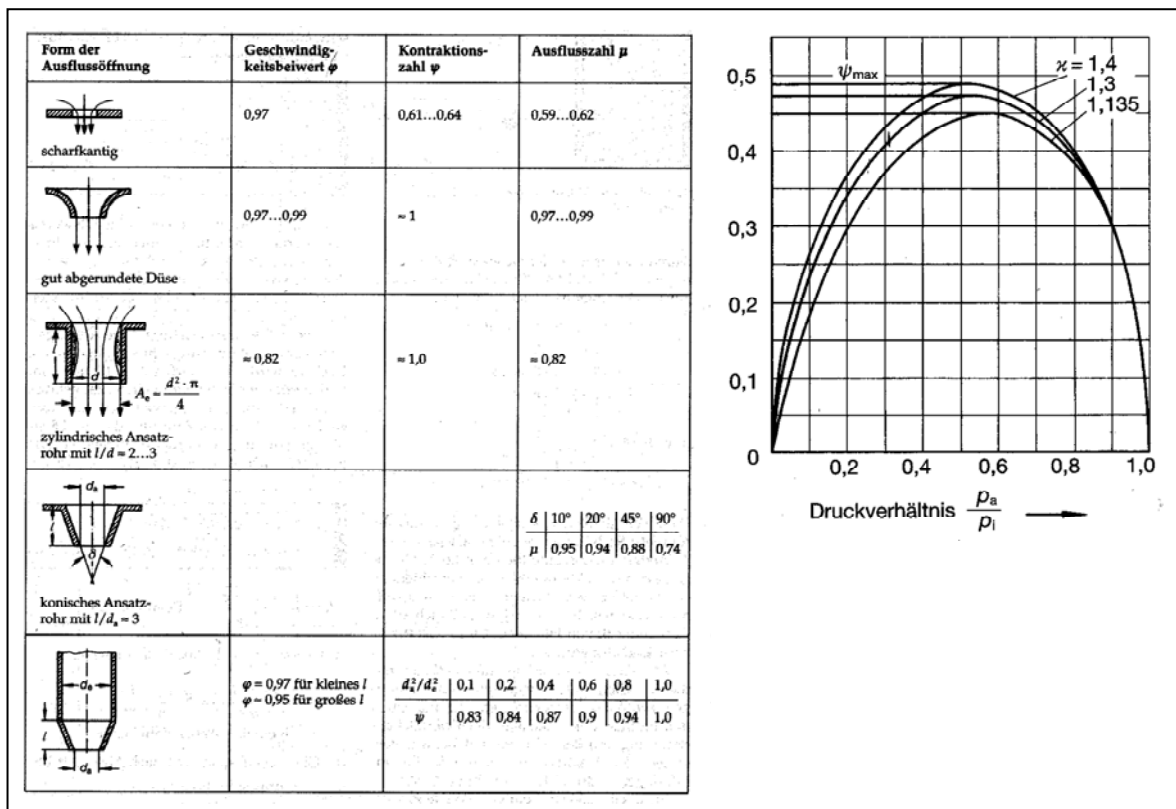


Abbildung V-1: Diagramme zur Berechnung der Drosseldimensionierung [6]

VI Sublimiererintegration in den Pkw-Kühlwasserkreislauf

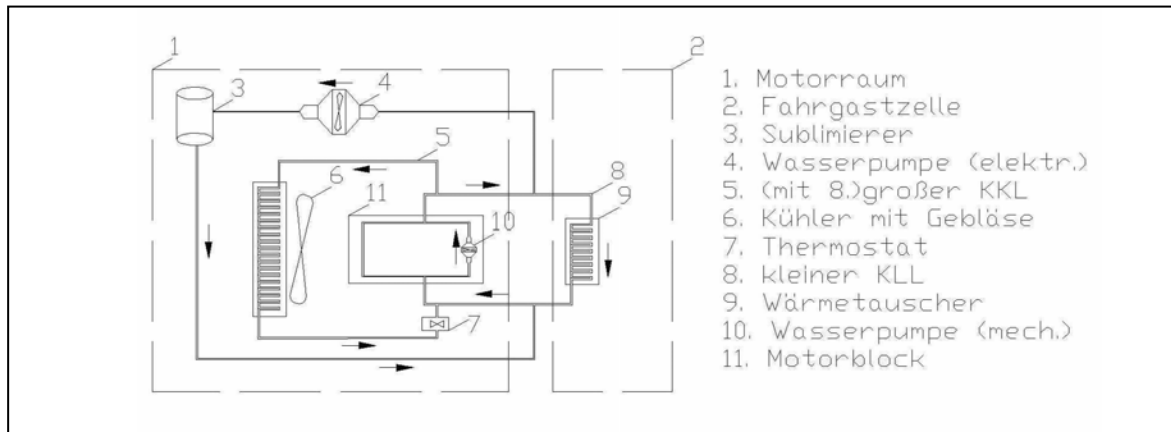


Abbildung VI-1: Schema der Sublimiererintegration in den Pkw-Kühlwasserkreislauf

VII Messverfahren und Testbedingungen

Um ein einheitliches Prüfverfahren zur Erfassung der Abgasemissionen zu garantieren, hat der Gesetzgeber bestimmte Testzyklen vorgeschrieben, die während der Messungen einzuhalten sind. Durch diese Vorschriften werden ein bestimmtes Geschwindigkeitsprofil sowie die Schaltpunkte (bei mechanischem Getriebe) und auch die Konditionierung des Fahrzeuges vorgegeben. Diese Bestimmungen werden durch den Prüfstandsfahrer innerhalb enger Toleranzen erfüllt, so dass für alle Fahrzeuge reproduzierbare Messergebnisse erzielt werden.

