

Forschungsbericht FZKA-BWPLUS

Verfahrenstechnische Optimierung eines Ammoniak-Generators
zur Bereitstellung von NH_3 für die katalysierte Stickoxid-Minderung
in Diesel-Motorabgasen

von

W. Weisweiler, D. Stieger

Institut für Chemische Technik

Universität Karlsruhe

Die Arbeiten des Projektes Europäisches Forschungszentrum für
Maßnahmen zur Luftreinhaltung wurden mit Mitteln
des Landes Baden-Württemberg und der
Europäischen Union gefördert

Förderkennzeichen: PEF 3 97 002

47 Seiten

22 Abbildungen

25 Literaturstellen

Juli 1999

Verfahrenstechnische Optimierung eines Ammoniak-Generators zur Bereitstellung von NH₃ für die katalysierte Stickoxid-Minderung in Diesel-Motorabgasen

W. Weisweiler, D. Stieger

Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, D-76128 Karlsruhe

Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wird die Adaption des Ammoniak-Generators an eine bestehende Labor-SCR-Anlage durchgeführt. Anhand eines geeigneten SCR-Katalysatorsystems werden Aktivitätsmessungen bezüglich der NO_x-Konversion vorgenommen, wobei als Reduktionsmittel einerseits reines Ammoniak-Gas und andererseits das NH₃-abspaltende Ammoniumcarbamat eingesetzt wird. Es konnte gezeigt werden, daß sich Ammoniak ohne Nachteile durch Ammoniumcarbamat substituieren läßt. Hinsichtlich einer möglichen Befüllung des Generators mit Ammoniumcarbamat durch die direkte Synthese aus den Gasen NH₃ und CO₂ wurden bislang grundlagenorientierte Experimente durchgeführt. Hierbei wurden formalkinetische und thermodynamische Daten bezüglich der Bildungsreaktion erhalten. Demnach stellt die Ammoniumcarbamat-Bildung eine exotherme Reaktion von formal dritter Ordnung mit einer negativen Aktivierungsenergie dar. Weiterhin wurde der Wärmeübergang vom Heizmedium auf das Ammoniumcarbamat sowie die zur Bereitstellung ausreichender Mengen an NH₃ benötigte Wärmeleistung ermittelt. Anhand der Ergebnisse wird deutlich, daß der Einsatz des Ammoniumcarbamins in Pulverform einer Befüllung mit Prills oder Pellets vorzuziehen ist. Der Ammoniak-Generator stellt somit eine ernstzunehmende Alternative zur Reduktionsmittelerzeugung für die Emissionsminderung von Stickstoffoxiden nach dem NH₃-SCR-Verfahren dar.

Optimization of an ammonia-generator providing NH₃ for the catalytic reduction of nitrogen oxides in diesel engine exhausts

W. Weisweiler, D. Stieger

Institute of Technical Chemistry, University of Karlsruhe, Kaiserstr. 12, D-76128 Karlsruhe

Summary

In the actual project the application of the ammonia-generator to a process-SCR-plant was carried out. To compare the efficiency of ammonium carbamate as reducing agent with ammonia-gas, investigations due to the NO_x-conversion were performed with a suitable SCR-catalyst. It was concluded that ammonia-gas can be replaced by ammonium carbamate without any handicap. Furthermore, with respect to a possible charging of the ammonia-generator by synthesis of the gaseous components NH₃ and CO₂ research of basic character was carried out. Thermodynamics and kinetic data for the formation of ammonium carbamate were investigated. It was found that the formation follows an exothermal pseudo third-order reaction with a negative activation energy. Further the heat transfer by the heating medium on the ammonium carbamate as well as the thermal output needed for the supply of sufficient quantities of NH₃ was determined. On the basis the results it becomes clear that the application of the ammonium carbamate as powder is preferred to a filling with prills or pellets. The conception of the ammonia-generator represents a suitable and serious alternative to generate the reducing agent on board of a vehicle to lower the NO_x-emissions according to the SCR-process.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Aufgabenstellung.....	3
3. Theoretische Grundlagen.....	5
3.1 Das SCR-Verfahren.....	5
3.1.1 Parameter und Meßwerte	6
3.2 Herstellung von Trägerkatalysatoren	7
3.3 Chemische und physikalische Eigenschaften von Ammoniumcarbamat.....	8
3.4 Bestimmung kinetischer und thermodynamischer Daten für die Bildung von Ammoniumcarbamat aus Ammoniak und Kohlendioxid	9
4. Apparativer Aufbau und Gasanalytik.....	11
4.1 Der Ammoniak-Generator.....	11
4.2 Die Gasdosierung	12
4.3 Die Flüssigkeitsdosierung	12
4.4 Der Reaktorteil	12
4.5 Die Chemilumineszenz	13
4.6 Die NDIR-Spektroskopie	14
5. Adaption des Ammoniak-Generators an eine SCR-Laboranlage.....	17
5.1 Versuche zur Bereitstellung von Ammoniak im Zwischenbehälter.....	17
5.2 Verwendetes Katalysatorssystem	19
5.3 Vergleichende NO _x -Umsatzmessungen bei alternativer Reduktionsmittelbereitstellung	20
5.4 Diskussion und Prüfung der Ergebnisse hinsichtlich ihrer praktischen Relevanz	21
6. Untersuchungen zur Bildung von Ammoniumcarbamat aus gasförmigem Ammoniak und Kohlendioxid	24
6.1 Versuche unter Variierung des stöchiometrischen Verhältnisses von NH ₃ und CO ₂	25
6.2 Versuche bei konstantem NH ₃ :CO ₂ -Verhältnis unter Variierung der Temperatur	26
6.3 Bestimmung kinetischer und thermodynamischer Daten für die Bildung von Ammoniumcarbamat aus den Gasen Ammoniak und Kohlendioxid.....	27
6.4 Diskussion der Ergebnisse	30
7. Reaktortechnische Modellierung des Ammoniak-Generators.....	32
7.1 Der Wärmeübergang vom Kühlwasser auf die Reaktorwand.....	32
7.2 Die Wärmeleitung in der Reaktorwand.....	36
7.3 Der Wärmeübergang von der Reaktorwand auf die Ammoniumcarbamat-Schüttung ...	36
7.4 Berechnung des Wärmedurchgangs	38
7.5 Diskussion der Ergebnisse	40

7.6 Ermittlung der Wärmeleistung	41
7.6.1 Diskussion der Ergebnisse	43
8. Literatur	45
9. Symbolverzeichnis.....	47

1. Einleitung

Aufgrund des steigenden Verkehrsaufkommens in fast allen Teilen der Erde rückt das Kraftfahrzeug durch die Emission umweltbelastender Abgase wie den Stickstoffoxiden (NO und NO₂, kurz NO_x genannt), den Kohlenwasserstoffen (HC) und Kohlenmonoxid (CO) zunehmend in den Mittelpunkt der öffentlichen Kritik. Rund 60 % des weltweiten Ausstoßes von Stickstoffoxid entfallen auf die Abgase von Personenkraftwagen (Pkw) und Nutzfahrzeugen (Nfz) /1/.

Zur Absenkung der Stickstoffoxid-Emissionen beim Verbrennungsmotor sind prinzipiell motorseitige Maßnahmen (Primärmaßnahmen) und Verfahren zur Nachbehandlung der Abgase (Sekundärmaßnahmen) denkbar. Innermotorische Maßnahmen zur NO_x-Emissionsminderung betreffen vor allem die Änderung von Verweilzeit, Temperatur und Kraftstoffhomogenität im Brennraum sowie den Einsatz der Abgasrückführung (AGR). Diese Maßnahmen sind jedoch häufig mit einem höheren Kraftstoffverbrauch verbunden.

Durch die weitere Verschärfung der Grenzwerte für Dieselmotorkraftfahrzeuge, wie sie in den Abgasrichtlinien der EURO IV-Norm (voraussichtlich ab dem Jahr 2005) vorgesehen sind, müssen neben den genannten Primärmaßnahmen unbedingt zusätzliche wirkungsvolle Sekundärmaßnahmen zur Emissionsminderung herangezogen werden. Für den Ottomotor sind zur Einhaltung gesetzlich festgelegter Grenzwerte sogenannte Dreiwege-Katalysatoren im Einsatz. Hierbei reduzieren die Abgaskomponenten CO und HC in bewährter Weise die Stickstoffoxide an edelmetallhaltigen Katalysatoren (Pt/Rh, Pd) unter Bildung der Hauptprodukte Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser.

Leider erweist sich die Abgasnachbehandlung beim Dieselmotor als wesentlich schwieriger als beim Ottomotor. Wegen des vergleichsweise hohen Sauerstoffgehalts im Abgas (Betriebsbereich mit Luftzahlen $\lambda > 1$) ist das Potential der im dieselmotorischen Abgas vorhandenen reduzierenden Komponenten (CO, HC) zu gering, um die darin enthaltenen Stickstoffoxide effizient zu entfernen. Dabei ist der λ -Wert das Verhältnis der in den Verbrennungsraum eingeführten zu der zur vollständigen Verbrennung theoretisch benötigten Luftmenge /2/. Das bislang aussichtsreichste Verfahren zur Verringerung des Gehalts an Stickstoffoxiden im Dieselmotorgas stellt die selektive katalysierte Reduktion (SCR) dar. Bei der klassischen Variante dieser Methode wird Ammoniak als Reduktionsmittel in den Abgasstrom eingebracht, um die unerwünschten Stickstoffoxide an geeigneten Katalysatoren unter Bildung von möglichst nur Stickstoff und Wasserdampf umzusetzen. Dieses Verfahren hat sich in der Vergangenheit zur Minderung des NO_x-Gehalts in den Abgasen von Kraftwerken bestens bewährt. Eine der ausstehenden Aufgaben stellt die Übertragung dieser erfolgreichen Technologie auf den Automobilssektor dar, insbesondere auf Fahrzeuge mit Diesel- oder Otto-DI-Motoren. Vor allem gilt es dabei, die Mitführung von Ammoniakgas aufgrund sicherheitstechnischer Bedenken im Fahrzeug zu vermeiden.

Eine der Möglichkeiten zur NH_3 -Generierung besteht in der Einspeisung von wäßriger Harnstofflösung in das sauerstoffhaltige Motorabgas, wobei der Harnstoff ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) durch thermohydrolytische Spaltung als Ammoniakquelle dient. Neben den verfahrenstechnischen Schwierigkeiten einer kontrollierten Dosierung des Reduktionsmittels in Aerosolform ist als Nachteil die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, wie beispielsweise Isocyanensäure (HNCO), zu nennen /3/. Darüber hinaus steht dem Einsatz wäßriger Harnstofflösungen deren zu hoher Gefrierpunkt entgegen. Die eutektische Temperatur des Systems Harnstoff/Wasser liegt nämlich bei $-11,5\text{ °C}$ bzw. mit Zusätzen um -16 bis -20 °C /4/, was nicht unbedingt den Anforderungen an die Wintertauglichkeit eines Betriebsstoffes im Kraftfahrzeug entspricht.

Gegenstand der Untersuchungen des vorliegenden Forschungsprojekts ist die verfahrenstechnische Optimierung einer neuartigen Möglichkeit der Reduktionsmittelbereitstellung mittels eines sogenannten Ammoniakgenerators, welcher im Fahrzeug integriert ist.

Der Betrieb eines solchen Generators mit festem Ammoniumcarbamat als Ammoniak-Quelle erweist sich als besonders geeignet /5/.

Bei Ammoniumcarbamat handelt es sich um eine von ihrer Handhabbarkeit und Toxizität nicht bedenkliche Substanz, die beim Erhitzen Ammoniak freisetzt und somit den SCR-Prozeß ermöglicht. Die Zersetzung in die Produkte NH_3 und CO_2 ist bei Zimmertemperatur bereits bemerkbar, bei 60 °C deutlich erkennbar und bei Temperaturen um ca. 100 °C vollständig. Deshalb ist eine Beheizung des Ammoniak-Generators beispielsweise über die Wärme des Kühlwassers im Fahrzeug möglich. Der Generator produziert lediglich bei Bedarf Ammoniak, welches dann unmittelbar durch chemische Reaktion am Katalysator verbraucht wird. Der entscheidende Vorteil einer solchen NH_3 -Erzeugung aus Feststoffen ist darin zu sehen, daß die gasförmigen Zersetzungsprodukte durch geeignete Ventile problemlos und kontrolliert dem Abgas zuführbar sind. Außerdem werden keinerlei weitere umweltbelastenden Verbindungen freigesetzt.

2. Aufgabenstellung

Im Blickpunkt des Interesses steht eine praxisorientierte Optimierung des Systems „NH₃-Generator + SCR-Katalysator“. Hierfür soll der bereits bestehende NH₃-Generator /5/ dahingehend verbessert werden, daß eine Adaption an eine bestehende Labor-SCR-Anlage ermöglicht wird. Dies erfordert zunächst den Umbau des NH₃-Generators mit dem Ziel eines beschleunigten Wärmeübergangs, um die noch relativ langen Relaxationszeiten, d.h. die Zeit, die nach einer Gasentnahme bis zum erneuten Aufbau des Systemdrucks verstreicht, zu verkürzen. Beim bisherigen Betrieb des Ammoniak-Generators mit lediglich einem Rezipienten nimmt das dem Gas zur Verfügung stehende Volumen aufgrund des sich verbrauchenden Feststoffs mit fortschreitender Versuchsdauer zu. Die bereitgestellte Menge an gasförmigem Ammoniak ist somit bei einer hohen Anfangsbeladung mit Ammoniumcarbammat relativ gering. Es erscheint deshalb sinnvoll, einen Zwischenbehälter zu integrieren, in den lediglich das Produktgas eingespeist und bei Bedarf entnommen werden kann. Nach der Installation des Zwischenbehälters ist sicherzustellen, daß zu jedem Zeitpunkt ausreichend Ammoniak zur Verfügung steht, um rasch auf Änderungen des Betriebszustands, wie sie beispielsweise bei Lastwechseln auftreten, reagieren zu können. Dazu muß der dafür notwendige NH₃-Volumenstrom festgelegt werden. Durch geeignete Variierung der Versuchsparameter, wie der Temperatur des Vorratsbehälters, dessen Beladung mit Ammoniumcarbammat und der Temperatur, respektive dem Druck im Zwischenbehälter, gilt es nun die Kombination zu ermitteln, die jederzeit eine ausreichende Menge an Ammoniak zur Verfügung stellt.

Im Hinblick auf den technischen Einsatz des Ammoniak-Generators soll eine Beheizung mit der Abwärme des Kühlwassers angestrebt werden. Dabei strömt das Kühlwasser durch einen Ringspalt, der den Reaktorraum umgibt. Die Beheizung erfolgt demnach durch indirekten Wärmetausch durch die Reaktorwand. Deshalb gilt es, den Wärmeübergang vom Heizmedium auf das Ammoniumcarbammat eingehend zu charakterisieren. Die Reaktionstemperatur spielt als Prozeßvariable bei der Optimierung der Reaktionsführung eine entscheidende Rolle. Es ist notwendig, die technisch maximal mögliche Reaktionstemperatur und somit die höchste Reaktorkapazität zu ermitteln.

Einen weiterführenden Arbeitsabschnitt stellt die Adaption des NH₃-Generators an eine bereits bestehende Labor-SCR-Anlage dar. Anhand eines geeigneten Katalysatorsystems werden Aktivitätsmessungen bezüglich der NO_x-Konversion vorgenommen, wobei als Reduktionsmittel einerseits Ammoniak andererseits Ammoniumcarbammat eingesetzt wird. Ziel dieser Untersuchungen ist der Nachweis, inwieweit sich Ammoniak ohne Nachteile durch Ammoniumcarbammat substituieren läßt.

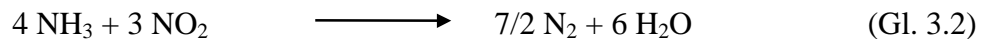
Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit stellt die Befüllung des Ammoniak-Generators mit Ammoniumcarbammat durch die direkte Synthese aus den gasförmigen Komponenten, nämlich NH₃ und CO₂ dar. Dieser Weg der Beschickung des Vorratsbehälters gewinnt vor allem dann

an Bedeutung, wenn der Ammoniak-Generator aus baulichen Gründen am Fahrzeug schwierig zugänglich und eine Neubefüllung mit dem Feststoff deshalb nur mit unverhältnismäßig hohem technischen Aufwand durchführbar ist. Allerdings ist dieser Weg der Befüllung nur dann akzeptabel, wenn sich die Bildungsgeschwindigkeit als ausreichend hoch herausstellt, um die „Betankung“ in möglichst kurzer Zeit zu vollziehen. Deshalb gilt es, die notwendigen kinetischen und thermodynamischen Daten dieser Reaktion zu ermitteln.

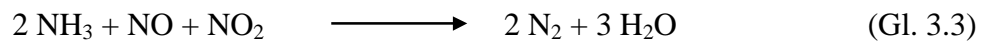
3. Theoretische Grundlagen

3.1 Das SCR-Verfahren

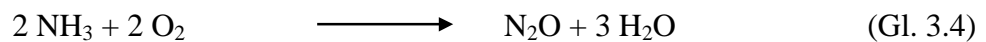
Dem SCR-Verfahren liegen die folgenden Reaktionen zugrunde /6/:



Neben den Gleichungen 3.1 und 3.2, bei denen das Stickstoffmonoxid und das Stickstoffdioxid jeweils als getrennte Partner mit NH_3 unter Bildung von Stickstoff und Wasser reagieren, können die Stickstoffoxide gemäß Gleichung 3.3 auch simultan mit dem Reduktionsmittel umgesetzt werden, sofern zuvor Anteile von NO zu NO_2 oxidiert wurden (Prinzip der Oxidation vor Reduktion).



Allerdings kann es auch zu zahlreichen unerwünschten Nebenreaktionen (Gl. 3.4 bis 3.8) kommen /6, 7/.



Als äußerst problematisch erweist sich vor allem die Bildung von Distickstoffoxid, dem sogenannten Lachgas, weil es ebenfalls als Schadgas einzustufen ist (Gl. 3.4 und Gl. 3.5). Zwar trägt N_2O nicht wie andere Schadgase direkt zur Bildung des sauren Regens und des für den Sommersmog verantwortlichen Ozons bei, ist aber aufgrund seines Beitrags zur Erwärmung der Erdatmosphäre als Treibhausgas einzustufen und somit unerwünscht.

Die gemäß den Gleichungen 3.6 und 3.7 ablaufenden Reaktionen führen den gesamten Vorgang des SCR-Verfahrens eigentlich ad absurdum, da durch sie NO_x nicht vernichtet, sondern erzeugt wird. Die im Fall von Gleichung 3.8 betrachtete Verbrennung von Ammoniak ist zwar vom ökologischen Standpunkt aus unbedenklich, da nur Stickstoff und Wasser entstehen, erhöht aber den Reduktionsmittelverbrauch und sollte deshalb ebenfalls vermieden werden. Zur vollständigen Reduktion von einem Stoffmengenanteil NO_x muß ein Stoffmengenanteil NH_3 zugeführt werden (vgl. Gl. 3.1). Eine geringere Dosierung an Reduktionsmittel begrenzt den maximal möglichen Umsatz an Stickstoffoxiden, während ein

Überangebot dagegen zum Austritt des Ammoniaks nach dem Katalysator führt (NH₃-Schlupf).

3.1.1 Parameter und Meßwerte

Um Meßwerte und Ergebnisse, die in kleinem Maßstab in Laborversuchen erzielt werden, auf die in der Praxis zum Einsatz kommenden Systeme übertragen zu können (scale-up), ist es notwendig, Meßgrößen zu verwenden, die eine vergleichende Beurteilung erlauben, unabhängig von der Dimension des Reaktors. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von intensiven Größen.

Somit können die im Laboratorium mit Hilfe eines simulierten dieselmotorischen Abgases und eines ausgewählten Katalysators erhaltenen Daten direkt mit denjenigen verglichen werden, die unter realen Bedingungen auf dem Motorprüfstand ermittelt werden. Im folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Größen definiert und erklärt.

Der Umsatzgrad U (kurz Umsatz):

$$U = \frac{c_{i,\text{ein}} - c_{i,\text{aus}}}{c_{i,\text{ein}}} \quad (\text{Gl. 3.9})$$

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

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

Der Umsatz ist die während der Reaktionsdauer umgesetzte Menge einer bestimmten Komponente, ausgedrückt in Bruchteilen (bzw. in Prozenten) der eingesetzten Menge dieser Komponente /8/. Hierbei handelt es sich um eine dimensionslose Größe, die unabhängig von der eingesetzten Stoffmenge ist.

