

AUTOREN



**Dipl.-Ing. Uladzimir Budziankou**  
 ist Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich der CFD-Modellierung am Institut für Fahrzeugantriebe & Automobiltechnik (IFA) an der Technischen Universität Wien (TUW).



**Christian Kuntz, M. Sc.**  
 ist Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Gruppe Multiphase Processes and Reactors am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).



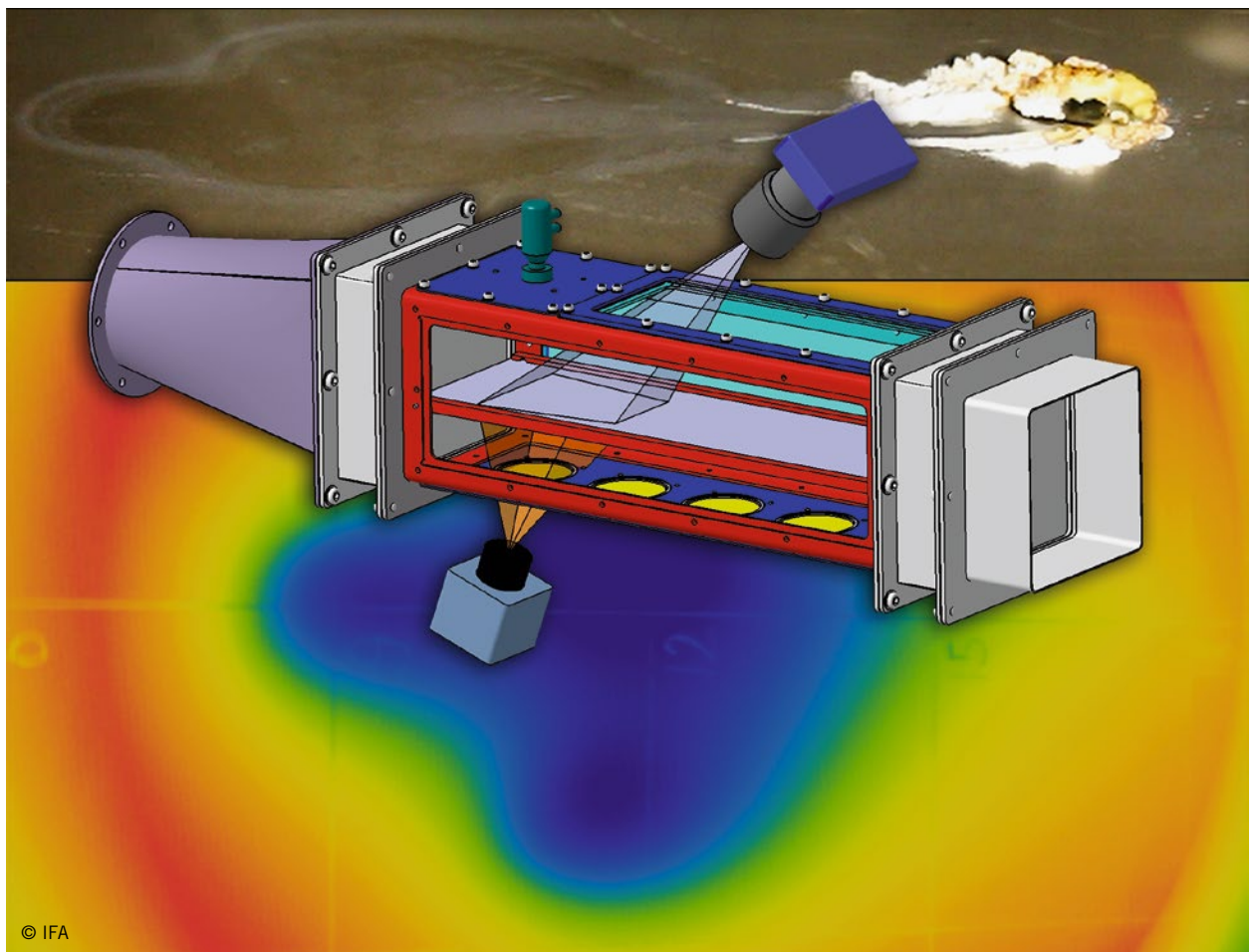
**Dr. Marion Börnhorst**  
 ist Leiterin der Gruppe Multiphase Processes and Reactors am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).