Rollenprüfstand

Die zu testende Fahrzeuge werden mit den Antriebsrädern auf drehbare Rollen gestellt. Damit bei der auf dem Prüfstand simulierten Fahrt mit der Straßenfahrt vergleichbare Emissionen entstehen, müssen die auf das Fahrzeug wirkende Kräfte (Trägheitskräfte des Fahrzeugs, Roll- und Luftwiderstand) nachgebildet werden. Durch Asynchronmaschinen, Gleichstrommaschinen oder Wirbelstrombremsen werden geschwindigkeitsabhängige Lasten erzeugt, die auf die Rollen wirken und vom Fahrzeug überwunden werden müssen. Zur Trägheitssimulation kommt eine elektrische Schwungmassensimulation zum Einsatz. Ein vor dem Fahrzeug aufgestelltes Gebläse sorgt für die notwendige Kühlung des Motors.

Zur Messung der Rohemissionen wird aus der Abgasanlage des Fahrzeugs kontinuierlich und unverdünnt ein Teilstrom des Abgases entnommen und bezüglich der auftretenden Schadstoffkonzentration untersucht. Das Auspuffrohr ist gasdicht am Verdünnungssystem angeschlossen. Von dort werden Teilmengen des Abgases in Beuteln gesammelt und nach Abschluss des Testzyklus nach Schadstoffkomponenten analysiert.

Definierte Testzyklen

Zur Abgasmessung von Personenkraftwagen (Pkw) im Rahmen der Typprüfung existiert weltweit eine Vielzahl von vorgeschriebenen Verfahren. Für Pkws sind die wichtigsten:

- US-Prozedur in der Fassung von 1975 (FTP 75) mit Zusatz Testzyklen SC 03 (mit Klimaanlage) und US 06 (aggressive Fahrweise), US-Highway-Testzyklus
- EG ECE 15/04-, EG MVEG-A-Testzyklus
- Japanischer 10.15-Mode-Test, Japanischer 11-Mode-Kalttest

Die Fahrzeuge müssen vor den Tests konditioniert werden. Dabei wird das Fahrzeug 12 Stunden vor Testbeginn bei einer Temperatur von 20 - 30 °C abgestellt. Nachfolgend sind die zur Bewertung des Carbat-Systems gefahrenen Tests näher erklärt.

MVEG-Fahrzyklus

MVEG (Motor Vehicle Emissions Group) ist das europäische Zertifizierungsverfahren für Pkws. Der Fahrzyklus ist in zwei Phasen unterteilt. Die erste Phase (UDC) besteht aus vier City-Fahrzyklen von je 195 Sekunden. Daraus ergibt sich eine Fahrstrecke von insgesamt 4,052 km sowie eine Prüfdauer von 13 Minuten. Die zweite Phase (EUDC) ist der außerstädtische Teil mit einer Dauer von 400 Sekunden und einer Strecke von 6,955 km. Das gesamte Geschwindigkeitsprofil des MVEG-Zyklus ist in Abbildung VII-2 dargestellt [50].

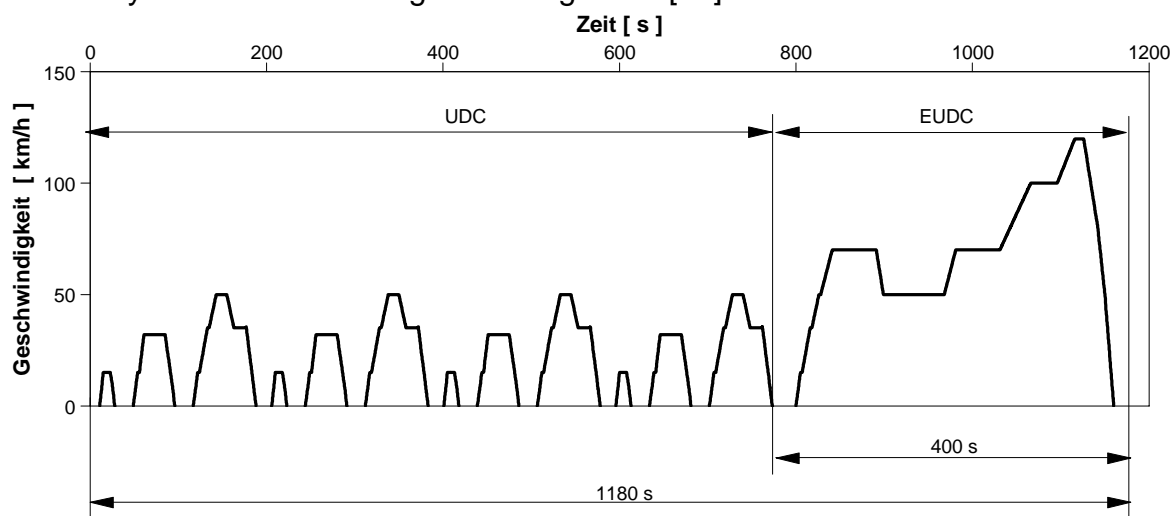


Abbildung VII-2: Fahrprofil des MVEG-Testzyklus

In Abbildung 1-4 sind die Kennwerte des MVEG-Tests dargestellt.