Das Feedverhältnis α :

$$\alpha = \frac{c_{\text{NH}_3,\text{ein}}}{c_{\text{NO}_x,\text{ein}}} \quad (\text{Gl. 3.10})$$

Im hier vorliegenden Fall der selektiven katalysierten Reduktion von Stickstoffoxiden mit NH₃ beschreibt α das Verhältnis der Eingangskonzentrationen von Ammoniak und NO_x. Bei stöchiometrischer Dosierung von NH₃ und NO_x ist das Feedverhältnis $\alpha = 1$. Der angelsächsische Ausdruck „Feed“ ist zum terminus technicus geworden.

Die Raumgeschwindigkeit S.V. (engl.: space velocity) [h^{-1}]:

$$\text{S.V.} = \frac{\dot{V}}{V_{\text{Kat}}} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

mit

\dot{V} = Abgasvolumenstrom

V_{Kat} = Katalysatorvolumen

In der deutschsprachigen Literatur wird die Raumgeschwindigkeit auch als Reaktorbelastung oder Volumenleistung bezeichnet /9/. Darunter versteht man den einem Reaktor zugeführten Volumenstrom (m^3/h) bezogen auf die Volumeneinheit des Reaktionsvolumens oder, wie in diesem Fall, die Volumeneinheit des Katalysators (m^3). Als Einheit ergibt sich aus den eingesetzten Größen eine reziproke Zeit (h^{-1}).

3.2 Herstellung von Trägerkatalysatoren

Bei dem in dieser Arbeit beispielhaft untersuchten Kontakt handelt es sich um einen in Eigenpräparation hergestellten wabenförmigen Trägerkatalysator. Das Konzept des Trägerkatalysators, bei dem auf einem Trägermaterial die katalytisch wirksamen Komponenten aufgebracht sind, hat sich bereits im Fall des beim Ottomotor eingesetzten 3-Wege-Katalysators bewährt. Der Wabenkörper enthält in Anströmrichtung des Abgases durchgehende Kanäle, wodurch auch bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten nur ein geringer Druckverlust entsteht. Die Zelldichte beträgt 400 cpsi (cells per square-inch), entsprechend etwa 64 Zellen/ cm^2 .

Als Katalysatorgrundkörper wird hier Cordierit verwendet, ein Magnesium-Aluminium-Silikat mit der allgemeinen Zusammensetzung $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ /10/. Der Vorteil dieses Materials liegt in seiner extremen Temperaturwechselbeständigkeit, was sich in einem geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ausdrückt ($\alpha_{20-300^\circ\text{C}} = 10^{-6}/\text{K}$) /11/.

Die Wandstärke des Wabenkörpers beläuft sich auf ca. 0,2 mm.

Der Cordieritträger wird mit einem Überzug, dem sogenannten Washcoat, versehen, um die spezifische Oberfläche des Katalysators zu erhöhen. Die Beschichtung des Grundkörpers erfolgt mit Hilfe der Sol/Gel Technik. Schließlich ist der Kontakt noch mit der katalytisch aktiven Komponente zu versehen. Diese wird unter Verwendung eines Tränkverfahrens auf den beschichteten Träger aufgebracht wird. Durch abschließende thermische Aktivierung wird dieser Katalysatorvorläufer in die katalytisch aktive Form überführt.

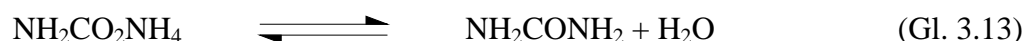
Für eine ausführliche Darstellung dieser Prozesse wird auf die weiterführende Literatur verwiesen /12, 13/.

3.3 Chemische und physikalische Eigenschaften von Ammoniumcarbamat

Bei Ammoniumcarbamat handelt es sich um das Ammoniumsalz der Carbaminsäure (H_2NCOOH), die in freiem Zustand nicht bekannt ist /14/. Ammoniumcarbamat entsteht durch direkte Reaktion der gasförmigen Komponenten Ammoniak und Kohlendioxid im molaren Verhältnis von 2:1 unter Ausschluß von Wasser. An Luft ist Ammoniumcarbamat die flüchtigste Verbindung aus NH_3 und CO_2 . Die Substanz zerfällt oberhalb ihres Sublimationspunkts von $60\text{ }^\circ\text{C}$ wieder in die Edukte (Gl. 3.12).



Beim Erhitzen von Ammoniumcarbamat in einem abgeschlossenen System läßt sich bereits bei Temperaturen ab ca. $115\text{ }^\circ\text{C}$ eine merkliche Umwandlung zu Harnstoff beobachten /15/.



Mit steigender Temperatur nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit stark zu, wobei das bei der Reaktion gebildete Wasser autokatalytisch wirkt, da es den Schmelzpunkt erniedrigt und die Umwandlung des Ammoniumcarbamats nur in der flüssigen Phase mit nennenswerter Geschwindigkeit stattfindet. In einem Liter Wasser lösen sich maximal 790 g Ammoniumcarbamat. Der pH-Wert einer gesättigten Lösung bei einer Ammoniumcarbamat-Konzentration von $c = 10,12\text{ mol/l}$ beträgt 10,5. In Tabelle 1 ist die Erniedrigung des Festpunkts wäßriger Ammoniumcarbamat-Lösungen und deren pH-Wert in Abhängigkeit von der Konzentration aufgezeigt.

Tab. 1: Erniedrigung des Festpunkts wäßriger Ammoniumcarbamat-Lösungen und deren pH-Wert in Abhängigkeit von der Konzentration							
Konzentration [mol/l]	0,1	0,5	1,0	5,0	6,0	7,0	10,12
Festpunkt [$^\circ\text{C}$]	- 5,0	- 7,5	- 10,0	- 19,0	- 23,5	- 25	- *
pH-Wert [-]	9,2	9,5	9,8	10	10,2	10,4	10,5

* Bei Konzentrationen von $c > 7\text{ mol/l}$ beginnt das Salz beim Abkühlen wieder auszufallen.

In Deutschland beträgt die Produktion von Ammoniumcarbamat ohne Berücksichtigung der als Nebenprodukt bei der Harnstoff-Produktion anfallenden Menge z.Z. lediglich rund 1000 t/a, entsprechend der bisher geringen Nachfrage. Die Haupteinsatzgebiete zur Weiterverarbeitung liegen in der Kosmetikindustrie und der Herstellung von

Schädlingsbekämpfungsmitteln. Darüber hinaus findet Ammoniumcarbamat als Bestandteil des Backpulvers Verwendung /16/.

3.4 Bestimmung kinetischer und thermodynamischer Daten für die Bildung von Ammoniumcarbamat aus Ammoniak und Kohlendioxid

Für eine mögliche Befüllung des Ammoniak-Generators mit Ammoniumcarbamat steht hier vor allem die Ermittlung formalkinetischer Daten für die Bildungsreaktion aus den Gasen NH_3 und CO_2 im Blickpunkt des Interesses. Weiterhin gilt es hinsichtlich einer Reaktormodellierung thermodynamische Größen, wie die freie Reaktionsenthalpie ΔG , die Reaktionsenthalpie ΔH_r und die Entropie ΔS zu bestimmen.

Die zentrale physikalisch-chemische Größe zur Berechnung dieser Daten stellt die Gleichgewichtskonstante K für Reaktion 3.12 dar. Dabei läßt sich die Gleichgewichtskonstante allgemein über das Massenwirkungsgesetz formulieren. Handelt es sich bei der betrachteten Reaktion um ein heterogenes Gleichgewicht, so wird der reine Feststoff bezüglich seiner Aktivität a auf den Wert 1 festgelegt. So lautet der allgemeine Ausdruck nach dem Massenwirkungsgesetz für die betrachtete Reaktion:

$$K = \frac{1}{a_{\text{NH}_3}^2 \cdot a_{\text{CO}_2}} \quad (\text{Gl. 3.14})$$

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

$$K_{\left(\frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_0}\right)^2 \cdot \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_0}\right)} \quad (\text{Gl. 3.15})$$

Bei Gleichgewichtsbetrachtungen wird üblicherweise jedoch nicht die dimensionslose Konstante $K_{(p/p_0)}$, sondern die Konstante K_p verwendet, die in diesem Fall die Dimension bar^{-3} annimmt und sich über die jeweiligen Gleichgewichtsdrücke bei der Dissoziation von Ammoniumcarbamat in Ammoniak und Kohlendioxid bestimmen läßt.

$$K_p = \frac{1}{p_{\text{NH}_3}^2 \cdot p_{\text{CO}_2}} \quad (\text{Gl. 3.16})$$

Mit Kenntnis der dimensionslosen Gleichgewichtskonstante $K_{(p/p_0)}$ läßt sich nach Gleichung 3.17 die freie Reaktionsenthalpie ΔG berechnen.

$$\Delta G = - RT \ln K_{(p/p_0)} \quad (\text{Gl. 3.17})$$

Des Weiteren kann die Reaktionsenthalpie ΔH_r mittels der Beziehung nach van't Hoff ermittelt werden (Gl. 3.18), indem man $\ln K_{(p/p_0)}$ gegen die reziproke Temperatur aufträgt.

$$d \ln K_{(p/p_0)} / d(1/T) = - \Delta H_r / R \quad (\text{Gl. 3.18})$$

Man erhält eine Gerade mit der Steigung $-\Delta H_r / R$, wobei R die ideale Gaskonstante darstellt. Dieses Verfahren stellt eine nicht-kalorimetrische Methode zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie dar [17]. Schließlich kann die Entropie ΔS unter Verwendung von ΔG und ΔH über die sogenannte Gibbs-Helmholtz-Funktion (Gl. 3.19) berechnet werden.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Gl. 3.19})$$

Bei der Ermittlung von kinetischen Daten für die Bildung von Ammoniumcarbamat ist die Gleichgewichtskonstante ebenfalls von entscheidender Bedeutung [18]. Mit Kenntnis der Zersetzungskinetik [5] ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{Bild} für die Bildung von Ammoniumcarbamat (vgl. Gl. 3.12) unmittelbar aus der Gleichgewichtskonstanten erhältlich (Gl. 3.20).

$$k_{\text{Bild}} = K_p \cdot k_{\text{Zers}} \quad (\text{Gl. 3.20})$$

4. Apparativer Aufbau und Gasanalytik

4.1 Der Ammoniak-Generator

Das zur selektiven katalysierten Reduktion von Stickstoffoxiden benötigte Ammoniak wird durch Thermolyse von Ammoniumcarbamat bereitgestellt. Abbildung 1 zeigt das Fließschema des im Rahmen des Forschungsprojekts konzipierten Ammoniak-Generators.

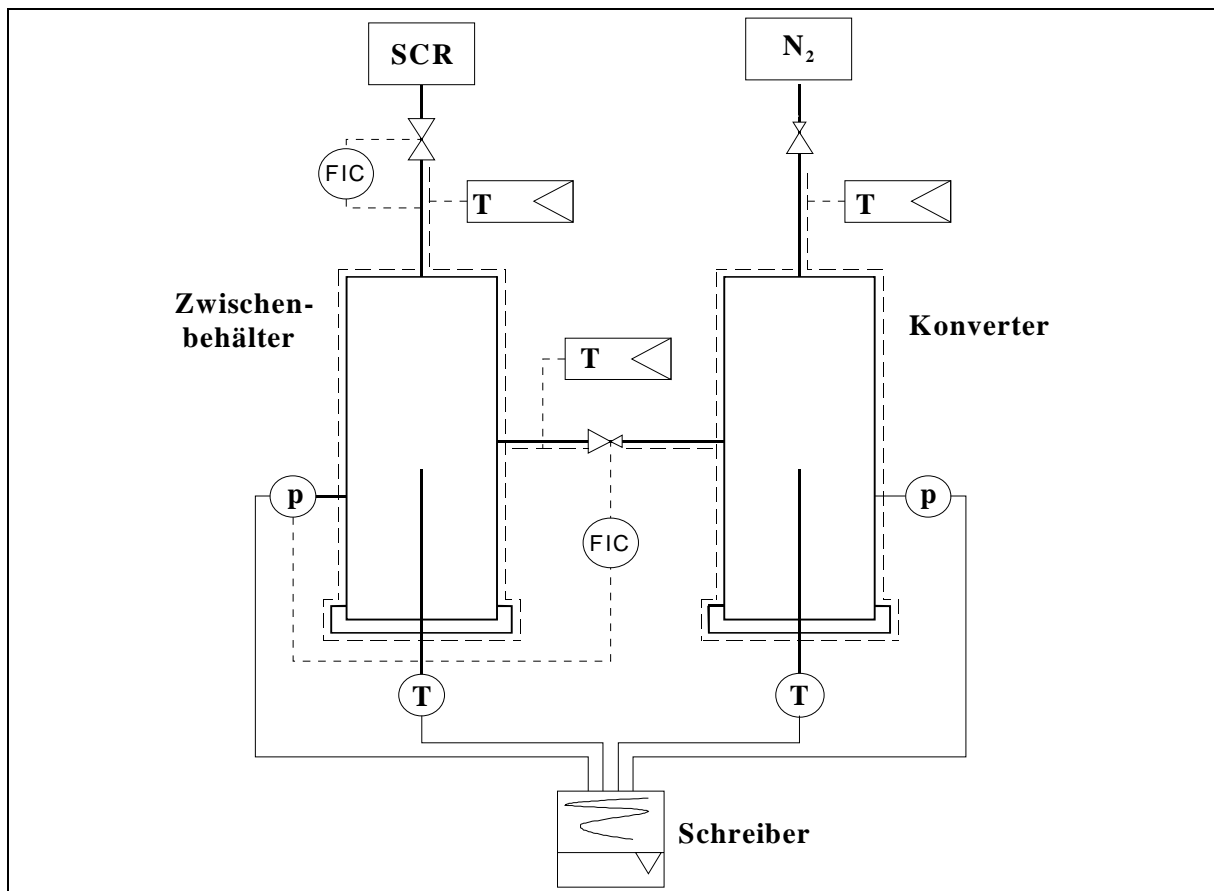


Abb. 1: Schematischer Versuchsaufbau des Ammoniak-Generators

Die Labor-Versuchsanlage besteht im wesentlichen aus drei Funktionseinheiten: einem Reaktor, in dem das Ammoniumcarbamat thermolytisch zersetzt wird, einem Zwischenbehälter, in den das NH₃-haltige Gas eingespeist wird, und einer Dosiereinheit, welche eine exakte Reduktionsmittelzugabe zum simulierten Dieselabgas gewährleistet. Beide Rezipienten haben ein Volumen von ca. 260 cm³ und sind aus Edelstahl gefertigt.

Die Beschickung des Konverters mit Feststoff erfolgt über eine Flanschöffnung am Rohrende. Die Temperaturen werden sowohl im Zentrum des Konverters als auch im Zentrum des Zwischenbehälters mit Hilfe von NiCr-Ni-Thermoelementen gemessen. Die Befüllung des Zwischenbehälters mit Produktgas erfolgt über ein Regelventil. Mit Hilfe von Drucksensoren (Fa. Burster, Gernsbach), deren frontbündige Edelstahl-Membran direkt mit dem in den

Rezipienten befindlichen Gas in Kontakt steht, wird der jeweilige Systemdruck gemessen. Zur Reduktionsmitteldosierung kommt ein beheizbarer Massendurchflußregler (Fa. MKS Instruments, München) zum Einsatz. Am Reaktor ist ein zusätzliches Ventil für eine eventuelle Inertgasdosierung vorgesehen. Das gesamte Rohrleitungssystem wird über elektrische Widerstandsheizungen temperiert. Alle Meßgrößen werden von einem Schreiber erfaßt und aufgezeichnet.

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

- die Gasdosierung,
- die Flüssigkeitsdosierung,
- den Reaktorteil und
- die Analytik.

4.2 Die Gasdosierung

Zur Durchführung praxisnaher Experimente werden in der SCR-Laboranlage vier Gas-komponenten zu einem Gesamtgasstrom vereinigt. Als Trägergase dienen Stickstoff und Sauerstoff. Als Reaktivgase werden NO_x und NH_3 verwendet, die aus handelsüblichen Gasflaschen dosiert werden.

Die gewünschte Zusammensetzung des synthetischen dieselmotorischen Abgases, das neben Stickstoff 6,5 Vol.-% Sauerstoff enthält, wird über thermische Massendurchflußregler (mass-flow-controller) (MKS Instruments, München) gesteuert. Somit ist eine genaue Zusammen-setzung des Gesamtvolumenstroms gewährleistet.

4.3 Die Flüssigkeitsdosierung

Die Wasserdosierung erfolgt über eine Zweistoffdüse (Schlick GmbH, Coburg), in der das Wasser zerstäubt und sofort in den Gasstrom eingebracht wird. Der Düse ist ein Massendurchflußregler (Wagner Meß- u. Regeltechnik GmbH, Offenbach) vorgeschaltet, der den geforderten Wasseranteil von 5 Vol.-% liefert.

4.4 Der Reaktorteil

Der Reaktor besteht aus einem Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 21 mm, das von einem Rohrofen beheizt wird. Der Ofen ist mit einer Steuerung ausgestattet, die eine Programmierung der Ofenparameter, wie beispielsweise die Aufheizgeschwindigkeit und die Zieltemperatur gestattet. Die Temperatur wird unmittelbar hinter dem Kontakt über ein

Thermoelement gemessen. Die verschiedenen Bestandteile der Anlage sind über beheizte Edelstahlrohre miteinander verbunden, wodurch Kondensationsprozesse ausgeschlossen werden können. Abbildung 2 zeigt das Fließbild der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Anlage.

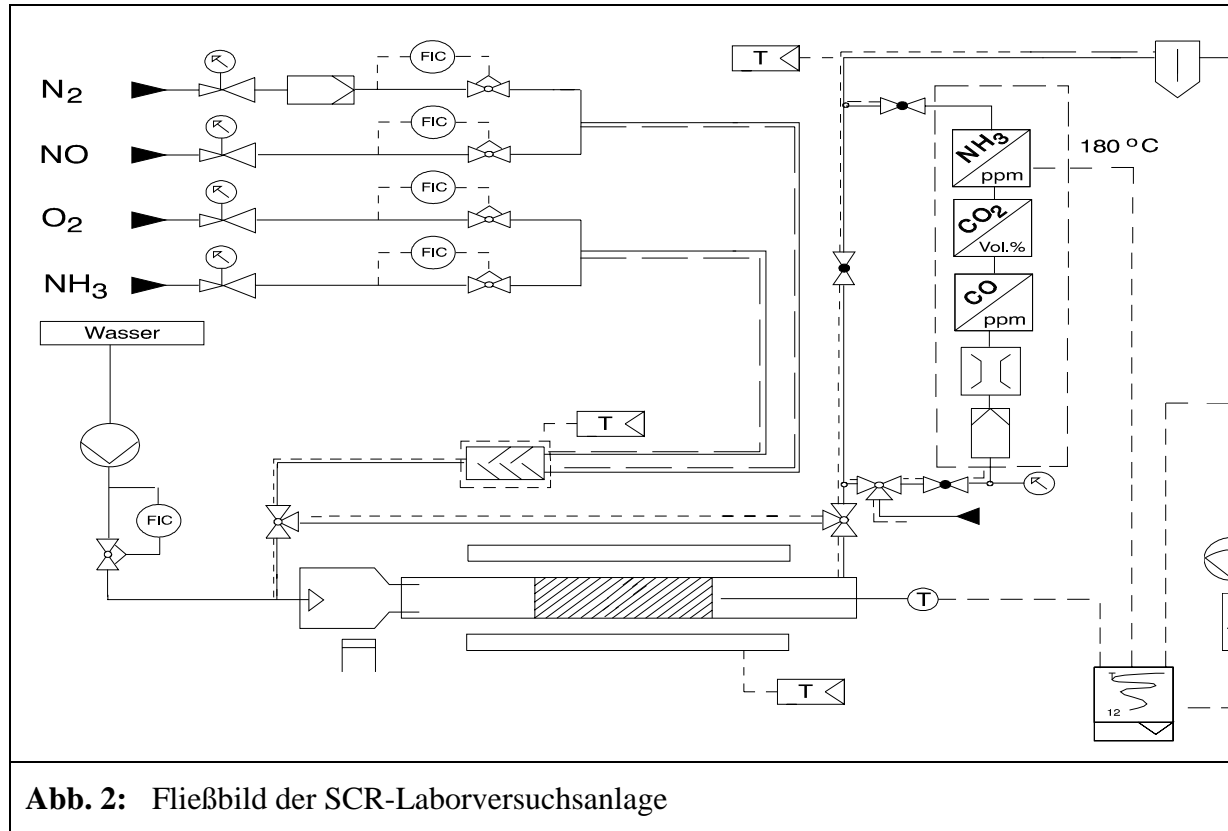
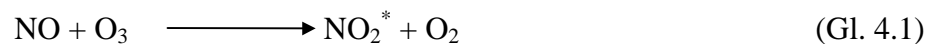


Abb. 2: Fließbild der SCR-Laborversuchsanlage

4.5 Die Chemilumineszenz

Zur Erfassung der NO_x-Konzentration wird das Chemilumineszenz-Verfahren herangezogen /19/. Dabei wird dem angesaugten Proben gas im Analysator durch elektrische Entladung erzeugtes Ozon (O₃) zugesetzt, wobei folgende Reaktionen ablaufen:



Bei der Reaktion entsteht dabei zu ca. 20 % elektronisch angeregtes NO₂^{*} (Gl. 4.1), welches unter Emission elektromagnetischer Strahlung wieder in den Grundzustand übergeht (Gl. 4.2). Diese Chemilumineszenz wird photoelektrisch detektiert. Der überwiegende Teil des angeregten NO₂^{*} wird jedoch strahlungslos über Stöße mit anderen Molekülen (M) desaktiviert (Gl. 4.3). Da die Wahrscheinlichkeit, daß ein angeregtes NO₂^{*}-Molekül seine Energie strahlungslos an den Stoßpartner M abgibt, proportional mit dem Absolutdruck steigt,

muß der Prozeß bei niedrigem Druck (ca. 30 mbar) ablaufen, um eine hohe Lichtausbeute zu erzielen. Um NO_2 im Proben gas messen zu können, muß es vor der Meßkammer zu NO reduziert werden. Dazu strömt das Gas durch einen Konverter, in dem die NO_2 -Reduktion an einem Metallkatalysator bei $415\text{ }^\circ\text{C}$ stattfindet. Da im zu untersuchenden Proben gas NO und NO_2 nebeneinander vorliegen, wird durch den Einsatz des Konverters die Summe $[\text{NO}] + [\text{NO}_2] = [\text{NO}_x]$ gemessen.

Wird nun gleichzeitig das ursprünglich im Proben gas vorhandene NO direkt gemessen, so kann der NO_2 -Gehalt über die folgende Differenzbildung bestimmt werden.

$$[\text{NO}_2] = [\text{NO}_x] - [\text{NO}]$$

Die simultane Messung wird durch ein Zweikammervorgehen ermöglicht. Hierbei wird der in das Gerät eintretende Proben gasstrom geteilt. Eine Hälfte wird direkt in die erste Meßkammer geführt ($[\text{NO}]$ -Bestimmung), die andere passiert zunächst den Konverter, bevor sie in die zweite Meßkammer gelangt ($[\text{NO}] + [\text{NO}_2]$ -Bestimmung) /19/. Abbildung 3 zeigt das Funktionsprinzip, das der Chemilumineszenz-Messung zugrunde liegt.

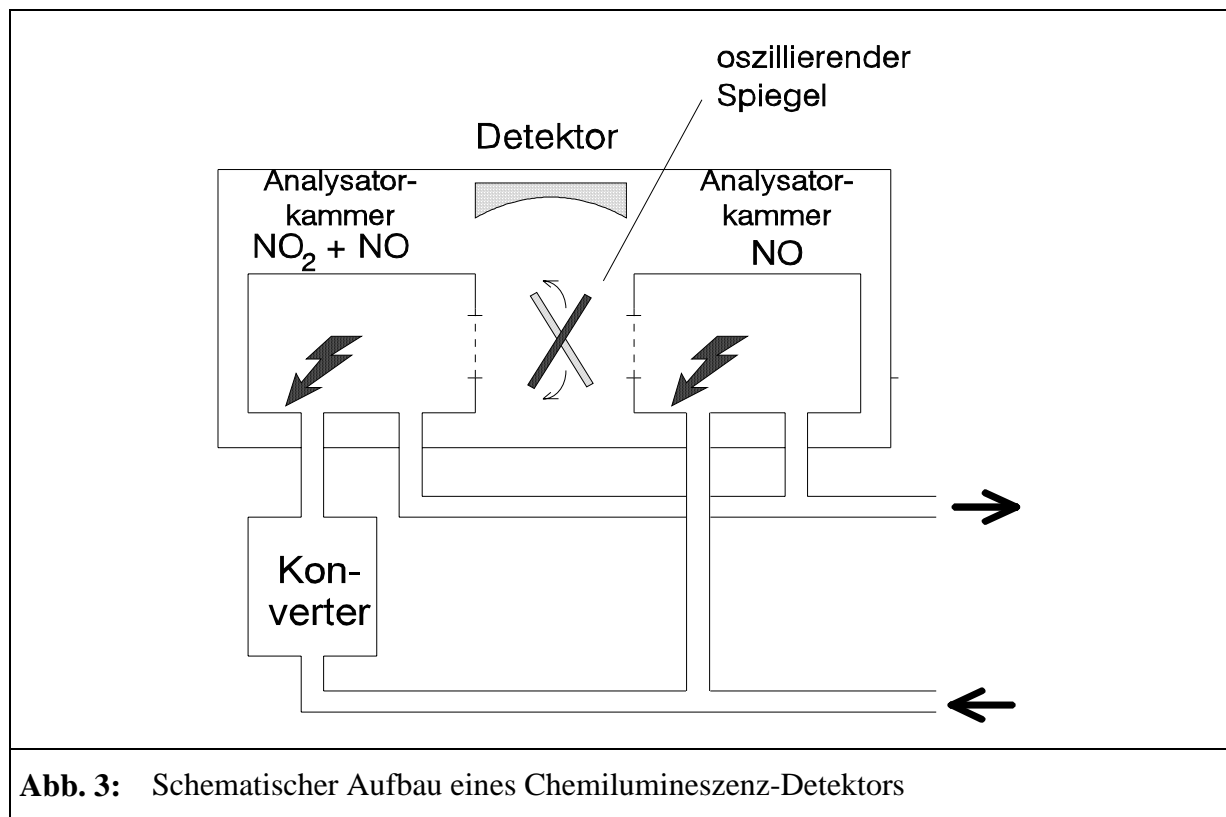


Abb. 3: Schematischer Aufbau eines Chemilumineszenz-Detektors

4.6 Die NDIR-Spektroskopie

Die nicht dispersive Infrarot-Spektroskopie erhält ihren Namen durch die Tatsache, daß das zur Analyse eingestrahlte elektromagnetische Teilspektrum nicht in seine monochromatischen Bestandteile zerlegt wird /20/.

Moleküle, die aus unterschiedlichen Atomen aufgebaut sind, besitzen die Eigenschaft, IR-Strahlung zu absorbieren. Die Aufnahme der Strahlungsenergie erfolgt für jede Molekülarart charakteristisch und entspricht der Anhebung des Moleküls in einen Zustand höherer Rotations- und Schwingungsenergie. Entscheidend ist, daß die Energie der eingestrahnten elektromagnetischen Welle genau der Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand entspricht. Diese Resonanzbedingung wird nur für eine diskrete Frequenz des elektromagnetischen Spektrums erfüllt und führt zur Identifikation des Moleküls.

Für die NDIR-Methode gelten dieselben Auswahlregeln wie bei der IR-Spektroskopie. Bezüglich der Grundlagen der Infrarot-Spektroskopie wird auf die Lehrbücher der Physikalischen Chemie verwiesen /17, 18, 21/.

Nicht dispersive Gasanalysatoren sind auf die Messung einer fest gewählten Gaskomponente ausgelegt. Der erzeugte IR-Strahl wird an einem Strahlenteiler in einen Referenz- und einen Meßstrahl zerlegt. Der Referenzstrahl durchläuft eine Küvette, die mit einem IR-inaktiven Gas gefüllt ist (N_2). Seine Intensität wird dadurch nicht abgeschwächt. Der Meßstrahl wird durch eine Küvette geführt, die das zu untersuchende Probengas enthält. Je nach Konzentration des IR-aktiven Meßgases wird die Intensität, dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz folgend, vermindert /11, 12/.

Den Küvetten sind zwei Empfängerammern nachgeschaltet, die eine definierte Konzentration des zu detektierenden Gases beinhalten. Die nach Durchlaufen der Küvetten verbleibende IR-Strahlung wird vom Gas in den Empfängerammern absorbiert, mit der Folge einer Erwärmung des Gases. Durch die Intensitätsdifferenz der eintretenden Strahlung erwärmt sich das Gas unterschiedlich stark, so daß sich ein Druckgradient zwischen den Kammern ausbildet. Über einen Verbindungskanal, in dem sich ein Strömungsdetektor befindet, kommt es zum Druckausgleich zwischen den Kammern. Diese Ausgleichsströmung wird gemessen und in konzentrationsabhängige Spannungssignale umgewandelt. Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau und das Meßprinzip eines NDIR-Spektrometers.

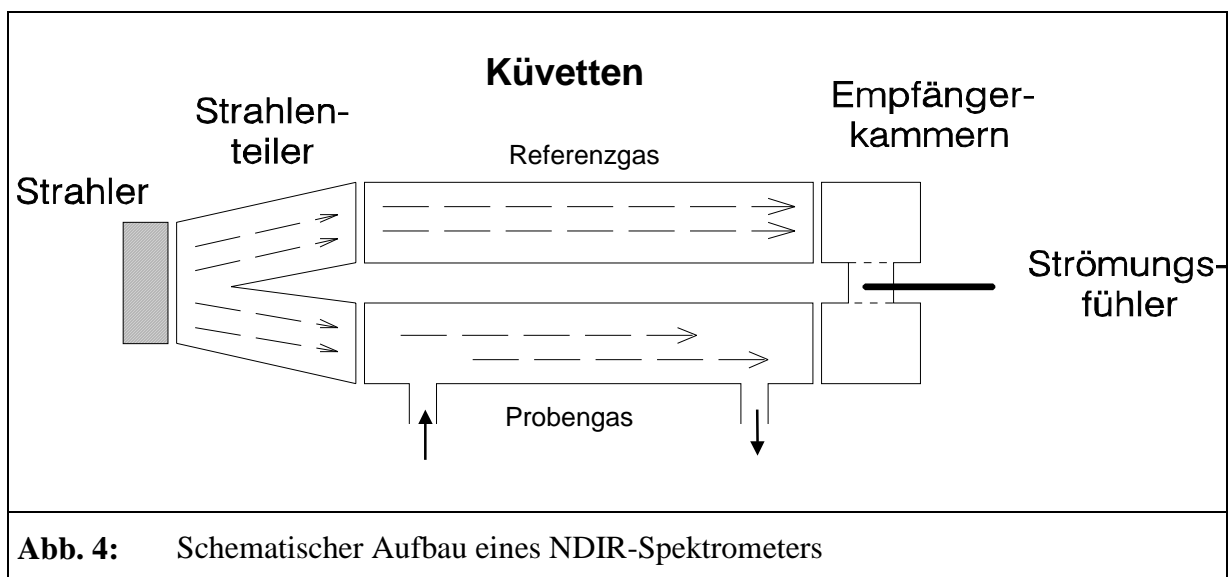


Abb. 4: Schematischer Aufbau eines NDIR-Spektrometers

Alle Meßgeräte sind mit einem Schreiber verbunden, der die ermittelten Werte der beteiligten Komponenten und die Temperatur aufzeichnet.

Eine Übersicht über die verwendeten Analysengeräte, die zu bestimmenden Substanzen, den Meßbereich und das zum Nachweis der einzelnen Komponenten herangezogene Meßprinzip ist in Tabelle 2 gegeben.

Tab. 2: Verwendete Analysengeräte zur Bestimmung der Gaskonzentrationen			
Substanz	Meßprinzip	Meßbereich	Gerät/Hersteller
NO, NO ₂	Chemilumineszenz	0-10000 ppm	CLD 700 El ht/ ECO PHYSICS
NH ₃	NDIR-Spektroskopie	0-1500 ppm	Binos HT 5.3/ Leybold-Heraeus
N ₂ O	NDIR-Spektroskopie	0-500 ppm	Ultramat 5E/ Siemens

5. Adaption des Ammoniak-Generators an eine SCR-Laboranlage

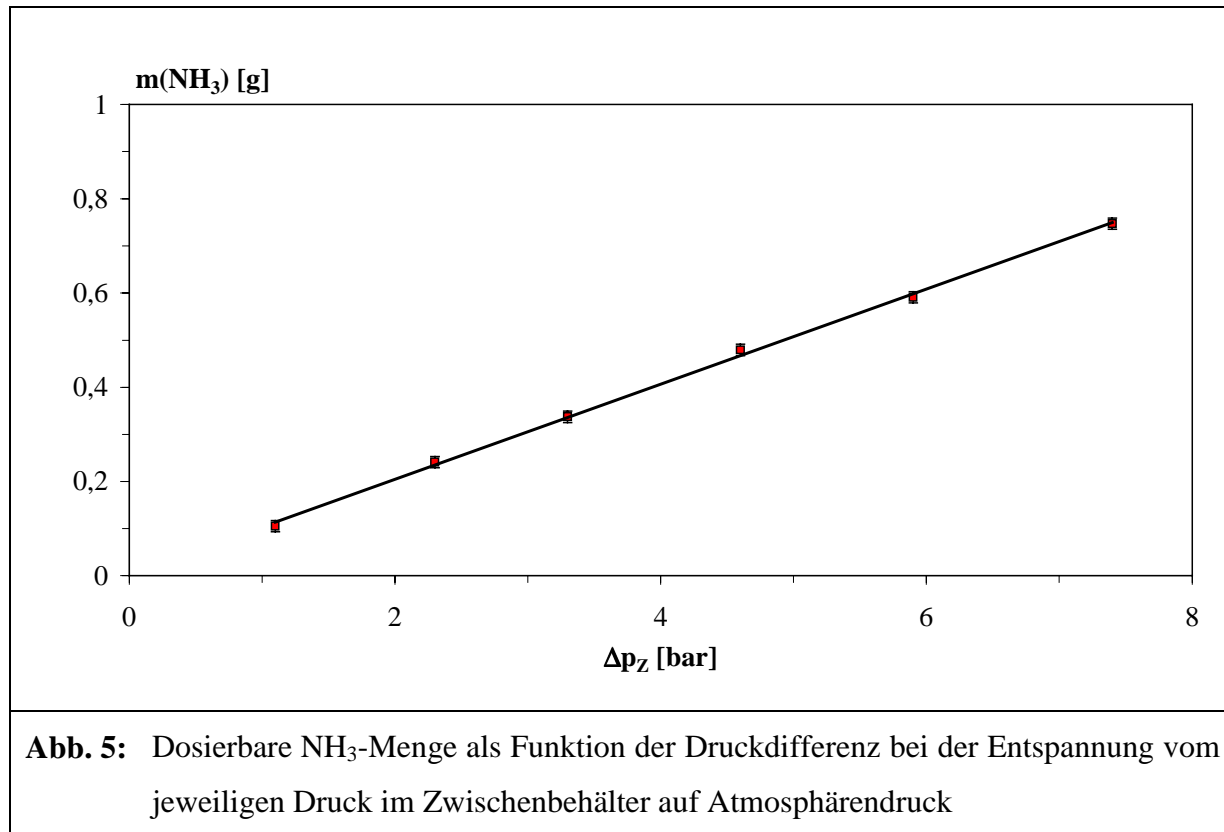
5.1 Versuche zur Bereitstellung von Ammoniak im Zwischenbehälter

Entscheidend für die Adaption des Ammoniak-Generators an die SCR-Anlage ist die Kenntnis der im Zwischenbehälter zur Verfügung stehenden Reduktionsmittelmenge in Abhängigkeit des Druckes bzw. der Temperatur. Das Ziel der nachfolgenden Untersuchungen stellt folglich die quantitative Beschreibung der bereitgestellten NH₃-Menge beim jeweiligen Systemdruck für einen Behälter beliebigen Volumens dar.

Dazu wird der Vorratsbehälters mit Ammoniumcarbamat beschickt. Durch Erhöhung der Temperatur auf Werte zwischen 74 und rund 100 °C erfolgt die Zersetzung des Ammoniumcarbamats. Mit der Temperaturerhöhung ist ein Anstieg des jeweiligen Systemdrucks im Vorratsbehälter (p_V) verbunden. Nach der Einstellung des Gleichgewichtsdrucks wird das im Vorratsbehälter mittels Thermolyse erzeugte Gasgemisch, das im wesentlichen aus NH₃ sowie CO₂ (molares Verhältnis von 2:1) besteht, über ein Ventil in den Zwischenbehälter entspannt. Danach wird das Gasgemisch, ausgehend vom jeweiligen Druck im Zwischenbehälter, auf Atmosphärendruck entspannt und durch einen Absorber geleitet, in dem Ammoniak vollständig aufgenommen und sodann quantitativ bestimmt wird. Die mit der Entspannung verbundene Druckabnahme im Zwischenbehälter wird im folgenden mit Δp_Z bezeichnet. Um eine Kondensation des Gasgemisches und somit eine Rückreaktion zum Ammoniumcarbamat zu vermeiden, werden Konverter und Zwischenbehälter auf der gleichen Temperatur gehalten. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der quantitativen NH₃-Analyse dieser Versuchsreihen zusammengefaßt.

Tab. 3: Im Zwischenbehälter bereitgestellte NH ₃ -Menge in Abhängigkeit von der Druckdifferenz bei der Entnahme						
Entnahme	E1	E2	E3	E4	E5	E6
T _Z [°C]	74	81	86	92	97	101
Δp_Z [bar]	1,1	2,3	3,3	4,6	5,9	7,4
NH ₃ [g]	0,105	0,241	0,337	0,479	0,591	0,747

In Abbildung 5 ist die freiwerdende Ammoniak-Menge als Funktion dieser Druckdifferenz aufgetragen. Als Ergebnis erhält man eine lineare Zunahme der bereitgestellten NH₃-Menge.



Die freiwerdende NH₃-Menge nimmt erwartungsgemäß mit der Druckdifferenz im Zwischenbehälter Δp_Z zu. Man erhält unter den Versuchsbedingungen eine freigesetzte Ammoniak-Menge von rund 0,1 g/bar. Daraus folgt, daß nach einer Normierung auf ein Volumen von 1 Liter des Zwischenbehälters pro Druckminderung um 1 bar 0,38 g Ammoniak zu entnehmen sind. Somit läßt sich die in einem Zwischenbehälter beliebigen Volumens bereitgestellte Reduktionsmittelmenge in Abhängigkeit vom Druck wie folgt abschätzen:

$$m(\text{NH}_3) = 0,38 \text{ g}/(\text{l}\cdot\text{bar})\cdot\Delta p_Z\cdot V_Z \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Ein weiteres Ziel dieses Forschungsvorhabens stellt die Adaption des Ammoniak-Generators an eine bestehende Labor-SCR-Anlage dar. Anhand von Aktivitätsmessungen bezüglich des NO_x-Umsatzes an einem geeigneten Katalysatorsystem (vgl. Abschnitt 5.3) soll nachgewiesen werden, inwieweit sich Ammoniak aus einer handelsüblichen Gasflasche als Reduktionsmittelquelle durch den mit Ammoniumcarbamat betriebenen Ammoniak-Generator substituieren läßt.

Bei der Implementierung des Ammoniak-Generators an die Labor-SCR-Anlage muß eine kontinuierliche NH₃-Dosierung zum Simulatabgas gewährleistet sein. Daher wird das Reduktionsmittel aus dem Zwischenbehälter entnommen. Sinkt nun bei der NH₃-Entnahme die im Zwischenbehälter enthaltene Gasmenge auf ein gewisses Druckniveau ab, so wird der Zwischenbehälter aus dem Vorratsbehälter nachgefüllt, bis eine erwünschte Druckobergrenze erreicht ist. Abbildung 6 zeigt einen typischen Versuchsverlauf, bei dem die Temperatur beider Rezipienten lediglich rund 80 °C beträgt. Der Druck im Vorratsbehälter liegt bei ca.