Tabelle VII-1: Kennwerte des MVEG-Test

| | |
|--------------------------------|-----------|
| Zykluslänge | 11 km |
| Zyklusdauer | 1180 s |
| Mittlere Zyklusgeschwindigkeit | 32,5 km/h |
| Maximale Zyklusgeschwindigkeit | 120 km/h |

FTP 75-Fahrzyklus

Die Fahrkurve des FTP 75-Testzyklus (Federal Test Procedure) besteht aus Geschwindigkeitsverläufen, die in den USA auf den Straßen von Los Angeles während des morgendlichen Berufsverkehrs tatsächlich gemessen wurden.

Der FTP 75-Fahrzyklus setzt sich aus 3 Testabschnitten zusammen, siehe Abbildung VII-3.

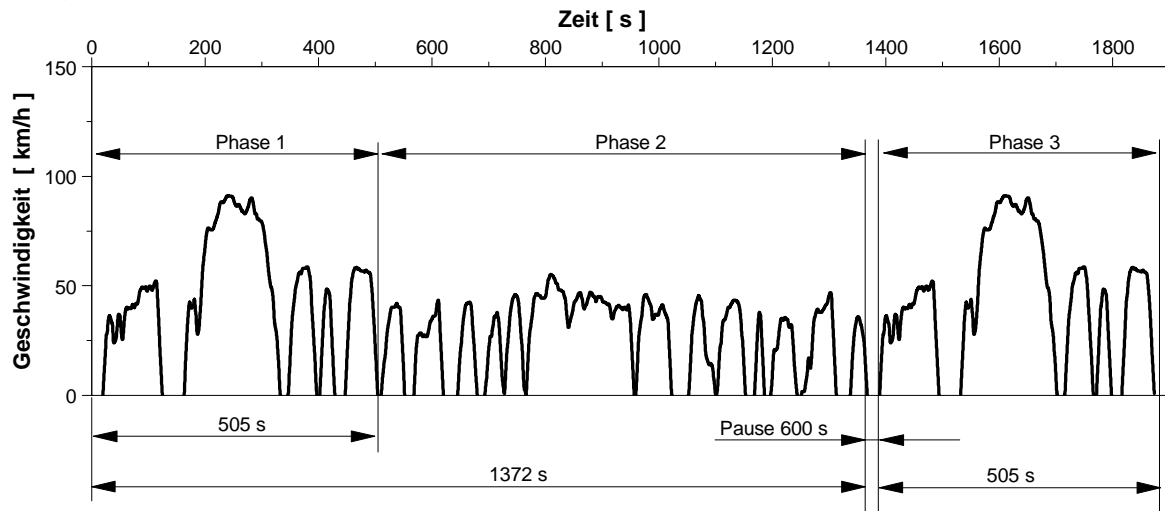


Abbildung VII-3: Fahrprofil des FTP 75-Fahrzyklus

Während der Phase 1 (Übergangsphase) wird das verdünnte Abgas im Beutel 1 der Prüfanlage für den CVS-Test gesammelt.

Anschließend werden in Phase 2 (stabilisierte Phase) die Probenahme auf Beutel 2 umgeschaltet. Das Fahrprogramm wird dabei nicht unterbrochen. Am Ende dieser Phase wird der Motor für 600 Sekunden abgestellt.

In Phase 3 (Heisstest) wird der Geschwindigkeitsverlauf, der mit Phase 1 übereinstimmt, gestartet, und die Abgase werden in Beutel 3 gesammelt.

Die Beutelproben der vorangegangenen Phasen werden in der Pause vor dem Heißtest analysiert, da diese nicht länger als 20 Minuten in den Beuteln verbleiben sollen. Nach Abschluss der Phase 3 wird der Beutelinhalt ebenfalls analysiert. Für das Gesamtergebnis werden die Einzelergebnisse der 3 Phasen mit Faktor 0,43 (Phase 1), mit Faktor 1 (Phase 2) und Faktor 0,57 (Phase 3) gewichtet. Die aufsummierten Schadstoffmassen (HC, CO und NO_x) werden auf die im Test zurückgelegte Gesamtstrecke bezogen und als Schadstoffausstoß pro Meile ausgegeben [50].

Tabelle VII-2: Kennwerte des FTP 75-Tests

| | |
|--------------------------------|----------------------|
| Zykluslänge | 17,87 km |
| Zyklusdauer | 1877 s + 600 s Pause |
| Mittlere Zyklusgeschwindigkeit | 34,1 km/h |
| Maximale Zyklusgeschwindigkeit | 91,2 km/h |

US 06-Fahrzyklus

Der US 06 Test gehört neben dem SC03 Test zu den SFTP Testzyklen. Sie wurden zwischen 2001 und 2004 eingeführt. Die SFTP-Testzyklen setzen sich aus dem FTP-, dem SC 03- und dem US 06 Zyklus zusammen. Mit diesen erweiterten Tests sollen folgende Fahrzustände geprüft werden:

- Aggressives Fahrverhalten
- Starke Geschwindigkeitsänderung
- Motorstart und Anfahrt
- Fahrten mit häufigen, geringen Geschwindigkeitsänderungen
- Abstellzeit
- Betrieb mit Klimaanlage

Die Abbildung VII-4 zeigt den Fahrzyklus des US 06-Tests.