3,5 bar, während für den Zwischenbehälter ein Druckintervall Δp_Z zwischen 0,5 und 1 bar gewählt wird.

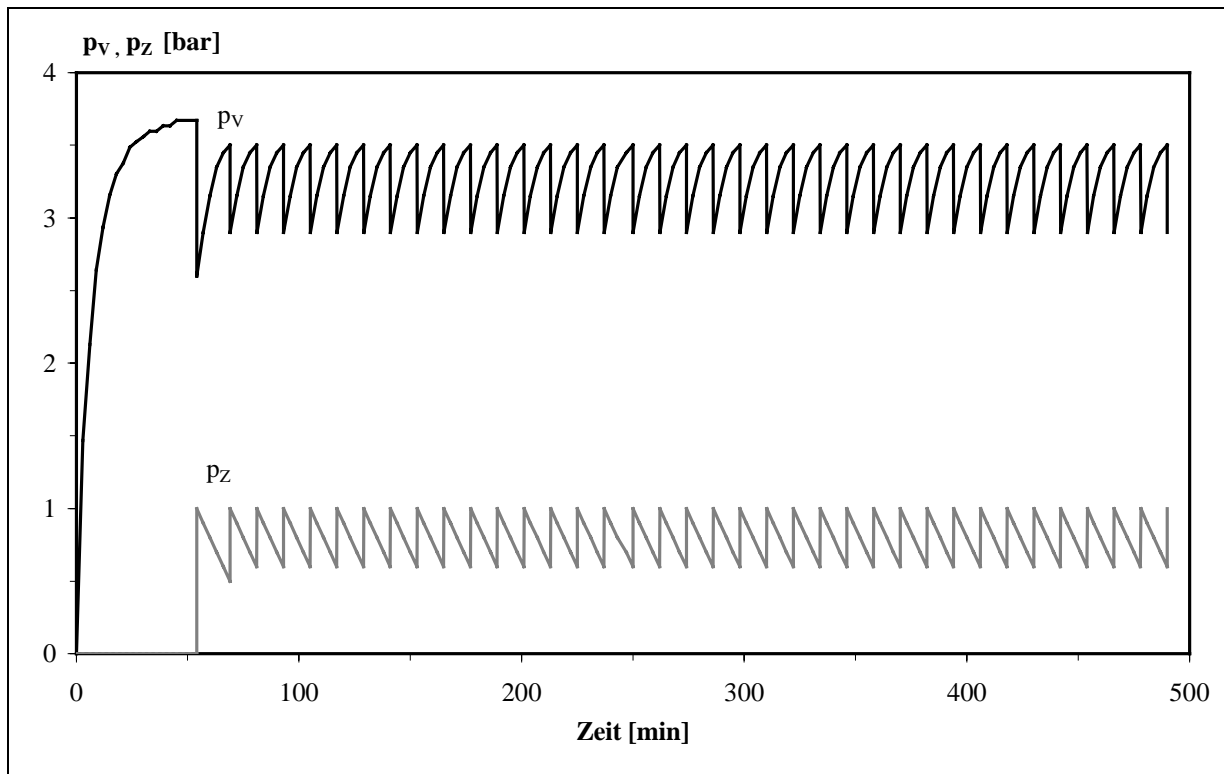


Abb. 6: Jeweils gemessener Druckverlauf p im Vorrats- (V) bzw. Zwischenbehälter (Z) bei kontinuierlicher Gasentnahme ($T_V = T_Z = 80 \text{ °C}$)

Durch geeignete Einstellung der Druckgrenzen wird gewährleistet, daß jederzeit ausreichend Ammoniak-Gas zur Verfügung steht, um die im Abgas enthaltenen Stickstoffoxide wirksam zu reduzieren.

5.2 Verwendetes Katalysatorssystem

Bei dem eingesetzten Kontakt handelt es sich um einen typischen SCR-Trägerkatalysator, der in Eigenpräparation hergestellt wird. Als Träger fungiert hier ein Cordierit-Wabenkörper (400 Zellen/inch²), der mit einem sog. Washcoat versehen ist. Diese Zwischenschicht besteht im wesentlichen aus WO₃-stabilisiertem TiO₂ (Anatas) und dient als oberflächenreiche Zwischenschicht für die eigentliche katalytisch aktive Komponente. Im vorliegenden Fall wird V₂O₅ als Aktivkomponente verwendet. In Tabelle 4 sind die wichtigsten Eigenschaften des verwendeten Katalysators zusammengefaßt.

Tab. 4: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Katalysators

Katalysatorform:	Wabenkörper
Trägermaterial:	Cordierit
Zellendichte:	400 cpsi
Precursor:	Ti(etacac) ₂ (OiPr) ₂ (Bis-(ethylacetoacetato)-diisopropyl-orthotitanat) (NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₁ (Ammoniummetawolframat)
Tränklösung:	wäßrige VCl ₃ -Lösung (0,01 m)
Kalzinierung:	500 °C / 1 h
Washcoat:	TiO ₂ (Anatas); 9 mol-% WO ₃
Aktivkomponente:	V ₂ O ₅
Katalysatorvolumen:	9,42 cm ³ (Länge: 30 mm; Durchmesser: 20 mm)

5.3 Vergleichende NO_x-Umsatzmessungen bei alternativer Reduktionsmittelbereitstellung

Zur Überprüfung der Möglichkeit der Substitution von NH₃-Gas durch Ammoniumcarbamat werden nachfolgend anhand des vorgestellten SCR-Katalysatorsystems vergleichende Aktivitätsmessungen bezüglich der NO_x-Konversion vorgenommen. Dabei wird einerseits das Reduktionsmittel durch eine handelsübliche NH₃-Gasflasche und andererseits durch den mit Ammoniumcarbamat betriebenen Ammoniak-Generator bereitgestellt.

Die Messungen werden bei einer Raumgeschwindigkeit (S.V.) von 20.000 h⁻¹ durchgeführt. Die Eingangskonzentrationen an NO_x und NH₃ betragen jeweils 500 ppm ($\alpha = 1$). Weiterhin sind im Simulatabgas 5 Vol.-% Sauerstoff und 2 Vol.-% Wasser enthalten. Als Trägergas wird Stickstoff mit einem Volumenstrom von 3 l/min eingesetzt. Abbildung 7 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des NO_x-Umsatzes in einem Bereich von 150 bis 500 °C, der beim Einsatz des handelsüblichen NH₃-Gases und des Ammoniak-Generators erzielt wird.

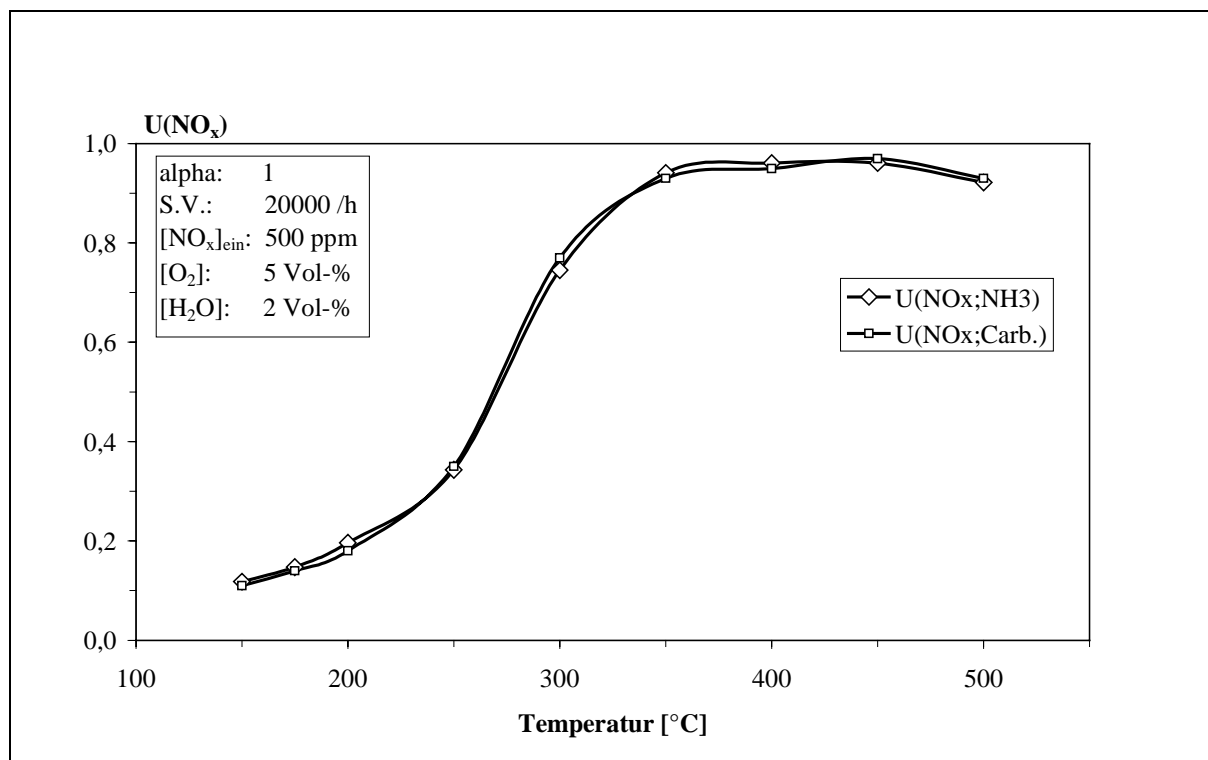


Abb. 7: Vergleichende NO_x-Umsatzmessung im Temperaturbereich von 150 bis 500 °C, wobei das Reduktionsmittel aus einer NH₃-Gasflasche bzw. aus dem Ammoniak-Generator bereitgestellt wird

Wie Abbildung 7 zu entnehmen ist, sind die Umsatzverläufe beider Messungen quasi identisch. Die marginalen Abweichungen der Kurven sind auf Meßungenauigkeiten der NO_x-Analytik zurückzuführen. Die sogenannte Anspringtemperatur des Katalysators liegt jeweils bei rund 150 °C. Hierbei wird ein Stickstoffoxid-Umsatz von ca. 10 % erzielt. Mit zunehmender Temperatur steigt der NO_x-Umsatzgrad kontinuierlich an und erreicht bereits bei 350 °C den Maximalwert von 95 %. Dieses Umsatzniveau bleibt zwischen 350 und 500 °C nahezu konstant.

5.4 Diskussion und Prüfung der Ergebnisse hinsichtlich ihrer praktischen Relevanz

Nachfolgend werden die anhand des Labor-NH₃-Generators erzielten Ergebnisse hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit auf die Praxis im Kraftfahrzeug diskutiert. Als Grundlage hierfür dient der sogenannte MVEG-Testzyklus (motor vehicle emission group). In diesem werden die Schadgasemissionen eines Fahrzeugs in Abhängigkeit von der Fahrgeschwindigkeit über eine vorgeschriebene Dauer erfaßt. Abbildung 8 zeigt einen Ausschnitt des EU-weit gültigen Zyklus, bei dem acht typische Betriebszustände durchlaufen werden.

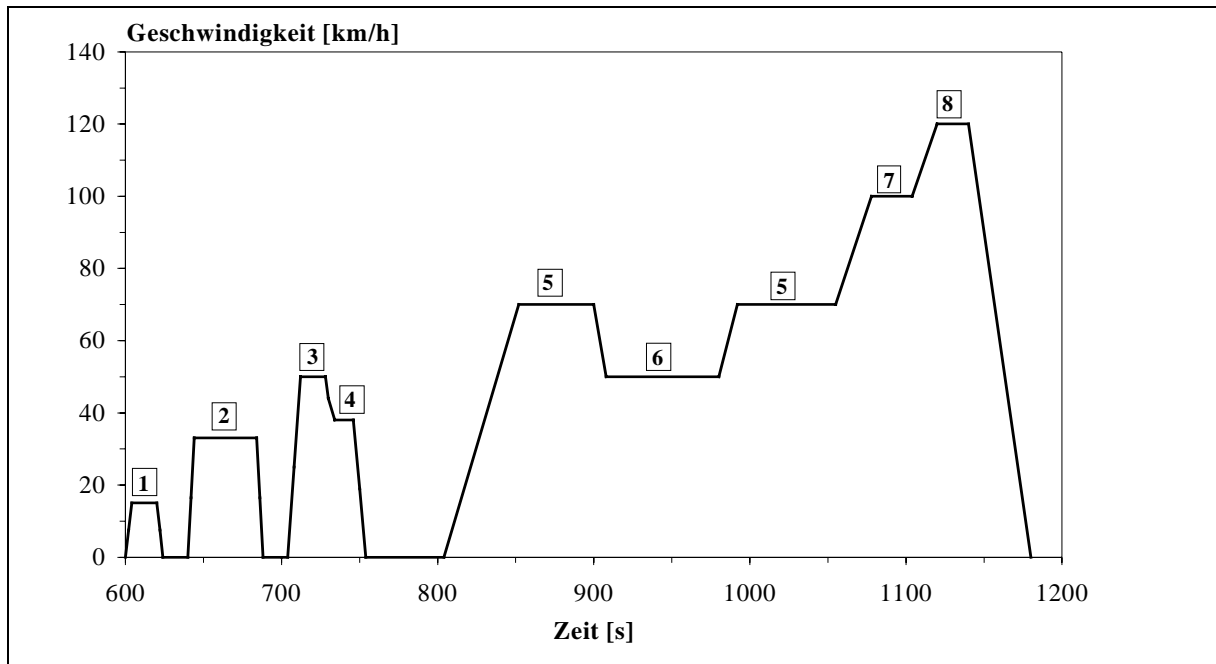


Abb. 8: Ausschnitt aus dem MVEG-Testzyklus

Anhand von Daten aus Motorprüfstandsuntersuchungen¹ mit einem 2,5l TDI Pkw-Dieselmotor wurde ein Motorkennfeld bezüglich der Stickoxid-Emissionen erstellt.

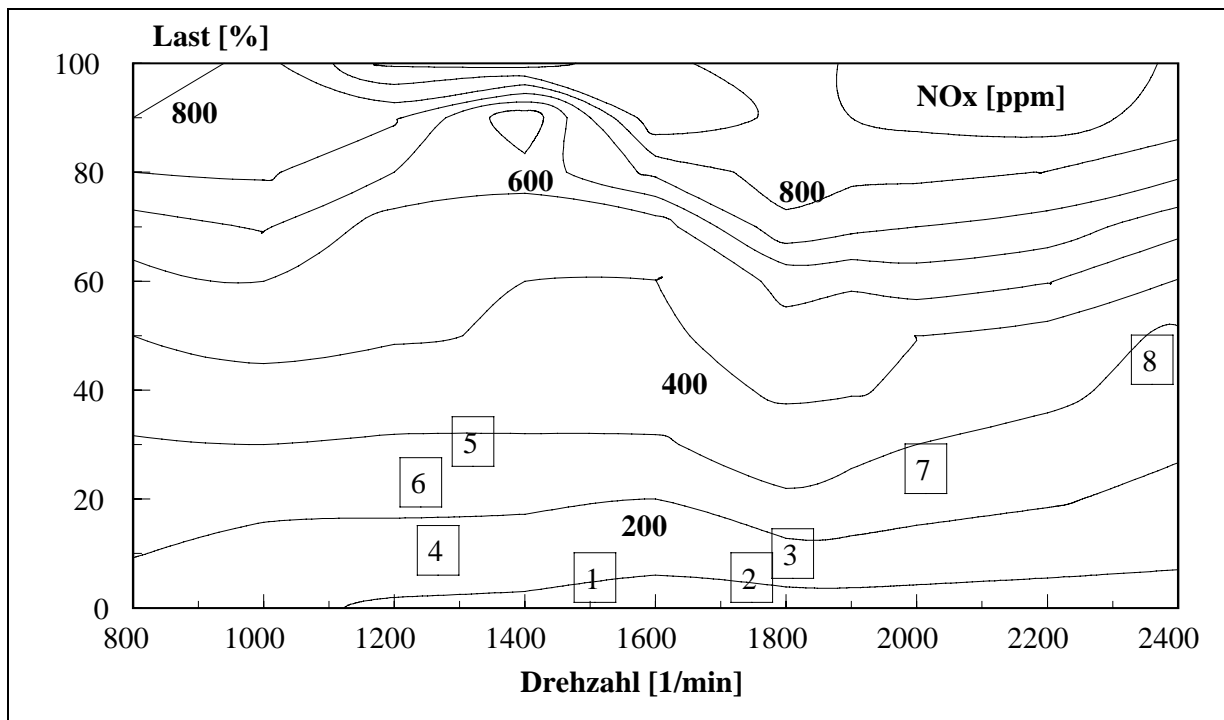


Abb. 9: Beispielhaftes Stickstoffoxid-Kennfeld eines 2,5l TDI-Dieselmotors mit den Betriebszuständen 1 bis 8 entsprechend dem MVEG-Zyklus

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

In Abbildung 9 ist ein solches Kennfeld als Funktion des Lastzustandes und der Motordrehzahl grundsätzlich wiedergegeben, wobei die durch Ziffern hervorgehobenen Felder den einzelnen Betriebszuständen des MVEG-Testzyklus entsprechen.

Anhand der Betriebspunkte des MVEG-Zyklus lassen sich nun die spezifischen Stickstoffoxid-Emissionen in g/km berechnen. Diese sollen durch die SCR-Minderungstechnik auf Werte unterhalb von 0,4 g/km gesenkt werden, entsprechend dem EURO III-Grenzwert.

In Tabelle 5 sind die Werte der Rohemission an Stickstoffoxiden (umgerechnet auf NO₂), der Minderungsbedarf zur Einhaltung der EURO III-Norm, der dazu notwendige Verbrauch von festem Ammoniumcarbamat bei quantitativem NH₃-Umsatz und die zur Bereitstellung der benötigten NH₃-Menge erforderliche Druckminderung Δp_Z (normiert auf ein Volumen des Zwischenbehälters von 1 Liter) bei den jeweiligen Betriebspunkten zusammengestellt.

Tab 5: Nach dem MVEG-Test erforderliche Reduktionsmittelmengen zur Einhaltung der EURO III-Norm am Beispiel eines 2,5 l TDI-Motors								
Betriebspunkt	1	2	3	4	5	6	7	8
NO ₂ -Emission [g/km]	1,03	0,51	0,65	0,4	0,45	0,44	0,53	0,52
Minderungsbedarf gemäß EURO III [g/km]	0,63	0,11	0,25	0	0,05	0,04	0,13	0,12
Benötigte Menge an NH ₃ [g/km]	0,23	0,04	0,09	0	0,02	0,01	0,05	0,04
Benötigte Menge an NH ₂ CO ₂ NH ₄ [g/km]	0,53	0,09	0,21	0	0,04	0,03	0,11	0,1
Δp_Z (spez.) [bar/l·km]	0,61	0,11	0,24	0	0,04	0,04	0,12	0,11

Beispielsweise beträgt im Betriebspunkt 3 des MVEG-Zyklus die Fahrgeschwindigkeit 50 km/h. Unter der Annahme eines NO_x-Umsatzes von 100 % wird dabei zur Absenkung der Stickstoffoxid-Emission unter den künftigen Grenzwert eine NH₃-Menge von rund 0,09 g/km benötigt. Zur Bereitstellung dieser Ammoniak-Menge ist eine Druckminderung von 0,24 bar/l·km erforderlich. Wird beispielsweise nun von einem Druck p_Z von 4,6 bar bei einer Temperatur T_Z von 92 °C ausgegangen, so kann bis zur völligen Entleerung des Zwischenbehälters ($V_Z = 1$ Liter), unter den getroffenen Voraussetzungen, eine Fahrstrecke von rund 19 km zurückgelegt werden, bis eine erneute Befüllung des Zwischenbehälters notwendig wird.

6. Untersuchungen zur Bildung von Ammoniumcarbamat aus gasförmigem Ammoniak und Kohlendioxid

Das Ziel der hier durchgeführten Untersuchungen ist die Ermittlung der Bildungsgeschwindigkeit von Ammoniumcarbamat aus den Komponenten NH_3 und CO_2 sowie die Berechnung der entsprechenden thermodynamischen Daten. Hintergrund dieser Experimente ist eine mögliche Befüllung des Ammoniak-Generators mit gasförmigem NH_3 und CO_2 , sofern die Reaktion hinsichtlich der Bildung von Ammoniumcarbamat hinreichend schnell verläuft und somit die Betankungszeit möglichst kurz gehalten werden kann.

Die Experimente werden unter Variierung der Temperatur und des molaren $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ -Verhältnisses im diskontinuierlichen Betrieb durchgeführt. Als Versuchsträger wird der bereits bestehende sogenannte Ammoniak-Generator verwendet. Bei der Versuchsvorbereitung werden die Rezipienten einerseits mit gasförmigem Ammoniak, andererseits mit Kohlendioxid befüllt und die Gase auf die jeweils gewünschte Temperatur vorgeheizt. Das angestrebte $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ -Molverhältnis wird über den Druck der vorgelegten Gase eingestellt.

Soll ein Experiment beispielsweise bei einem Molverhältnis von $\text{NH}_3:\text{CO}_2 = 2:1$ erfolgen, wird der NH_3 -Druck im Zwischenbehälter auf 2 bar, der CO_2 -Druck im Konverter auf 4 bar eingestellt. Öffnet man nun das zwischen den Behältern befindliche Ventil, so kommt es durch die Expansion des Kohlendioxids zum Druckausgleich zwischen den Rezipienten. Nach erfolgtem Druckausgleich wird das Ventil geschlossen (Schaltzeitpunkt bei $t = 0$). Bei einem Gesamtdruck von 3 bar zu Reaktionsbeginn liegt somit ein NH_3 -Partialdruck von $p(\text{NH}_3) = 2$ bar und ein CO_2 -Partialdruck von $p(\text{CO}_2) = 1$ bar vor, womit das erwünschte $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ -Verhältnis eingestellt ist. Der Reaktionsfortschritt wird anhand der festzustellenden Druckänderung verfolgt. Die zeitliche Druckänderung (dp/dt) ist somit ein direktes Maß für die augenblickliche Reaktionsgeschwindigkeit. In Abbildung 10 ist ein typischer Versuchsverlauf schematisch dargestellt.

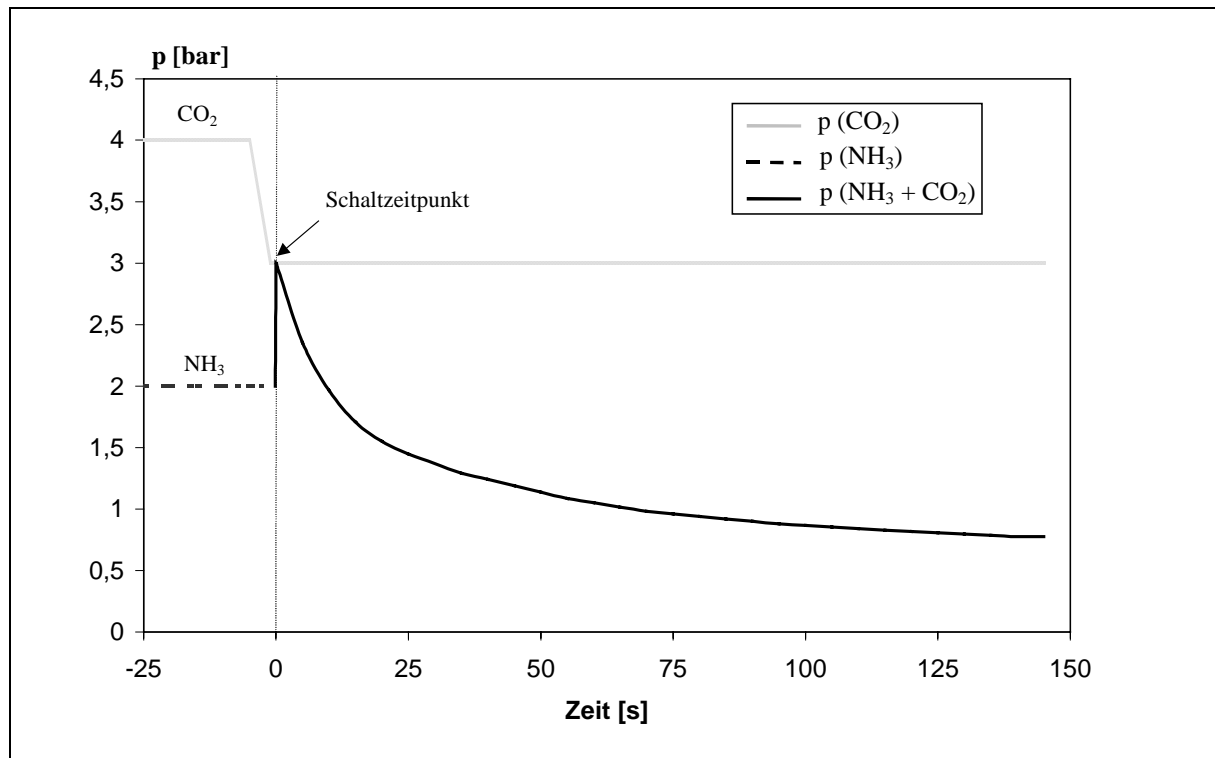


Abb. 10: Schematischer Versuchsverlauf bei der Herstellung von Ammoniumcarbamat bei einem Molverhältnis $\text{NH}_3:\text{CO}_2 = 2:1$ im diskontinuierlichen Betrieb

6.1 Versuche unter Variierung des stöchiometrischen Verhältnisses von NH_3 und CO_2

In einer ersten Versuchsreihe wird der Einfluß des molaren $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ -Verhältnisses auf die Bildungsgeschwindigkeit von Ammoniumcarbamat untersucht. Dabei gilt es zu klären, ob beispielsweise ein Überschuß einer Komponente einen beschleunigenden Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit besitzt. Das molare Verhältnis wird dabei von $\text{NH}_3:\text{CO}_2 = 2,0$, entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung von Ammoniumcarbamat, über 2,5 auf 3,0 erhöht. Die Temperatur beträgt jeweils 30°C und der Gesamtdruck zu Reaktionsbeginn 3 bar. In Abbildung 11 sind die jeweiligen zeitlichen Druck-Verläufe dargestellt.

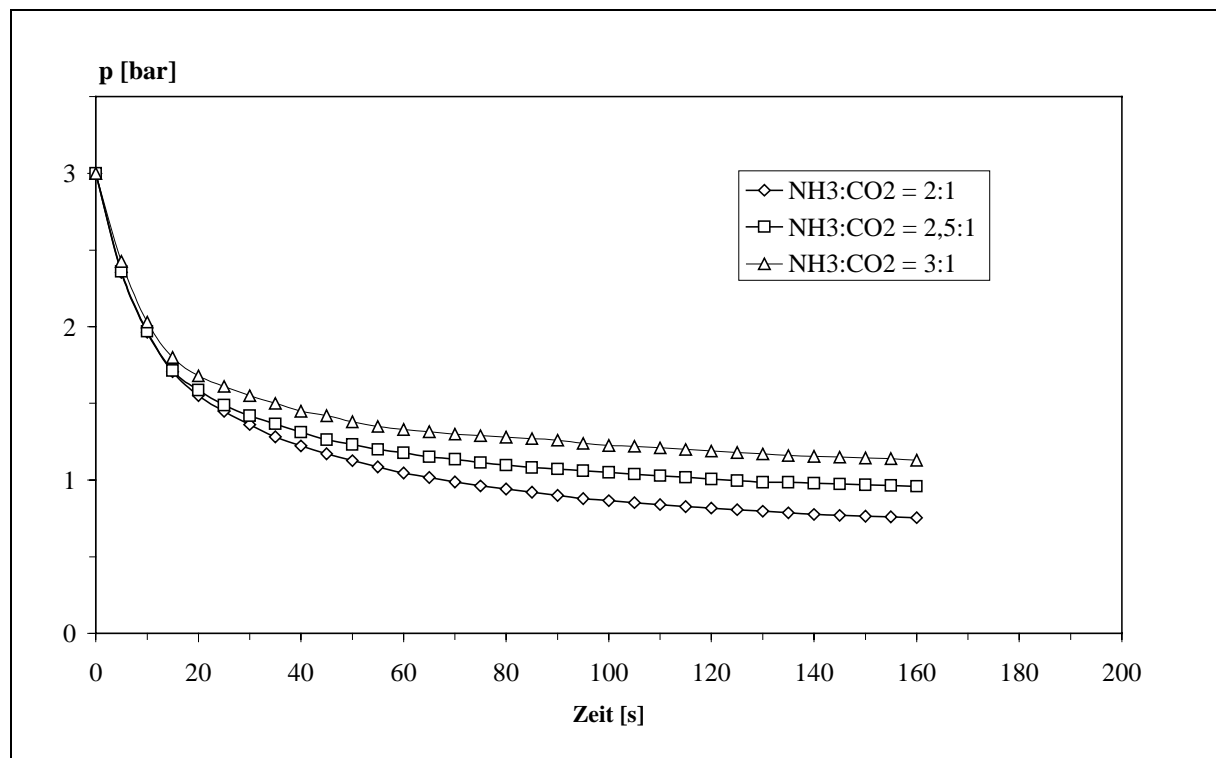


Abb. 11: Versuche zur Bildung von Ammoniumcarbamat aus den Gasen NH_3 und CO_2 unter Variierung der $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ -Stöchiometrie bei einer Temperatur von 30 °C

Hieraus ist ersichtlich, daß zu Reaktionsbeginn die Kurven quasi identisch verlaufen. Erst nach einer Dauer von rund 20 Sekunden verringert sich der Druckabfall pro Zeiteinheit mit zunehmenden $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ -Verhältnis. Es ist somit festzuhalten, daß ein überstöchiometrisches $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ -Verhältnis zu keiner nennenswerten Erhöhung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit beiträgt, die zeitliche Druckänderung dp/dt nimmt sogar mit fortschreitenden Dauer ab.

6.2 Versuche bei konstantem $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ -Verhältnis unter Variierung der Temperatur

In einer weiteren Versuchsreihe wird der Einfluß der Temperatur bei konstantem $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ -Verhältnis untersucht. Das Verhältnis der Gaskomponenten beläuft sich bei den durchgeführten Experimenten auf $\text{NH}_3:\text{CO}_2 = 2:1$. Abbildung 12 zeigt die Kurvenverläufe bei $33, 43, 47, 53$ und 56 °C .

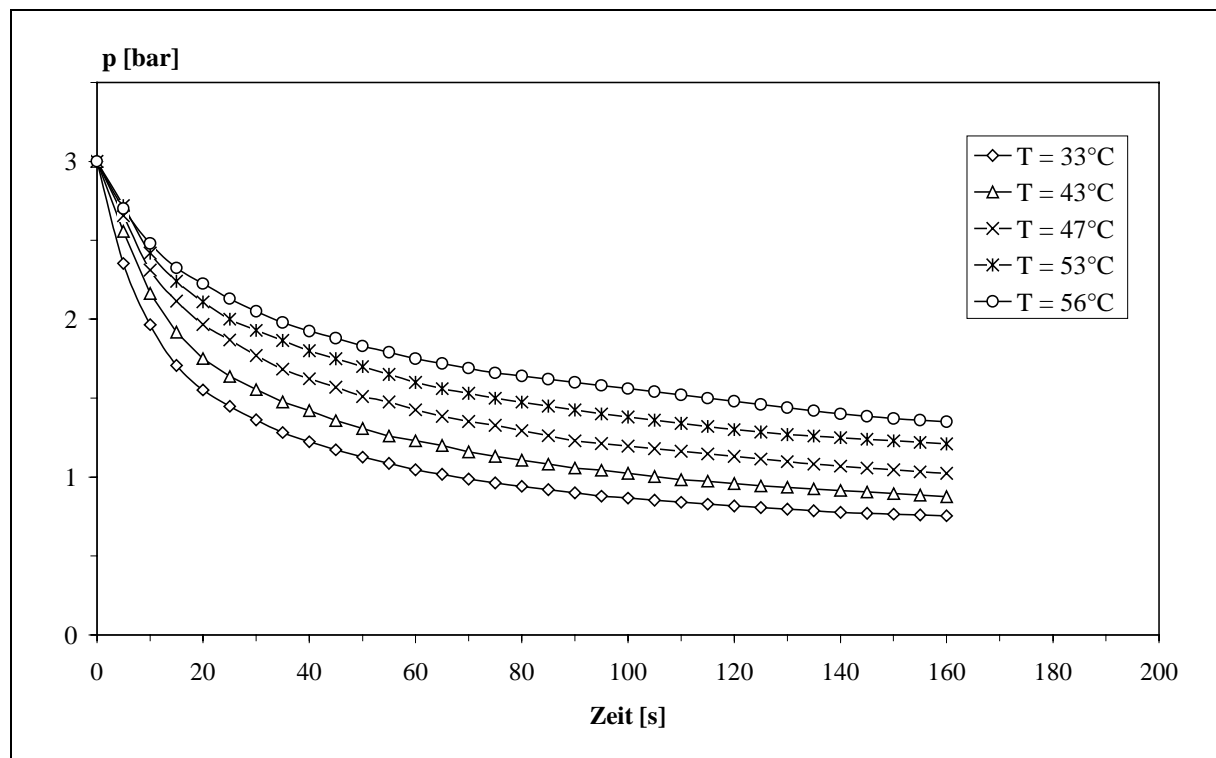


Abb. 12: Versuche zur Bildung von Ammoniumcarbamat aus den Gasen NH_3 und CO_2 unter Variierung der Temperatur bei einem $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 2:1

Die Versuche weisen aus, daß mit zunehmender Temperatur die zeitliche Druckänderung dp/dt abnimmt. Diese Verläufe sind ein Hinweis auf eine exotherme Reaktionen ($\Delta H_r < 0$), da die Reaktionsgeschwindigkeit dp/dt mit steigender Temperatur abnimmt. Im folgenden gilt es deshalb die notwendigen kinetischen und thermodynamischen Größen zu quantifizieren.

6.3 Bestimmung kinetischer und thermodynamischer Daten für die Bildung von Ammoniumcarbamat aus den Gasen Ammoniak und Kohlendioxid

Bei der Ermittlung der formalkinetischen Parameter wird zuerst die Reaktionsordnung bezüglich der Komponenten NH_3 und CO_2 nach der Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bestimmt. Dabei wird die Anfangskonzentrationen von jeweils einer Ausgangssubstanz variiert. Trägt man nun beispielsweise den Logarithmus der anfänglichen Konzentrationsänderung von NH_3 , nämlich $\log(-dp(\text{NH}_3)/dt)$ gegen den Logarithmus der Anfangskonzentration von NH_3 (bei konstanter Anfangskonzentration von CO_2) auf, so läßt sich aus der Steigung der Kurve die Reaktionsordnung bezüglich NH_3 bestimmen. Abbildung 13 zeigt das Ergebnis einer Versuchsreihe, bei der die Anfangskonzentrationen bzw. die Anfangspartialdrücke von Ammoniak $p(\text{NH}_3)_0$ mit 1,25; 1,50; 1,75; 2,00; 2,25 und

Untersuchungen zur Bildung von Ammoniumcarbamat aus gasförmigem Ammoniak und Kohlendioxid

2,50 bar variiert werden. Der Anfangspartialdruck von CO_2 beträgt hingegen immer 1 bar. Die auf Grundlage der berechneten Regressionsgerade ermittelte Reaktionsordnung bezüglich NH_3 beträgt $n_{\text{NH}_3} = 1,87$.

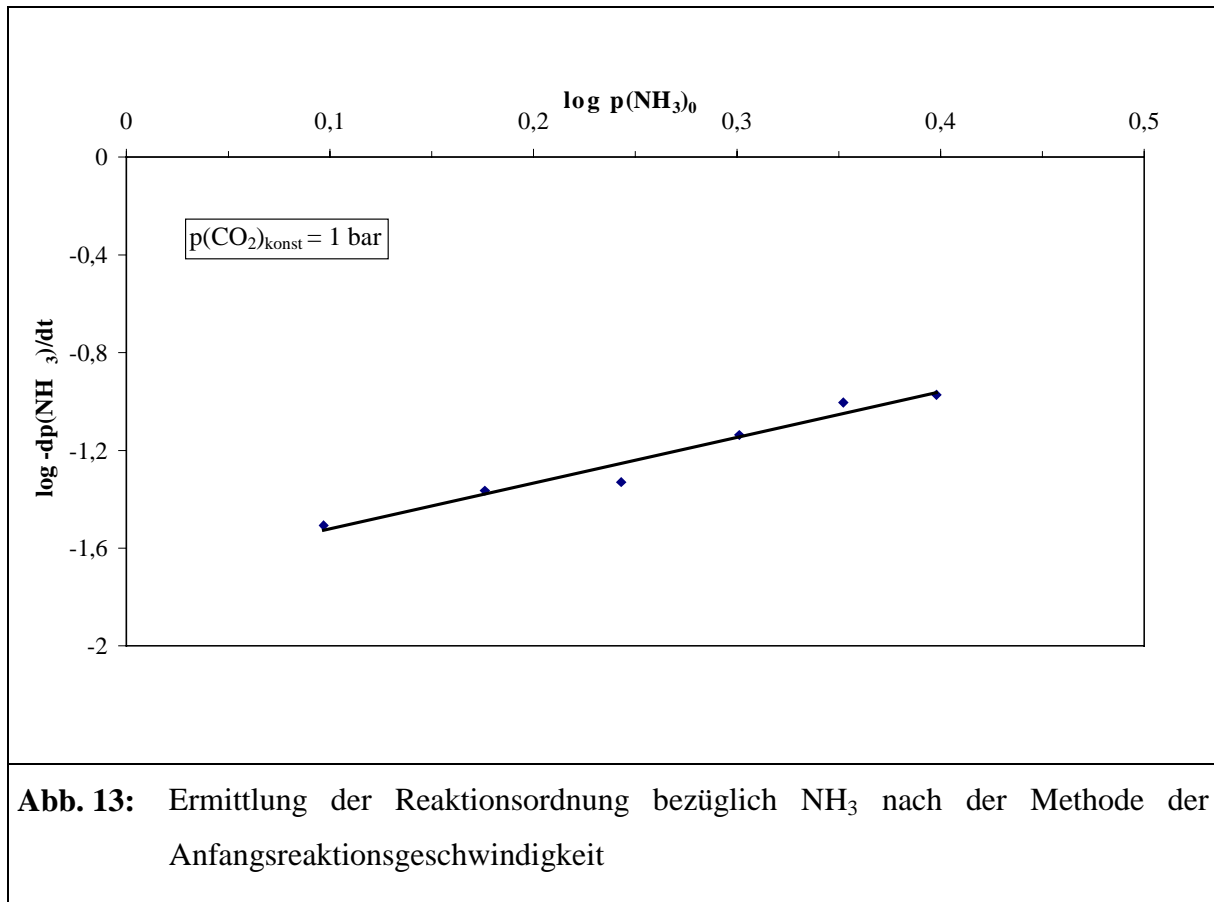


Abb. 13: Ermittlung der Reaktionsordnung bezüglich NH_3 nach der Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit

Entsprechend läßt sich die Ordnung bezüglich CO_2 ermitteln. Diese wurde zu $n_{\text{CO}_2} = 0,89$ bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Teilordnungen bezüglich Ammoniak näherungsweise zu $n_{\text{NH}_3} = 2$ und bezüglich Kohlendioxid zu $n_{\text{CO}_2} = 1$ angenommen werden können. Folglich ergibt sich eine Gesamtreaktionsordnung von $n = 3$ für die Bildung von Ammoniumcarbamat aus den Komponenten NH_3 und CO_2 .

Nachfolgend wird die Gleichgewichtskonstante K_p über die Gleichgewichtsdrücke bei der Dissoziation von Ammoniumcarbamat bestimmt. Trägt man $\ln K_p$ gegen $1/T$ auf, so erhält man durch dieses sogenannte nicht-kalorimetrische Verfahren nach van't Hoff aus der Steigung des Graphen die Reaktionsenthalpie ΔH_r (vgl. Abb. 14).