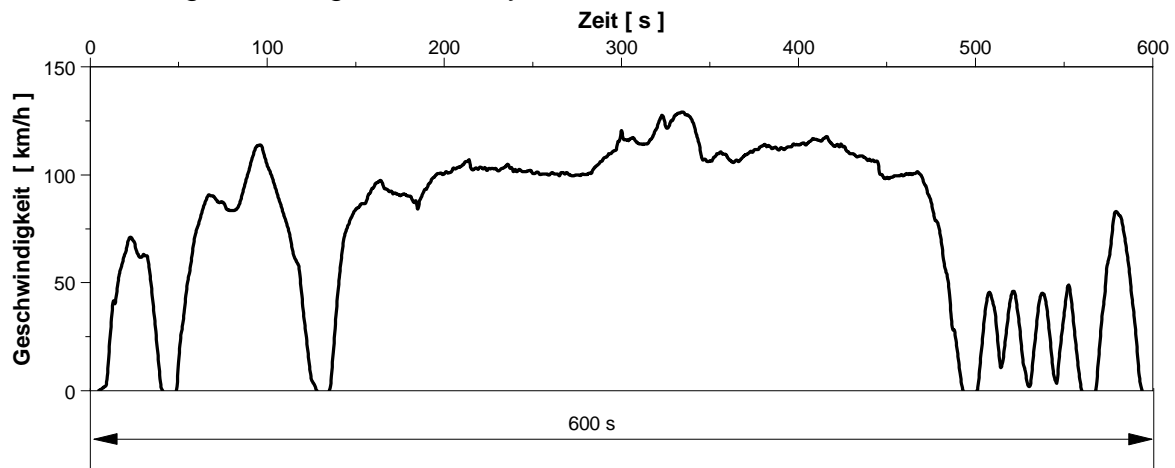


Abbildung VII-4: Fahrprofil des US 06-Testzyklus

In Tabelle 11-13 sind die Kennwerte des US 06-Test dargestellt.

Tabelle VII-3: Kennwerte des US 06-Test

| | |
|--------------------------------|------------|
| Zykluslänge | 12,87 km |
| Zyklusdauer | 600 s |
| Mittlere Zyklusgeschwindigkeit | 77,3 km/h |
| Maximale Zyklusgeschwindigkeit | 129,2 km/h |

Europäische Abgasgrenzwerte für Personenwagen

Tabelle VII-4: Pkw- EU-Grenzwerte

| Motortyp | Grenzwerte in g/km | | | | |
|---|--------------------|-----|------|--------|-------|
| | CO | HC | NOx | HC+NOx | PM |
| Grenzwertstufe EU3 ab 2000 | | | | | |
| Diesel | 0,64 | - | 0,5 | 0,56 | 0,05 |
| Otto | 2,3 | 0,2 | 0,15 | - | - |
| Grenzwertstufe EU4 ab 2005 | | | | | |
| Diesel | 0,5 | - | 0,25 | 0,3 | 0,025 |
| Otto | 1,0 | 0,1 | 0,08 | - | - |
| Arbeitshypothese für Grenzwertstufe EU5 ab ca. 2008 | | | | | |
| Diesel | 1,0 | 0,1 | 0,08 | (0,18) | 0,01 |
| Otto | 1,0 | 0,1 | 0,08 | (0,18) | 0,01 |

PM- und NO_x-Grenzwerte-Vergleich EU und USA

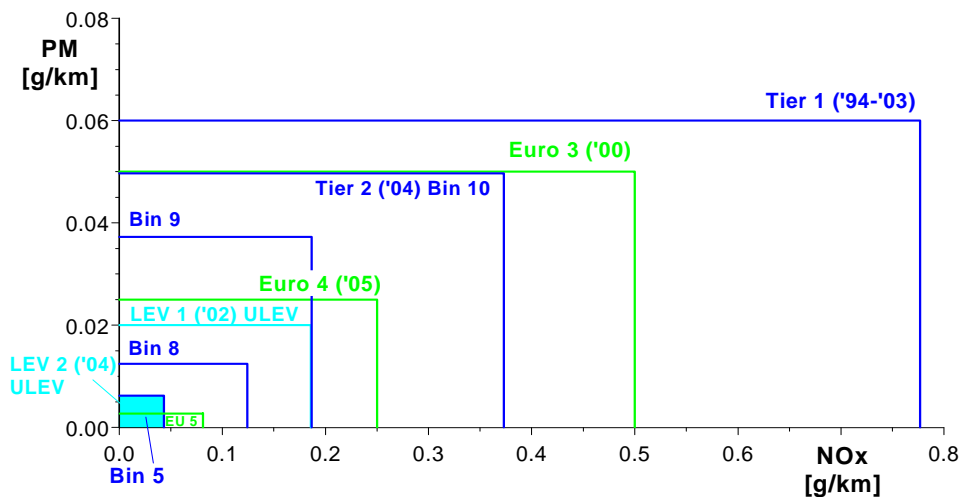


Abbildung VII-5: Vergleich PM und NO_x Grenzwerte USA und EU

VIII Kennzahlen des SCR-Verfahrens

Feedverhältnis α

Es ist das Verhältnis der Molzahl an Ammoniak zur Molzahl an Stickstoffmonoxid. Die Berechnung bezieht sich ausschließlich auf den Stickstoffmonoxidanteil, da dieser Anteil 90-98% der Stickoxide im Gesamtabgas beträgt. Es wird wie folgt berechnet:

$$\alpha = \frac{[NH_3]_{\text{eingesetzt}}}{[NO_x]_{\text{vorhanden}}} = \frac{n_{NH_3}}{n_{NO_x}} \quad [-] \quad \text{Gleichung VIII-1}$$

Umsatz

Er ist das Verhältnis aus der Differenz von Rohemission und der Stickoxidemission während der Eindüsung des Reduktionsmittels nach dem SCR-Katalysator und der Rohemission.