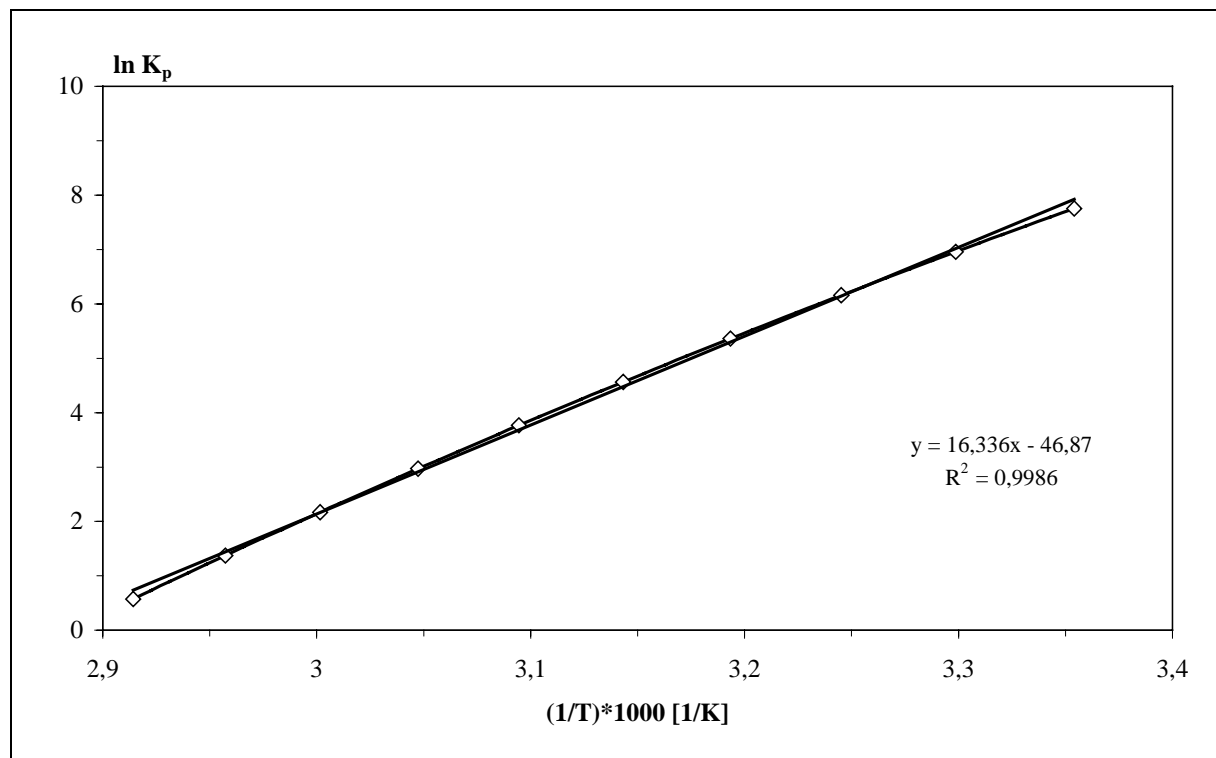


Abb. 14: Nicht-kalorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie ΔH_r mittels der Gleichgewichtskonstanten K_p

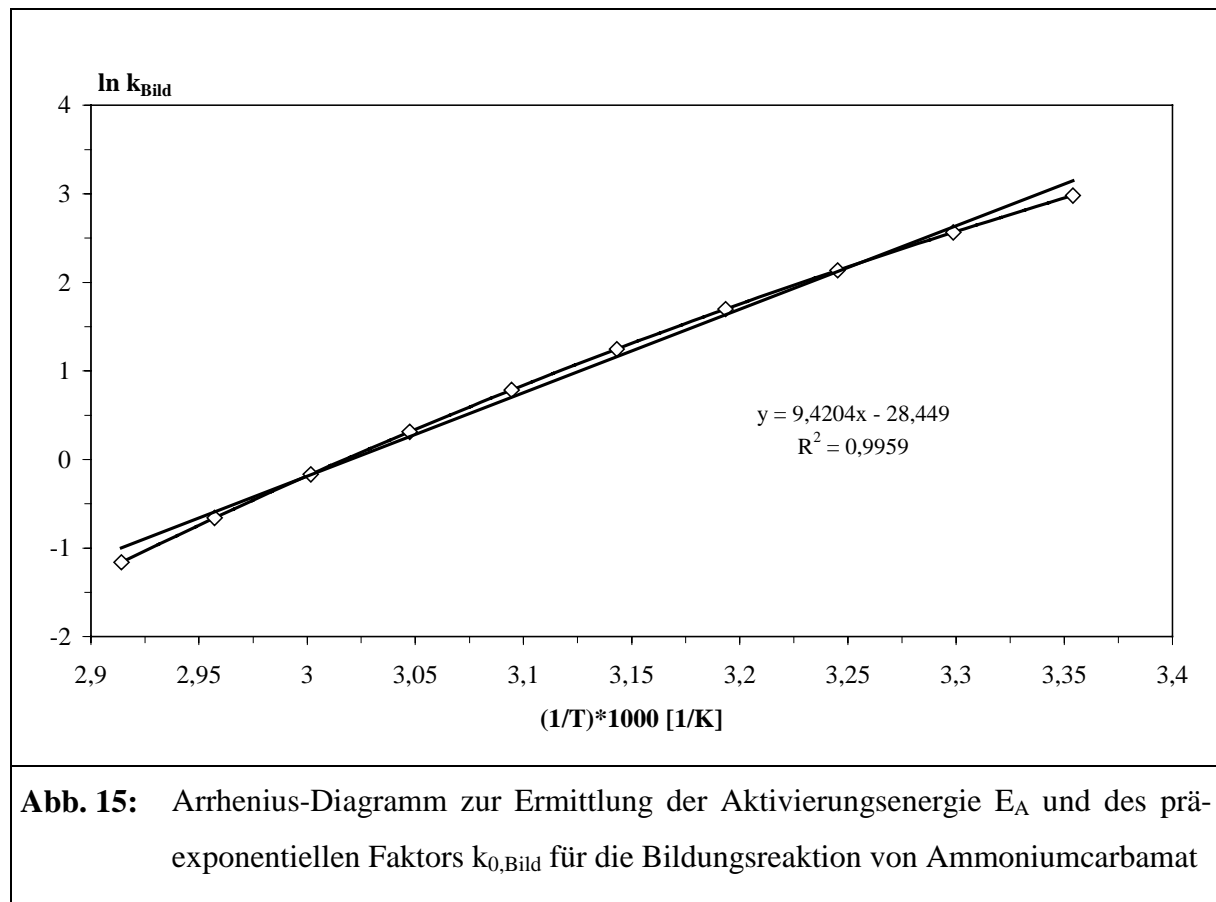
Diese berechnet sich zu rund $\Delta H_r = -136$ kJ/mol. Ebenso erhält man unter Verwendung von Gleichung 3.17 die freie Reaktionsenthalpie ΔG und schließlich mittels der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gl. 3.19) die Entropie ΔS . In Tabelle 6 sind die berechneten thermodynamischen Größen für eine Temperatur von 25 °C zusammengestellt.

Tab. 6: Zusammenfassung der berechneten thermodynamischen Daten für die Bildung von Ammoniumcarbamat aus den Gasen NH_3 und CO_2

thermodynamische Größe	Symbol	ermittelter Wert
Freie Reaktionsenthalpie	$\Delta G_{298 \text{ K}}$	-19 kJ/mol
Reaktionsenthalpe	$\Delta H_{298 \text{ K}}$	-136 kJ/mol
Entropie	$\Delta S_{298 \text{ K}}$	-391 J/mol·K

Weiterhin läßt sich mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K_p und den bereits bekannten kinetischen Daten für den Zersetzungsprozeß unmittelbar die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von Ammoniumcarbamat k_{Bild} berechnen /5/. Trägt man nun die daraus erhaltenen Werte für $\ln k_{\text{Bild}}$ gegen die reziproke Temperatur in einem sogenannten Arrhenius-Diagramm auf, so erhält man aus der Steigung der Geraden die scheinbare

Aktivierungsenergie E_A und aus dem Ordinatenabschnitt den präexponentiellen Faktor $k_{0,\text{Bild}}$. Abbildung 15 zeigt den experimentell ermittelten Verlauf im Arrhenius-Diagramm.



Erhalten wird hierbei eine *negative* Aktivierungsenergie E_A von ca. -78 kJ/mol und ein präexponentieller Faktor $k_{0,\text{Bild}}$ von rund $4,413 \cdot 10^{-13} \text{ bar}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

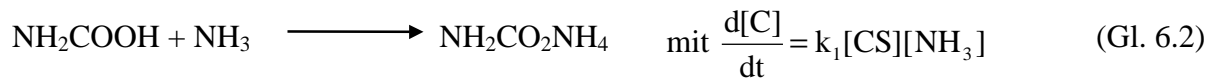
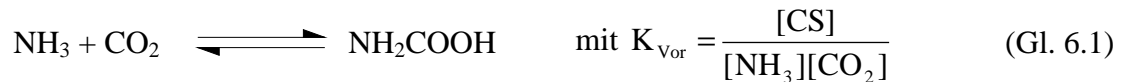
6.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß es sich bei der Bildung von Ammoniumcarbamat aus den Komponenten um eine exotherme Reaktion von formal dritter Ordnung mit einer negativen Aktivierungsenergie handelt. Eine Erklärung für diesen Befund ist, daß die Reaktion nicht über einen einfachen Schritt abläuft, an dem die beiden NH_3 -Moleküle und das CO_2 -Molekül durch einen wirksamen Dreierstoß reagieren, sondern vielmehr ein komplexerer Mechanismus vorliegt. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß zum einen die Wahrscheinlichkeit für einen wirksamen Dreierstoß in der Gasphase sehr gering ist, zum anderen laufen einfache Reaktionen in aller Regel mit zunehmender Temperatur schneller ab.

Es wird daher ein Mechanismus vorgeschlagen, der ein Vor-Gleichgewicht enthält. Hierbei reagiert ein Ammoniak- mit einem Kohlendioxid-Molekül zur einfachsten Aminosäure, der Carbaminsäure (NH_2COOH , kurz CS) (Gl. 6.1). Anschließend erfolgt eine einfache bimolekulare Reaktion, bei der die Carbaminsäure (CS) mit NH_3 schließlich das

Untersuchungen zur Bildung von Ammoniumcarbamat aus gasförmigem Ammoniak und Kohlendioxid

Ammoniumcarbamat (C) bildet (Gl. 6.2). Mit Hilfe dieses Mechanismus könnten sowohl die beobachtete Temperaturabhängigkeit als auch die gefundenen formalkinetischen Parameter beschrieben werden.



Faßt man nun die Gleichungen 6.1 und 6.2 zusammen, so erhält man, wie gefordert, ein Geschwindigkeitsgesetz dritter Ordnung (Gl. 6.3)

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_1 \cdot K_{\text{vor}} \cdot [\text{NH}_3]^2 [\text{CO}_2] \quad (\text{Gl. 6.3})$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{vor} des Vor-Gleichgewichts sowie die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Folgereaktion stellen hier rein formalkinetische Größen bei der mechanistischen Betrachtung dar.

Ähnliche Interpretationen für die Beobachtung einer negativen Aktivierungsenergie und eine mit steigender Temperatur abnehmende Gleichgewichtskonstante (vgl. Abb. 16) werden beispielsweise für die NO-Oxidation gegeben. Diese gilt in der Literatur /21/ als ein typischer Vertreter für eine Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht, allerdings mit dem Unterschied, daß alle an der Reaktion beteiligten Komponenten gasförmig sind.

7. Reaktortechnische Modellierung des Ammoniak-Generators

Viele in der Technik eingesetzte Reaktionsapparate lassen sich aufgrund ihrer charakteristischen Merkmale auf gewisse Grundtypen chemischer Reaktoren zurückführen. Der Ammoniak-Generator, befüllt mit Ammoniumcarbamat, produziert durch Thermolyse ein Gasmisch aus NH_3 und CO_2 , das durch kontinuierlich Entnahme unmittelbar dem Abgas zugeführt wird. Eine solche Betriebsweise ist typisch für einen halbkontinuierlich betriebenen Satzreaktor.

Bei der Optimierung der Reaktionsführung spielt vor allem die Reaktionstemperatur als Prozeßvariable eine entscheidende Rolle. Deshalb gilt es, die Wärmeübertragung vom Heizmedium auf das Ammoniumcarbamat eingehend zu charakterisieren. Bei der permanenten Entnahme der Produktgase NH_3 und CO_2 kann die Zersetzung von Ammoniumcarbamat näherungsweise als irreversible Reaktion betrachtet werden. In diesem Fall wird die höchste Reaktionsgeschwindigkeit und somit die höchste Reaktorkapazität mit der technisch maximal realisierbaren Reaktortemperatur erreicht. Zur Beheizung des Ammoniak-Generators soll das Kühlwasser des Fahrzeugmotors als Heizmedium genutzt werden. Dabei strömt das Kühlwasser durch einen Ringspalt, der den Reaktorraum umgibt. Die Beheizung erfolgt demnach durch indirekten Wärmetausch durch die Reaktorwand hindurch. Der Wärmedurchgang durch die Reaktorwand läßt sich dabei in drei Teilprozesse untergliedern /8, 9/, nämlich

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

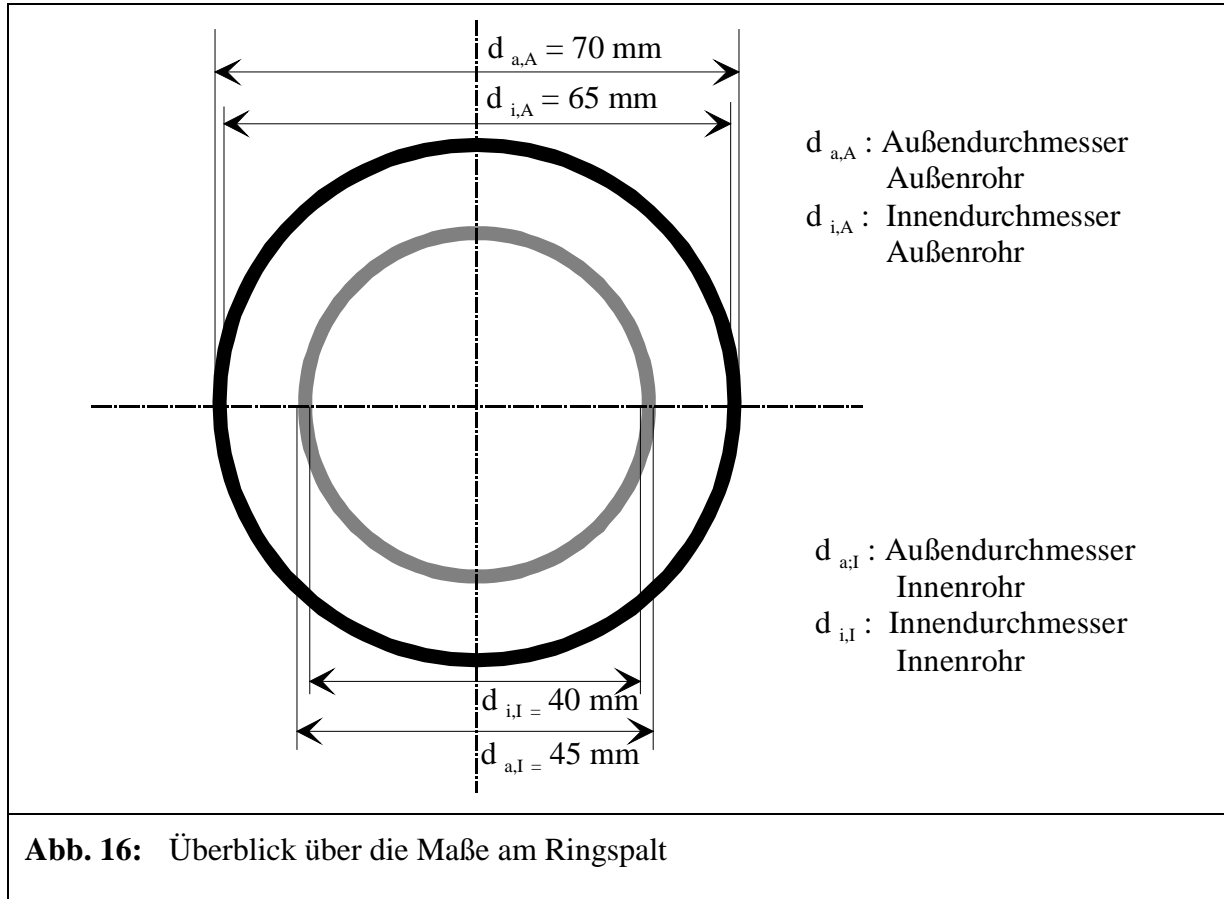
Aus diesen drei Teilprozessen läßt sich der Wärmedurchgangskoeffizient k wie folgt berechnen:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{KW,RW}}} + \frac{s}{\lambda_{\text{RW}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{RW,S}}}} \quad (\text{Gl. 7.1})$$

7.1 Der Wärmeübergang vom Kühlwasser auf die Reaktorwand

Der Ammoniak-Generator besteht aus einem Doppelrohrreaktor, wobei der Hohlraum zwischen innerem Rohr und Mantel des Konverters vom Heizmedium durchströmt wird, welches im Labor extern mittels eines Umwälzthermostaten erwärmt wird. Das Umwälzthermostat hat dabei einen Kühlwasserdurchsatz von 14 l/min.

Zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{KW,RW}$ vom Kühlwasser (KW) auf die Reaktorwand (RW) gilt es, die Strömung des Heizmediums durch einen konzentrischen Ringspalt zu betrachten. Abbildung 16 gibt einen Überblick zu den Randbedingungen am Ringspalt.



Die charakteristische Abmessung zur Ermittlung dimensionsloser Kenngrößen, wie der Nusselt- oder der Reynoldszahl, ist hierbei der hydraulische Durchmesser d_h des Ringspalts. Dieser berechnet sich aus der Differenz zwischen dem Innendurchmesser des Außenrohres $d_{i,A}$ und dem Außendurchmesser des Innenrohres $d_{a,I}$ (Gl. 7.2):

$$d_h = d_{i,A} - d_{a,I} \quad (\text{Gl. 7.2})$$

Der Wärmeübergang bei turbulenter Strömung im konzentrischen Ringspalt ist dabei eine Funktion des Durchmesserhältnisses $d_{i,A}/d_{a,I}$ (Gl. 7.3) /22/.

$$\frac{\text{Nu}}{\text{Nu}_{\text{Rohr}}} = 0,86 \cdot \left(\frac{d_{i,A}}{d_{a,I}} \right)^{-0,16} \quad (\text{Gl. 7.3})$$

mit

$$\text{Nu}_{\text{Rohr}} = \frac{(\xi/8) \cdot \text{Re} \cdot \text{Pr}}{1 + 12,7 \sqrt{\xi/8} (\text{Pr}^{2/3} - 1)} \cdot \left(1 + (d_h/1)^{2/3} \right) \quad (\text{Gl. 7.4})$$

und

$$\text{Re} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot d_h}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Gl. 7.5})$$

sowie

$$\xi = (1,8 \cdot \log \text{Re} - 1,5)^{-2} \quad (\text{Gl. 7.6})$$

wobei $v_{\text{H}_2\text{O}}$ die Strömungsgeschwindigkeit und $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ die kinematische Viskosität des Wassers darstellen. Die Strömungsgeschwindigkeit wird mittels der Kontinuitätsgleichung (Gl. 7.7) ermittelt

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{F_{\text{RS}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Gl. 7.7})$$

und berechnet sich zu 0,13 m/s. Dabei ist $G_{\text{H}_2\text{O}}$ die Kühlwassermenge pro Stunde, F_{RS} die Fläche des Ringspalts und $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ die Dichte des Wassers.

Gleichung 7.3 gilt nur streng unter der Randbedingung einer Wärmeübertragung am Innenrohr bei wärmegeädämmtem Außenrohr /22/. Da der Ammoniak-Generator mit einer Isolierung versehen ist, treffen diese Bedingungen im vorliegenden Fall weitgehend zu. Der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{\text{KW,RW}}$ läßt sich nun aus Gleichung 7.8 berechnen, wobei $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ die Wärmeleitfähigkeit des Wassers bedeutet.