Dieser wird folgendermaßen ermittelt:

$$Umsatz = \frac{[NO_{x,Rohemission} - NO_{x,nach_SCR}] \cdot 100}{NO_{x,Rohemission}} \quad [\%] \quad \text{Gleichung VIII-2}$$

Selektivitätsverhältnis β

Ist ein Maß der eingesetzten die Reduktionsmittelmenge bezogen auf den hierdurch erreichten NO_x -Umsatz.

$$\beta = \frac{n \cdot [Reduktionsmittelmenge]_{eingesetzt}}{[NO_x]_{umgesetzt}} \quad [-] \quad \text{Gleichung VIII-3}$$

IX Formelzeichen und Abkürzungen

| Zeichen | Bedeutung | Einheit |
|--------------------|-----------------------------------|------------|
| A | Fläche | m^2 |
| C | Strahlungsaustauschkoeffizient | W/m^2K^4 |
| c | volumenbezogene Konzentration | ppm, mol/l |
| c | Strömungsgeschwindigkeit | m/s |
| c_p / c_v | isobare / isochore Wärmekapazität | J/kgK |
| d | Durchmesser | m |
| FG | Flächengeschwindigkeit | m/h |
| G | freie Reaktionsenthalpie | J/mol |
| H | Enthalpie | J/kg |
| K | Konvertierungsgrad | - |
| k | Wärmedurchgangskoeffizienten | W/m^2K |
| l | mittlere freie Weglänge | m |
| M | Molmasse | g/mol |
| m | Masse | kg |
| Nu | Nusselt-Zahl | - |
| p | Druck | bar |
| Pr | Prandtl-Zahl | - |
| R | ideale Gaskonstante | J/molK |
| Re | Reynolds-Zahl | - |
| RG | Raumgeschwindigkeit | h^{-1} |
| r_i | Raumanteil | - |
| S_m | spezifische Oberfläche | m^2/m^3 |
| s | Wanddicke | m |
| T | Temperatur | K, C° |
| $U(NO_x)$ | NO _x -Umsatzgrad | - |
| V | Volumen | m^3 |
| x_i | Massenanteil | - |
| w | Strömungsgeschwindigkeit | m/s |
| \dot{m} | Massenstrom | kg/s |
| \dot{V} | Abgasvolumenstrom | m^3/h |
| \dot{Q} | Wärmeleistung | W |
| griechisch: | | |
| α | Feedverhältnis | - |
| α | Wärmeübertragungskoeffizient | W/m^2K |
| β | Selektivitätsverhältnis | - |
| δ | Oberflächenrauigkeit der Partikel | m |
| ε | Emissionskoeffizient | - |

| | | |
|-----------|------------------------------------|---------------------------------|
| ϕ | Oberflächenbedeckungsgrad | - |
| φ | Geschwindigkeitsbeiwert | - |
| φ | Oberflächenbedeckungsgrad | - |
| γ | Akkomodationskoeffizient | - |
| κ | Isentropenexponent | - |
| λ | Wärmeleitfähigkeitskoeffizient | W/mK |
| λ | Luftzahl | |
| μ | Ausflusszahl | - |
| ν | kinematische Viskosität | m ² /s |
| ρ | Dichte | kg/m ³ |
| σ | Strahlungskoeffizient schw. Körper | W/m ² K ⁴ |
| ψ | Ausflussfunktion | - |

chemisch:

| | |
|---|--------------------------------|
| Al ₂ O ₃ | Aluminiumoxid |
| BaO | Bariumoxid |
| BaNO ₃ | Bariumnitrat |
| BaCO ₃ | Bariumcarbonat |
| CO | Kohlenmonoxid |
| CO(NH ₂) ₂ | Harnstoff |
| CO ₂ | Kohlendioxid |
| HC | Kohlenwasserstoffe |
| H ₂ | molekularer Wasserstoff |
| H ₂ O | Wasser |
| HNCO | Isocyanursäure |
| (HNCO) ₃ | Cyanursäure |
| Ir | Iridium |
| MOO ₃ | Molybdänoxid |
| N ₂ | molekularer Stickstoff |
| NH ₂ CO ₂ NH ₄ | Ammoniumcarbamat |
| (NH ₂) ₂ CO | Harnstoff |
| NH ₃ | Ammoniak |
| NH ₄ HCO ₃ | Ammoniumhydrogencarbonat |
| (NH ₄) ₂ CO ₃ | Ammoniumcarbonat |
| N ₂ O | Distickstoffoxid (Lachgas) |
| NO | Stickstoffmonoxid |
| NO ₂ | Stickstoffdioxid |
| NO _x | Stickoxide (Summenbezeichnung) |
| O ₂ | molekularer Sauerstoff |
| O ₃ | Ozon |
| Pd | Palladium |
| Pt | Platin |
| Rh | Rhodium |
| SO ₂ | Schwefeldioxid |
| SO ₃ | Sulfat |

| | |
|-------------------------------|------------------|
| TiO ₂ | Titandioxid |
| V ₂ O ₅ | Vanadiumpentoxid |
| WO ₃ | Wolframtri oxid |

Abkürzung

| | |
|-----------------|--|
| ASCET | Advanced Simulation and Control Engineering Tool |
| CAN | Control Area Network |
| cpsi | cells per square inch |
| CARB | California Air Ressources Board |
| CRT | Continuously Regenerating Trap |
| CVS | Constant Volume Sampling |
| DK | Diesekraftstoff |
| DOC | Dieseloxidationskatalysator |
| DPF | Dieselpartikelfilter |
| DSC | Differenz Scanning Kalorimeter |
| DV | Dosierventil |
| EE | Economic Comission for Europe |
| EDC | Electronic Diesel Control |
| EG | Europäische Gemeinschaft |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| ES 1000 | Echtzeitrechner |
| ETK | Emulationstastkopf |
| EUDC | Extra Urban driving Cycle |
| FGS | Fallgewichtsublimierer |
| FGSS | Fallgewichtstempelsublimierer mit Steigrohr |
| FS | Füllstand |
| FSS | Fallstempelsublimierer |
| FTP75 | Federal Test Procedure |
| g | gasförmig |
| GSK | Glühstiftkerze |
| GZS | Glühzeitsteuergerät |
| HWL | Harnstoff – Wasser – Lösung |
| Ipetronik | Messtechnik |
| KKL | Kühlkreislauf |
| Lkw | Lastkraftwagen |
| l | liquid |
| MVEG | Mean Vehicle Emission Group |
| Nkw | Nutzkraftwagen |
| NSC | NO _x -Speicher-Katalysator |
| NSCR | Nicht Selektive Katalytische Reduktion |
| OBD | On Board Diagnose |
| P _{el} | elektrische Leistung |
| Pkw | Personenkraftwagen |
| PM | Partikelmenge (Particulate Matter) |
| ppm | Parts per Million |
| p_Sub. | Sublimiererdruk |

| | |
|------|--|
| PWM | pulsweitenmoduliert |
| RB | Robert Bosch GmbH |
| RMS | Rollmembransublimierer |
| s | solid |
| SCR | Selektive Katalytische Reduktion |
| SG | Steuergerät |
| SNCR | Selektive Nicht Katalytische Reduktion |
| TG | Thermogravimetrie |
| TV | Tastverhältnis |
| UDC | Urban Driving Cycle |

X Literaturverzeichnis

- [1] Akademie des Deutschen Kraftfahrzeuggewerbes (TAK), Abgasuntersuchung AU, 4. Auflage, Vogel Verlag, Würzburg, 2003, S.103, 104
 - [2] Atkins P. W., Physikalische Chemie, 3. Auflage, WILEY-VCH-Verlag Weinheim, 2001
 - [3] Aust M., Rabel H.-P., Wißler G., SINOx – ein Abgasnachbehandlungssystem auf SCR-Basis für Diesel Pkw, Siemens AG, Regensburg, 1999
 - [4] Baulch D., Compilation of rate data on C1/C2 Species Oxidation, J.Phys. Chem. Ref. Data Vol 21, 3
 - [5] Böge A., Das Techniker Handbuch, 13. Auflage, Vieweg Verlag Braunschweig/Wiesbaden, 1992
 - [6] Bohl W., Technische Strömungslehre, 12. Auflage, Vogel Buchverlag, Würzburg, 2001
 - [7] Braess H.-H., Seiffert U., Handbuch Kraftfahrzeugtechnik, 2. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, 2001
 - [8] Breuer N., On Board Erzeugung von Hilfstoffen, FV-Bericht Nr. 02/828, Robert Bosch GmbH, Stuttgart, 2002
 - [9] Bronstein S., Taschenbuch der Mathematik, 24. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Leipzig, 1989
 - [10] Buchholz F., Einsatz von festem Harnstoff als Reduktionsmittel für die NO_x-Minderung nach dem SCR-verfahren, Dissertation TH Karlsruhe, 2000
 - [11] Czichos H., Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften, 31. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg-Berlin, 2000
 - [12] Frank W., Hühwohl G., Maurer B., Neumann P., Purem Abgassysteme GmbH, Partikelfilter und Abgasnachbehandlungstechnologien für EU 4-Anforderungen, 4.Dresdner Motorenkolloquium, 31. Mai und 1. Juni 2001
 - [13] Hagelüken C., Autoabgaskatalysatoren: Grundlage-Herstellung-Entwicklung-Recycling Ökologie, Expert Verlag, Renningen, 2001
 - [14] Heilig D., Selektive katalytische Reduktion zur Stickoxidminderung in motorischem Pkw-Abgas unter Berücksichtigung von trockenem Harnstoff, Dissertation Universität Kaiserslautern, 2001
 - [15] Heißenbüttel D., Lastauto-Omnibus, Gesiebte Luft, 9/2001, S. 8
-