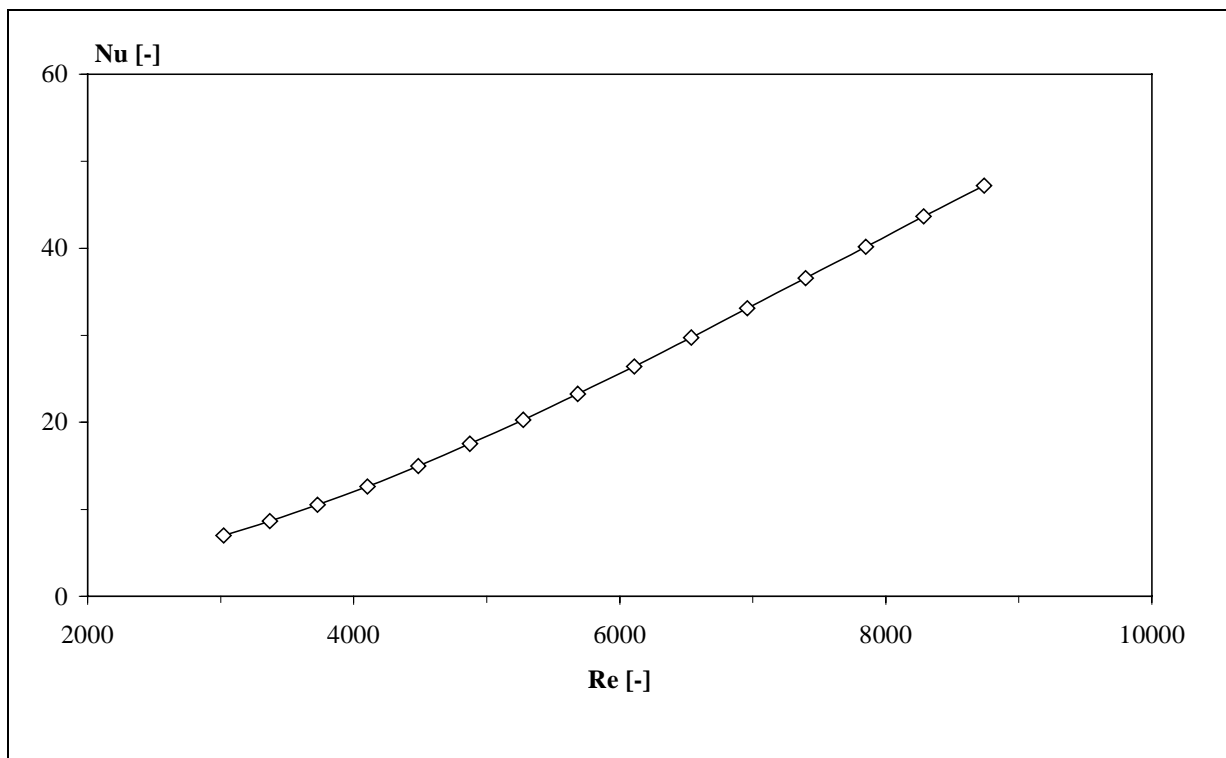
$$\text{Nu} = \frac{\alpha_{\text{KW,RW}} \cdot d_h}{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Gl. 7.8})$$

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Berechnungen des Wärmeübergangskoeffizienten sowie die relevanten dimensionslosen Kenngrößen zusammengefaßt.

Tab. 7: Zusammenfassung der relevanten dimensionslosen Kenngrößen und der Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{KW,RW}$ im Temperaturbereich von 60 bis 95 °C

T [°C]	Pr [-]	Re [-]	Nu [-]	$\alpha_{KW,RW}$ [W/m ² K]
60	2,983	5684	23,28	761,6
65	2,754	6109	26,43	871,0
70	2,553	6538	29,73	985,8
75	2,376	6959	33,10	1103,7
80	2,221	7397	36,58	1225,5
85	2,082	7849	40,16	1350,9
90	1,959	8282	43,65	1473,7
95	1,849	8738	47,20	1598,4

Abbildung 17 zeigt die Nusseltzahl als Maß für den dimensionslosen Wärmeübergangskoeffizienten aufgetragen über der Reynoldszahl.


Abb. 17: Berechnung des dimensionslosen Wärmeübergangskoeffizienten (Nu) in Abhängigkeit von der Reynoldszahl bei der Strömung des Kühlwassers im konzentrischen Ringspalt

7.2 Die Wärmeleitung in der Reaktorwand

Als weiterer Widerstand bezüglich des Wärmetransports wirkt die Wärmeleitfähigkeit des jeweiligen Behältermaterials (vgl. Gl. 7.1). Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient λ_{RW} ist dabei eine materialspezifische Größe. Weiterhin bestimmt die Wanddicke s die Stärke des Widerstands. In Tabelle 8 sind die Werte für das verwendete Reaktormaterial näher spezifiziert /23/.

Tab. 8: Spezifizierung des verwendeten Reaktormaterials				
DIN-Bezeichnung	Werkstoff-Nr.	$\lambda_{RW(T=20\text{ °C})}$ [W/m·K]	$\lambda_{RW(T=100\text{ °C})}$ [W/m·K]	s [m]
H1	1.0345	55	55	0,0025

7.3 Der Wärmeübergang von der Reaktorwand auf die Ammoniumcarbamatschüttung

Als dritten Teilprozeß des gesamten Wärmedurchgangs gilt es nun, den Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{RW,S}$ von der Reaktorwand auf die ruhende Schüttung, bestehend aus Ammoniumcarbamatschüttung, zu bestimmen. Nach Schlünder läßt sich dieser Wärmeübergangskoeffizient wie folgt berechnen /24/

$$\alpha_{RW,S} = \phi \cdot \alpha_{RW,P} + \alpha_{rad} \quad (\text{Gl. 7.9})$$

Vernachlässigt man den Beitrag durch Strahlung α_{rad} , so ist $\alpha_{RW,S}$ das Produkt aus dem Oberflächenbedeckungsgrad ϕ und dem Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{RW,P}$ von der Reaktorwand auf einen Partikel der Schüttung (Gl. 7.10).

$$\alpha_{RW,S} = \phi \cdot \frac{\lambda_g}{d} \left[\left(1 + \frac{2 \cdot \Lambda + \delta}{d} \right) \ln \left(1 + \frac{d}{2 \cdot \Lambda + \delta} \right) - 1 \right] \quad (\text{Gl. 7.10})$$

mit

$$\Lambda = 2 \cdot \frac{2 - \gamma}{\gamma} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}{M}} \cdot \frac{\lambda_g}{p \cdot (2 \cdot c_{p,g} - R/M)} \quad (\text{Gl. 7.11})$$

Dabei ist Λ die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, d gibt den Partikeldurchmesser und δ die Oberflächenrauigkeit an. Die Größe γ ist der sogenannte Akkomodationskoeffizient, der ein Maß für den Energieaustausch beim Wandstoß eines Moleküls darstellt. Nach Martin läßt sich die Temperaturabhängigkeit von γ nach Gleichung 7.12 abschätzen /25/.

$$\lg\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) = 0,6 - \frac{\frac{1000K}{T} + 1}{2,8} \quad (\text{Gl. 7.12})$$

Von besonderem Interesse für den Betrieb des Ammoniakgenerators ist die geometrische Form des festen Ammoniumcarbamats. Bei der Befüllung des Vorratsbehälters besteht die Möglichkeit, den Feststoff als Pulver, in Form von Prills oder Pellets einzubringen.

Die Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{(RW,S)}$ vom Partikeldurchmesser der Ammoniumcarbamatschüttung ist in Abbildung 18 dargestellt.

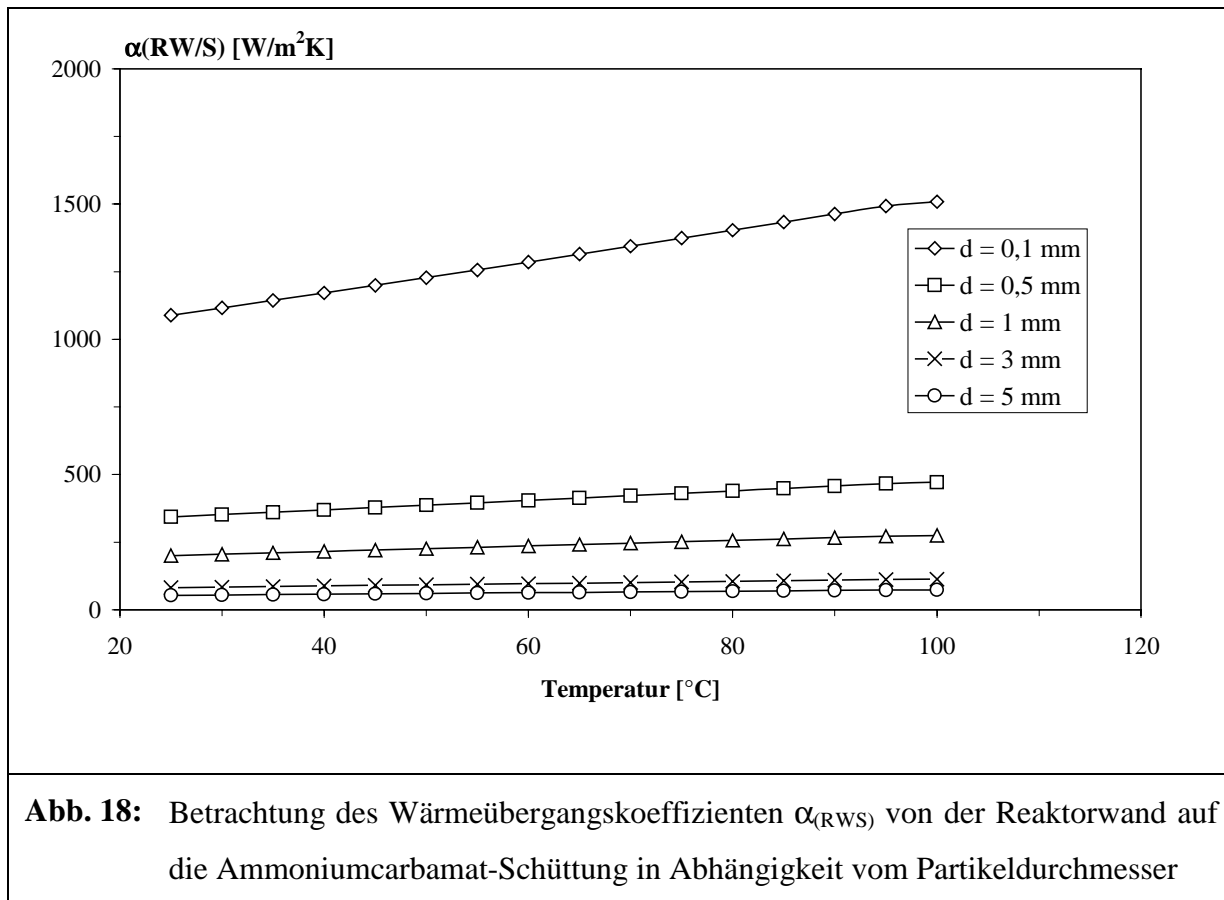
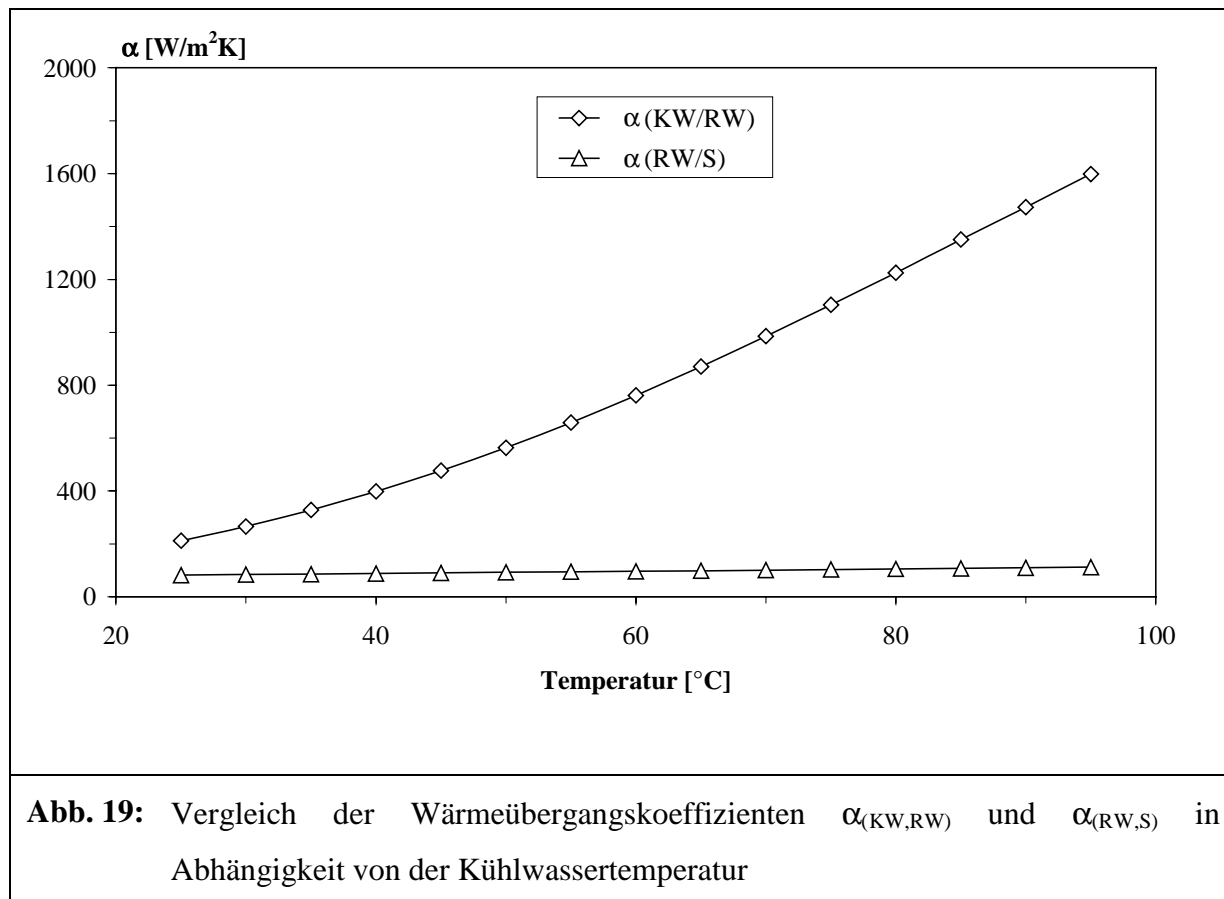


Abbildung 19 zeigt einen Vergleich der Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{(KW,RW)}$ und $\alpha_{(RW,S)}$ in Abhängigkeit von der Kühlwassertemperatur. Dabei wird Ammoniumcarbamatschüttung in Form von Prills mit einem Einzeldurchmesser von rund 3 mm eingesetzt.



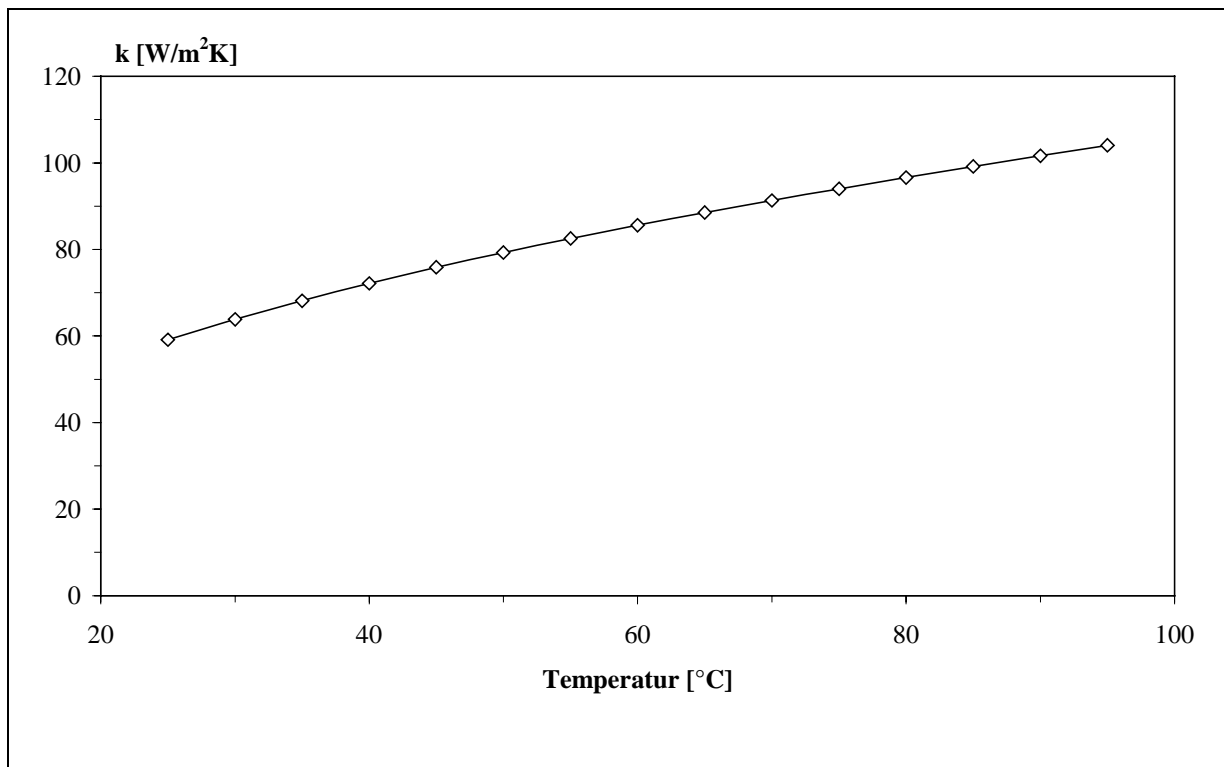
7.4 Berechnung des Wärmedurchgangs

Der Gesamtwiderstand für die Wärmeübertragung vom Heizmedium auf die Ammoniumcarbamatschüttung läßt sich nun gemäß Gleichung 7.1 aus den drei Teilwiderständen berechnen. In Tabelle 9 sind die ermittelten Werte für den Wärmeübergang vom Heizmedium auf die Reaktorwand $\alpha_{KW,RW}$, von der Reaktorwand auf die ruhende Ammoniumcarbamatschüttung $\alpha_{RW,S}$ und für den Wärmedurchgangskoeffizienten k zusammengefaßt. Die Wärmeleitung λ beträgt dabei $55 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ und die Wandstärke s beläuft sich auf $2,5 \text{ mm}$ (vgl. Tab. 8).

Tab. 9: Zusammenfassung der Wärmeübergangs- und Wärmedurchgangskoeffizienten im Temperaturbereich von 30 bis 95 °C

T [°C]	30	35	40	45	50	55	60
$\alpha_{KW,RW}$ [W/m ² ·K]	266,2	328,0	398,6	477,4	564,3	658,9	761,6
$\alpha_{RW,S}$ [W/m ² ·K]	84,3	86,4	88,4	90,5	92,6	94,7	96,8
k [W/m ² ·K]	63,8	68,2	72,1	75,8	79,3	82,5	85,6
T [°C]	65	70	75	80	85	90	95
$\alpha_{KW,RW}$ [W/m ² ·K]	871,0	985,8	1103,7	1225,5	1350,9	1473,7	1598,4
$\alpha_{RW,S}$ [W/m ² ·K]	99,0	101,1	103,3	105,4	107,5	109,7	111,9
k [W/m ² ·K]	88,5	91,3	94,0	96,6	99,2	101,6	104,1

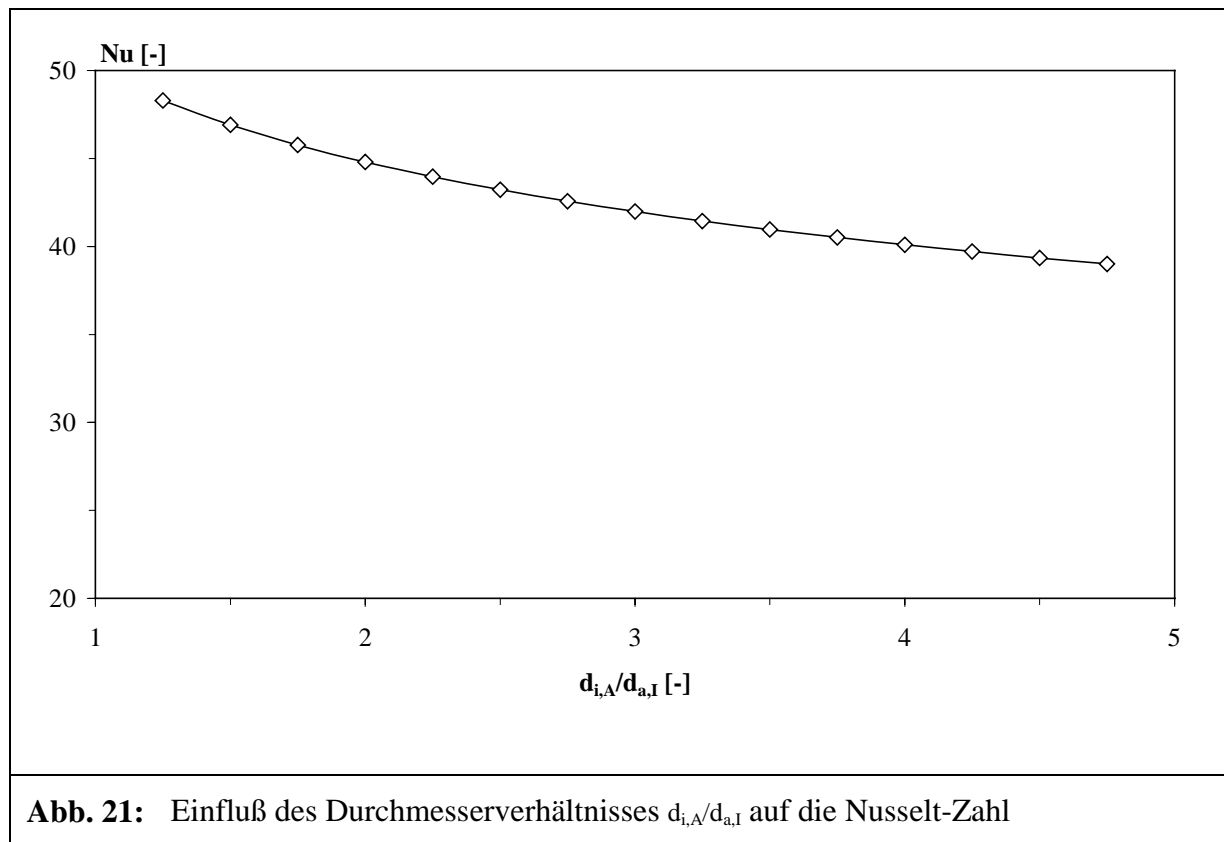
In Abbildung 20 ist der Wärmedurchgangskoeffizient als Funktion der Temperatur aufgetragen.