- [16] Herbrink R., Energie und Wärmetechnik, 2. Auflage, B.G.Teubner Stuttgart, 1993
 - [17] Hering E., Martin R., Stoher M., Physik für Ingenieure, 6. Auflage, Springer Verlag Würzburg, 1997
 - [18] Hernier M. M., Kompakte Dosierverfahren für den mobilen Einsatz zur Stickoxidminderung sauerstoffhaltiger Abgase nach dem Prinzip der selektiven katalytischen Reduktion (SCR), Dissertation RWTH Aachen, 2002
 - [19] Hofmann L., Mathes W., Fischer S., Die Entwicklung des SINOx-Systems für Nutzfahrzeuge zur Serienreife, Siemens AG, Redwitz, 2000
 - [20] Hühwohl G., Der Dieselmotor - Ein gleichzeitiges wirtschaftliches und umweltfreundliches Antriebsaggregat durch Abgasreinigung, 2. Nahverkehrsforum Paderborn, 11-12. März 1998
 - [21] Jacob E., Hupfeld B., Graf U., NO_x-Verminderung für Nutzfahrzeuge mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystemen (GD-Kat), Vortrag 19. Wiener Motorensymposium, 1998
 - [22] Jakob E., Neue Verfahren der Abgasnachbehandlung für verbrauchs- und partikeloptimierte Dieselmotoren, BEV-Schriftenreihe Heft 99.1, 1999, S.553
 - [23] Kind W., Beitrag zur NO_x-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff, Dissertation Universität Kaiserslautern, 1998
 - [24] Koebel M., Bericht: Vor- und Nachteile stickstoffhaltiger Reduktionsmittel beim Einsatz in mobilen SCR-Systemen, Paul Scherer Institut, Villingen/Schweiz, 3. Dresdner Motorenkolloquium 1999, S.76-83
 - [25] Koebel M., Madia G., Elsener M., selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperatures, Catalysis Today 73, 2002
 - [26] Krüger M., Nisius P., Scholz V., Wiartalla A., Ein kompaktes Feststoff-SCR-System, MTZ-Bericht Heft 6/2003, S.482-491
 - [27] Liersch M., Chemie 2, Hartmannsche Verlagsbuchhandlung, 1991
 - [28] Mahr B., Polach W., Ripper W., Reduktionsmittel-Dosiersystem für SCR-Katalysatoren, Tagungsband Sonderdruck, VDA Technischer Kongress 28.-29. Sept. 2000. Internationale Automobilausstellung Frankfurt/Main, 2000
 - [29] Maurer B., Dieselmotoren schadstoffarm betreiben, TÜ 39, Nr. 7/8, 1998, S.18-20
 - [30] Merck Eurolab Laborkatalog, Chemikalien und Reagenzien, 2001
-

-
- [31] Müller W., Vorlesungsskript Energietechnik I, Universität Kaiserslautern, 2003
 - [32] N.N., Autotechnik, Dieselabgase: Es rauchte und stank, 6/2000, S.20
 - [33] N.N., Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Tellet (BET), Deutsche Norm, DIN 66131, 1993
 - [34] N.N., Future Diesel: Abgasgesetzgebung Pkw, leichte Nfz und Lkw-Fortschreibung der Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen, Umweltbundesamt, Berlin, 2003
 - [35] N.N., Gasanalysen-System zur Hoch- Temperatur -Analyse zur Konzentrationsbestimmung von Ammoniak und Kohlendioxid: Rosemount Analytical Fisher-Rosemount, Hasselroth, 2002
 - [36] N.N., Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8.Auflage, Verlag Chemie, 1971
 - [37] N.N., Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Verlag Chemie, 1936, S/327-399
 - [38] N.N., Informationsmaterial der Firma HJS, 2000
 - [39] N.N., Informationsmaterial der Firma HJS, 2004
 - [40] N.N., Robert Bosch GmbH, 2002
 - [41] N.N., Robert Bosch GmbH, 2003
 - [42] N.N., SINOx-Sauber nach EURO 4, Informationsblatt der Siemens AG Bereich Automobiltechnik, Regensburg, 2000
 - [43] N.N., VDI Wärmeatlas, 8. überarbeitete Auflage, Springer Verlag, 1997
 - [44] N.N., Sicherheitsdatenblätter. EG-Richtlinie 91/155/EWG
 - [45] Pischinger S., Vorlesungsskript Verbrennungsmotoren, RWTH Aachen, 2002
 - [46] Porten G., Darstellung eines Harnstoff-SCR-Systems zur Erfüllung zukünftiger Grenzwerte für Diesel-Pkw, Dissertation Universität Kaiserslautern, 2000
 - [47] Robert Bosch GmbH, Abteilung DS/ESS, Informationsgespräch, 7/2002
 - [48] Robert Bosch GmbH, Dieselmotor-Management, 3.Auflage, Vieweg&Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 2002, S.435
-

- [49] Robert Bosch GmbH, Informationsband: Abgastechnik für Dieselmotoren, 1. Ausgabe, 2004, S/87
 - [50] Robert Bosch GmbH, Kraftfahrtechnisches Taschenbuch, 25. Auflage, Vieweg & Sohn/GWV Fachverlag GmbH, Wiesbaden 2003, S.550
 - [51] Römpp, Chemie Lexikon, 9. Ausgabe, Band 2&3, 1990
 - [52] Rosenberg H., Vorlesungsskript Strömungslehre I, Universität Kaiserslautern, 1994
 - [53] S.N. Kazarnovskii, S.N. Malinka N.I., J. Appl. Chem. USSR, 31.Auflage, 1958, S.439-444
 - [54] Schinköthe W., Grundlagen der Feinwerktechnik-Konstruktion und Fertigung, Ausgabe 10/97; Institut für Konstruktion und Fertigung in der Feinwerktechnik, Stuttgart
 - [55] Schlünder, E.U., Heat transfer to packed and stirred beds from the surface of immersed bodies, Chem. Eng. Process18, 1994, S.31-53
 - [56] Schmidt A., Monatshefte Chemie, Ausgabe 101, 1970, S.866
 - [57] Spitz H.-D., Vorlesungsskript: Energie und Kraftwerkstechnik, Universität Kaiserslautern, 1995/96
 - [58] Spurk P.C., Über die Stickoxidreduzierung an Nutzfahrzeug-Direkteinspritz-Dieselmotoren im stationären und dynamischen Motorbetrieb, Dissertation TU Darmstadt, 1999
 - [59] Stieger D., Entwicklung eines Ammoniakgenerators zur Bereitstellung des Reduktionsmittels für die katalysierte NO_x-Verminderung im sauerstoffreichen Kraftfahrzeug-Abgasen, Dissertation TH Karlsruhe, 2000
 - [60] Stieger D., Untersuchungen zum NO_x-Umsatzverhalten von SCR-Katalysatoren bei gepulster Reduktionsmittelzugabe, Diplomarbeit TH Karlsruhe, 1996
 - [61] Stöcker H., Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren, 2. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Darmstadt, 1993
 - [62] van Basshuysen R., Schäfer F., Handbuch Verbrennungsmotor, 2. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, 2002, S.631-635
 - [63] VFI Abschlußbericht: Entwicklung eines fahrzeugtauglichen SCR-Systems mit trockenem Harnstoff als Reduktionsmittel (GD-Kat III), 2004
 - [64] Walz C., GD-Kat II, Abschlußbericht: Entwicklung eines fahrzeugtauglichen SCR-Systems mit trockenem Harnstoff als Reduktionsmittel, VDMA, Frankfurt, 2000
-

-
- [65] Walz, C., NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluss des NO₂-Anteils, Dissertation TH Karlsruhe, 2000
- [66] Warnatz J., Maas U., Technische Verbrennung, Springer Verlag, 1992
- [67] Weisweiler W., Buchholz F., Schmitzer S., Walz C., Entwicklung eines GD-Kat-Systems für Pkw mit festem Harnstoff als Reduktionsmittel: Laboruntersuchungen mit Modellabgas, 9. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, 2000
- [68] Zeldovich Y.B., Zhur Tekhn Fiz, 19, 1199, english, NACA Tech Memo No1296, 1950

Übersicht Diplom- / Studienarbeiten

Amende M., Untersuchung von Steuerungs- und Regelungsfunktionen für ein neuartiges aktives Abgasnachbehandlungssystem zur Verminderung der Stickoxidemissionen von Dieselmotoren, Diplomarbeit, BA Stuttgart, 2002

Balle F., Inbetriebnahme, Modifizierung und Optimierung eines im Hinblick auf Fahrzeugtauglichkeit entwickelten, kompakten, Ammoniak bereitstellenden Dosiersystems beruhend auf dem Prinzip der selektiven Katalytischen Reduktion, Studienarbeit, Universität Kaiserslautern, 2004

Brennenstuhl J., Konstruktion und Auslegung einer Apparatur zur Sublimation von Ammoniumcarbamat als Reduktionsmittel zur mobilen und dynamischen Stickoxidreduktion im Abgas von Diesel-Pkws nach dem SCR-Prinzip, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2005

Giel M., Aufbau und Optimierung eines Abgasnachbehandlungssystems zur Partikel- und Stickoxidentfernung an einem Diesel-Pkw, Diplomarbeit, FH Stralsund, 2003

Hettenbach T., Aufbau und Optimierung eines Systems zur Erhöhung der Abgastemperatur in einem Diesel Pkw zur Partikelfilterregeneration, Diplomarbeit, FH Aalen, 2004

Leichner T., Inbetriebnahme, Modifizierung und Optimierung eines alternativen Feststoff-SCR-Systems mit anschließender Integration in einen Diesel Pkw, Studienarbeit, Universität Kaiserslautern, 2004

Reuter M., Untersuchungen und Beurteilung von NH₃-Liefersubstanzen sowie die Inbetriebnahme eines neuartigen Reduktionsmittelaufbereitungssystems, Studienarbeit, Universität Kaiserslautern, 2003

Siefke C., Feststoff-SCR-Verfahren zur simultanen Reduzierung von NO_x-Emissionen bei Dieselmotoren, Diplomarbeit, FH Schmalkalden, 2004

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thorsten Mayer
Geburtsdatum: 02.08.1974
Geburtsort: Worms
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Beruflicher Werdegang

05/2002 – 02/2005 Promotion bei der Robert Bosch GmbH, Stuttgart,
Doktorand
10/2000 – 04/2002 Robert Bosch GmbH, Stuttgart,
Entwicklungsingenieur

Studium

10/1994 – 09/2000 Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern,
Maschinenbaustudium, Fachrichtung Kraft- und
Arbeitsmaschinen

Schule

07/1991 – 06/1994 Technisches Gymnasium, Ludwigshafen,
Allgemeine Hochschulreife
08/1985 – 06/1991 Westend-Realschule, Worms,
Mittlere Reife
08/1981 – 07/1985 Grundschule, Worms-Horchheim

Praktika/ Nebentätigkeiten

05/1999 – 09/2000 Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern,
Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für
Verbrennungskraftmaschinen
05/1997 – 09/1999 Hungsberg KFZ-Technik, Gernsheim,
Nebenbeschäftigung
09/1995 – 02/1996 G & H Machine & Tool Ltd., London/Ontario, Canada,
Praktikum