Abb. 20: Wärmedurchgangskoeffizient vom Heizmedium auf das Ammoniumcarbammat als Funktion der Kühlwassertemperatur

7.5 Diskussion der Ergebnisse

Bei der Betrachtung des Wärmeübergangs vom Kühlwasser auf die Reaktorwand ist zu erkennen, daß dieser mit steigender Reynoldszahl zunimmt (vgl. Abb. 17). Eine Erhöhung dieser Kenngröße kann prinzipiell auf drei Arten erreicht werden. Einerseits durch eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Kühlwassers v_{H_2O} , andererseits durch eine Vergrößerung des hydraulischen Durchmessers d_h des Ringspalts und weiterhin durch eine Steigerung der Kühlwassertemperatur, wodurch die Viskosität des Wassers v_{H_2O} abnimmt. Geht man jedoch, wie im Praxisbetrieb üblich, von einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit des Kühlwassers aus und nimmt man die Temperatur des Kühlwassers in den verschiedenen Betriebspunkten des Motors als gegeben an, so läßt sich der Wert der Reynoldszahl ausschließlich über den hydraulischen Durchmesser beeinflussen.

Ein weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Nusseltzahl und somit des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{(KW,RW)}$ besteht folglich in der Veränderung des Durchmesserverhältnisses $d_{i,A}/d_{a,I}$ (Gl. 7.2). Geometrisch ähnliche Ringspalte zeichnen sich durch ein gleiches Durchmesserverhältnis $d_{i,A}/d_{a,I}$ aus [23]. Dieses Durchmesserverhältnis wird nun bei der Berechnung des Wärmeübergangs selbst eine Kenngröße. Abbildung 21 zeigt die Abhängigkeit der Nusselt-Zahl vom jeweiligen Durchmesserverhältnis $d_{i,A}/d_{a,I}$ bei konstanter Reynoldszahl.



Die Betrachtungen zeigen, daß bei gegebener Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur die Auslegung des Ringspalts eine wichtige Rolle für einen möglichst optimalen Wärmeübergang vom Heizmedium auf die Reaktorwand spielt.

Der bestimmende Parameter des zweiten Teilprozesses ist die Wärmeleitfähigkeit λ . Durch eine entsprechende Werkstoffauswahl kann diese günstig beeinflusst werden. Da sich die Werte der Wärmeleitfähigkeit für die in Frage kommenden Werkstoffe allerdings in einer vergleichbaren Größenordnung bewegen, dürfte das Hauptaugenmerk bei der Wahl eines geeigneten Werkstoffs eher auf den Materialkosten liegen.

Die oben geschilderten Ergebnisse machen deutlich, daß der Hauptwiderstand bei der gesamten Wärmeübertragung im Teilprozeß des Wärmeübergangs von der Reaktorwand auf die Schüttung zu suchen ist. Im Vergleich der Wärmeübergangskoeffizienten (Abb. 19) liegt $\alpha_{(RW,S)}$ im gesamten Bereich deutlich unterhalb von $\alpha_{(KW,RW)}$, wobei mit zunehmender Temperatur die Differenz immer größer wird. Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Wärmeübergangs auf die Schüttung liegt in der Verkleinerung der Partikeldurchmesser des Ammoniumcarbamat. Bereits bei einer Partikelgröße von rund 0,1 mm liegen $\alpha_{(KW,RW)}$ und $\alpha_{(RW,S)}$ in der gleichen Größenordnung. Für den Praxisbetrieb ist deshalb der Einsatz des Feststoffs in Form eines Pulvers von erheblichem Vorteil. Von einer Befüllung mit Prills oder Pellets ist aus den genannten Gründen abzusehen.

Noch günstiger wäre es, wenn ein Wärmeträgermedium (etwa ein hochsiedendes Öl, in dem sich das Ammoniumcarbamat nicht löst) zwischen der Reaktorinnenwand und den Ammoniumcarbamat-Partikeln eingesetzt wird.

7.6 Ermittlung der Wärmeleistung

In diesem Abschnitt soll die Wärmeleistung ermittelt werden, die zur Zersetzung von Ammoniumcarbamat aufgebracht werden muß, um ausreichende Mengen an Ammoniak zur Reduktion der Stickstoffoxide bereitzustellen. Als Grundlage dienen hierbei wiederum die Betriebspunkte des MVEG-Testzyklus (vgl. Kap. 5.4). Aus der benötigten Reduktionsmittelmenge pro Stunde und der Zersetzungsenthalpie von Ammoniumcarbamat ($\Delta H_r = 125,5 \text{ kJ/mol}$) läßt sich die zur Bereitstellung benötigte Wärmeleistung ermitteln. In Tabelle 10 sind die Reduktionsmittelmengen und die dafür notwendigen Wärmeleistungen an den diversen Betriebspunkten zusammengefaßt.

Tab 10: Wärmeleistung zur Bereitstellung der benötigten Reduktionsmittelmengen nach dem MVEG-Testzyklus

Betriebspunkt	1	2	3	4	5	6	7	8
Benötigte Menge an $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ [g/h]	7,95	2,97	10,5	0	2,8	1,5	11	12
Benötigte Menge an NH_3 [g/h]	3,47	1,3	4,58	0	1,22	0,65	4,8	5,23
Wärmeleistung [W]	3,55	1,33	4,69	0	1,25	0,67	4,92	5,36

Zur Berechnung der Wärmeleistung wird der Betriebspunkt 8 des Zyklus ausgewählt. Bei diesen Bedingungen tritt die höchste NO_x -Emission pro Zeiteinheit auf, was bedeutet, daß hier auch die höchste Reduktionsmittelmenge pro Zeiteinheit bereitgestellt werden muß.

Zur Senkung der NO_x -Emission unterhalb des EURO-III Grenzwerts bei einer Fahrgeschwindigkeit von 120 km/h werden rund 12 g Ammoniumcarbamat pro Stunde verbraucht, was einer NH_3 -Menge von ca. 5,2 g/h entspricht. Die hierfür benötigte Wärmeleistung beträgt 5,36 W. Aus der Wärmeleistung \dot{Q} , den Wärmedurchgangskoeffizienten k , der Austauschfläche A und einer gegebenen Kühlwassertemperatur T_{KW} läßt sich nun die tatsächliche Reaktionstemperatur T_{R} im Reaktorinneren an der Schüttung berechnen (Gl. 7.13).

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot (T_{\text{KW}} - T_{\text{R}}) \quad (\text{Gl. 7.13})$$

mit

$$A = 2 \cdot \pi \cdot r_m \cdot L \quad \text{und} \quad r_m = \frac{r_{a,I} - r_{i,I}}{\ln \frac{r_{a,I}}{r_{i,I}}} \quad (\text{Gl. 7.14})$$

Tabelle 11 gibt einen Überblick über die ermittelten Daten im Temperaturbereich von 65 bis 95 °C.

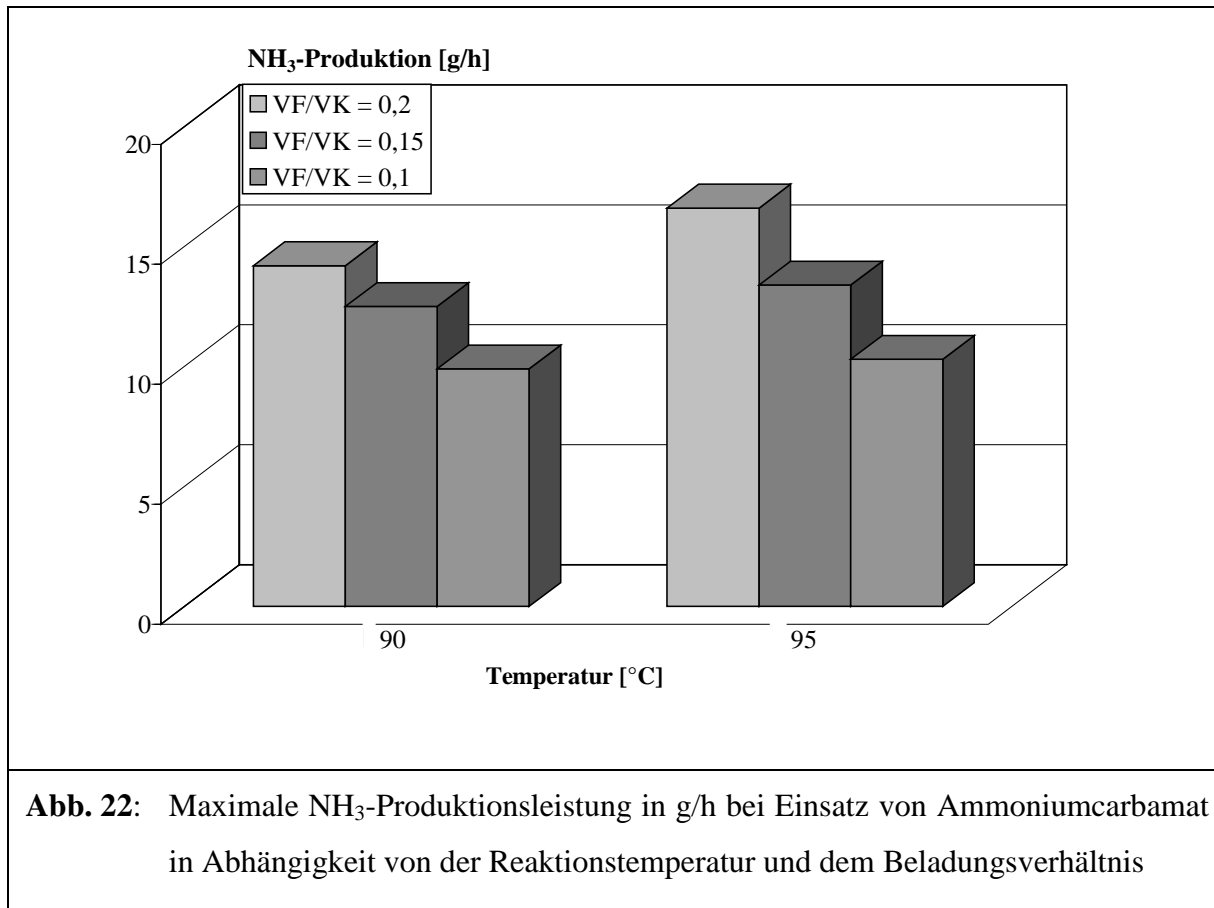
Tab. 11: Tatsächliche Reaktionstemperatur an der Schüttung bei vorgegebener Kühlwassertemperatur							
T_{KW} [°C]	65	70	75	80	85	90	95
k [W/m ² ·K]	88,5	91,3	94,0	96,6	99,2	101,6	104,1
T_R [°C]	62,8	67,9	72,9	77,9	83,0	88,0	93,1
ΔT [°C]	2,2	2,1	2,1	2,1	2	2	1,9

7.6.1 Diskussion der Ergebnisse

Die Differenz zwischen der Kühlwassertemperatur und der tatsächlichen Reaktionstemperatur an der Ammoniumcarbamat-Schüttung nimmt mit steigender Temperatur des Heizmediums ab. Die Ursache liegt in der Zunahme des Wärmedurchgangskoeffizienten k im betrachteten Temperaturbereich (vgl. Abb. 20). Die Reaktionstemperatur fällt um rund 2 °C geringer aus als die vorgegebene Temperatur des Heizmediums. Nachfolgend gilt es allerdings zu prüfen, ob die Temperatur im Reaktorinneren zur Bereitstellung der erforderlichen Mengen an Ammoniak zur Reduktion der Stickstoffoxide ausreicht. Hierfür werden wiederum die Daten des MVEG-Testzyklus zur Zertifizierung von Kraftfahrzeugen nach der EURO III-Norm herangezogen (vgl. Kap. 5.5)

Zur Berechnung der Wärmeleistung wird in Abschnitt 7.6 der Betriebspunkt 8 des Zyklus ausgewählt. Bei diesen Bedingungen tritt die höchste NO_x -Emission pro Zeiteinheit auf, was bedeutet, daß hier auch die höchste Reduktionsmittelmenge pro Zeiteinheit bereitgestellt werden muß.

Im Rahmen eines vorangegangenen PEF-Projekts wurde bereits die jeweils maximal mögliche NH_3 -Produktionsleistung als Funktion der Temperatur und dem Anfangsbeladungsverhältnis V_F/V_K an Ammoniumcarbamat ermittelt /5/. V_F ist dabei das Volumen des Feststoffs, V_K das Konvertervolumen von rund 260 cm³. In Abbildung 22 sind die wichtigsten Ergebnisse nochmals dargestellt.



Bei einem Beladungsverhältnis von 0,1 entsprechend einer Ammoniumcarbammatmenge von 39 g (0,5 Mol) und einer Temperatur von 90 °C werden rund 9 g/h an Ammoniak erzeugt. Die Ergebnisse zeigen weiter, daß mit steigendem Beladungsverhältnis und zunehmender Temperatur die stündlich freiwerdende NH₃-Menge zunimmt. Maximal werden hier bei einer Temperatur von 95 °C und einem Beladungsverhältnis von 0,2 ca 15 g/h des Reduktionsmittels erzeugt.

Daraus resultiert, daß die NH₃-Produktionsleistung des Ammoniak-Generators bereits bei diesen vergleichsweise geringen Beladungen ausreicht, um die anfallenden Stickstoffoxide wirksam zu entfernen.

8. Literatur

- /1/ Daimler-Benz Umweltbericht (1993) 29-31
- /2/ Römpps Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1990)
- /3/ Koebel, M., Elsener, M., Eicher, H.; Mit Harnstoff gegen Stickoxide; Technische Rundschau 49 (1990) 74-78
- /4/ Weisweiler, W., Maurer, B.; NO_x-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff; Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen (FVV)/Frankfurt; Heft 650 (1997) S. 1-114
- /5/ Weisweiler, W., Maurer, B., Stieger, D.: Ammoniakherzeugung „on board“ für die katalysierte Stickoxid-Minderung in sauerstoffreichen Kraftfahrzeug-Abgasen; Forschungsbericht KfK-PEF 396001 (1997)
- /6/ König, A., Held, W., Richter, T., Puppe, L.; Katalytische Stickoxidverminderung bei Dieselmotoren; VDI-Berichte 714 (1988) S. 309-325
- /7/ Salker, A. V., Maurer, B., Weisweiler, W.; Diesel-Entstickung: Katalysierte Reduktion von NO_x mittels NH₃ an Metalloxid- und Perowskit-aktivierten Zeolith-Katalysatoren.; Wiss. Abschlußber., 30. Internationales Seminar, Universität Karlsruhe (1995) 112-124
- /8/ Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A.; Chemische Reaktionstechnik; Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1987)
- /9/ Fitzer, E., Fritz, W.; Technische Chemie; Springer-Verlag, Berlin (1989)
- /10/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie; System-Nr. 35, Al/Tl A1; Verlag Chemie, Berlin (1934)
- /11/ Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 12, 362; Verlag Chemie, Weinheim (1976)
- /12/ Schmitzer, S.; Stickoxid-Minderung in sauerstoffreichen Abgasen: Herstellung von TiO₂-beschichteten, V₂O₅-haltigen und mit Metalloxiden modifizierten Trägerkatalysatoren; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Inst. f. Chem. Technik (1997)
- /13/ Walz, C; Präparation von thermisch stabilisierten TiO₂-Xerogelen zur Herstellung von Trägerkatalysatoren für die Stickoxidminderung in sauerstoffreichem Abgas; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Inst. f. Chem. Technik (1997)
- /14/ Beyer, H., Walter, W.; Lehrbuch der Anorganischen Chemie; S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1988)
- /15/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie; System-Nr. 23; NH₄⁺; Verlag Chemie,

Berlin (1936)

/16/ BASF AG Ludwigshafen; Ammoniak-Abteilung RCN/H, N 311; pers. Mitteilung
Dr. Schier

/17/ Moore, W. J., Hummel, D. O.; Physikalische Chemie; Walter de Gruyter, Berlin
(1986)

/18/ Wedler, G.; Lehrbuch der Physikalischen Chemie; Verlag Chemie, Weinheim (1985)

/19/ Eco Physics; Betriebsanleitung CLD 700 El ht

/20/ Leybold-Heraeus GmbH; Betriebsanleitung BINOS[®] Gas-Analysen-System

/21/ Atkins, P. W.; Physikalische Chemie; Verlag Chemie, Weinheim (1990)

/22/ Petukhov, B. S., Roizen, L. I.; Generalized relationships for heat transfer in a turbulent
flow of gas in tubes of annular section; High Temperature 2 (1964) S.65-68

/23/ VDI-Wärmeatlas; Springer Verlag, Berlin (1997)

/24/ Schlünder, E. U.; Heat transfer to packed and stirred beds from the surface of
immersed bodies; Chem. Eng. Process. 18 (1994) S. 31-53

/25/ Martin, H.; Wärme- und Stoffübertragung in der Wirbelschicht; Chem. Ing. Tech. 52
(1980) Nr. 3, S. 199-209

9. Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
\dot{V}	m^3/h	Abgasvolumenstrom
\dot{Q}	W	Wärmeleistung
α	-	Reaktandenverhältnis
ν	m^2/s	Kinematische Viskosität
ρ	g/cm^3	Dichte
α	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	Wärmeübergangskoeffizient
λ	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
ϕ	-	Oberflächenbedeckungsgrad
γ	-	Akkommodationskoeffizient
Λ	m	Mittlere freie Weglänge
A	m^2	Fläche
c	mol/l , ppm	Volumenbezogene Konzentration
d	m	Durchmesser
E_A	kJ/mol	Aktivierungsenergie
G	kJ/mol	Freie Enthalpie
H	kJ/mol	Enthalpie
K	-	Dimensionslose Gleichgewichtskonstante
k	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	Wärmedurchgangskoeffizient
m	g	Masse
M	g/mol	Molmasse
Nu	-	Nusselt-Zahl
p	bar	Druck
Pr	-	Prandtl-Zahl
R	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	Ideale Gaskonstante
Re	-	Reynolds-Zahl
S	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	Entropie
s	m	Wanddicke
S.V.	h^{-1}	Raumgeschwindigkeit (engl.: space velocity)
T	K, °C	Temperatur
$U(\text{NO}_x)$	-	NO_x -Umsatzgrad
v	m/s	Strömungsgeschwindigkeit
V_{Kat}	m^3	Katalysatorvolumen