**Prof. Dr. Thomas Lauer**  
 ist assoziierter Professor am Institut für Fahrzeugantriebe & Automobiltechnik (IFA) der Technischen Universität Wien (TUW).

## Untersuchungen zur Ablagerungsbildung und -zersetzung aus Harnstoff in SCR-Systemen

Langfristige Zuverlässigkeit und hohe Umsätze sind die Hauptkriterien bei der motorischen Abgasnachbehandlung mit selektiver katalytischer Reduktion durch eine Harnstoff-Wasser-Lösung. Ungünstige Betriebsbedingungen können hier zur Bildung von Ablagerungen führen, die die Systemeffizienz verringern. Im FVV-Projekt Nr. 1262 wurde am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und der Technischen Universität Wien (TUW) deshalb auf fundamentale Art experimentell und numerisch die Bildung von Ablagerungen untersucht.



© IFA

1	MOTIVATION
2	EXPERIMENTELLER AUFBAU
3	NUMERISCHER MODELLIERUNGSANSATZ
4	MODELLVALIDIERUNG MIT EXPERIMENTEN
5	ZUSAMMENFASSUNG

## 1 MOTIVATION

Selektive katalytische Reduktion (Selective Catalytic Reduction, SCR) ist die vielversprechendste und weitverbreitetste technische Lösung, um Emissionen von Stickoxid ( $\text{NO}_x$ ) bei Fahrzeugen mit Dieselmotor zu reduzieren. Das Reduktionsmittel Ammoniak wird hier in Form einer Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL) in das Abgas eingebracht, um  $\text{NO}_x$  am Katalysator stromabwärts in Stickstoff und Kohlenstoffdioxid umzusetzen.

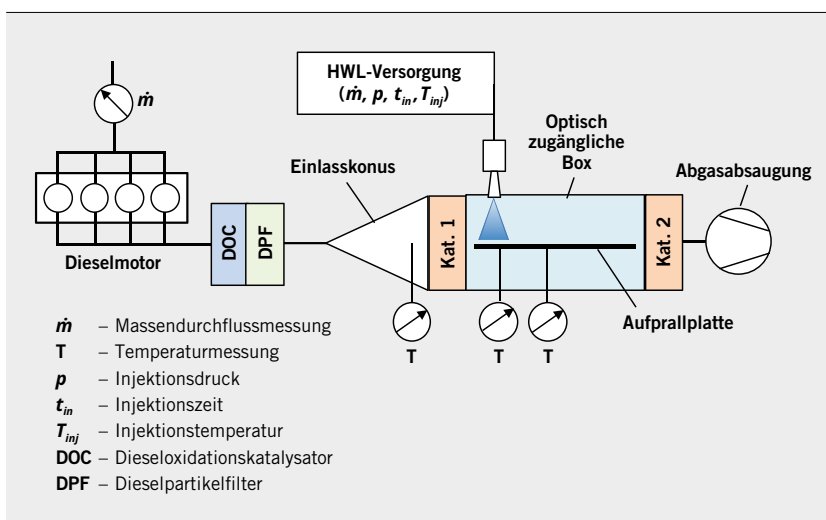
Hochtransiente Betriebsbedingungen sowie technische Platzoptimierungen können bei der Injektion der HWL zur unvollständigen Verdampfung und Tropfenaufschlag auf die Wand führen. Als Ergebnis bildet sich ein flüssiger Film auf den Mischerblättern oder dem Abgasrohr. Nachfolgende Reaktionen können hierbei zur Bildung von Ablagerungen wie Biuret, Cyanursäure oder Ammelid führen [1, 2], die die Effizienz des Systems durch erhöhten Gegen- druck und schlechtere Ammoniak-Verteilung verringern. Um eine schnelle und kosteneffektive Entwicklung von SCR-Systemen zu ermöglichen, besteht deshalb ein großes Interesse an einer zuverlässigen numerischen Methode zur Vorhersage der Ablagerungs- bildung. Die hierzu notwendige Forschungsarbeit wurde im Rah- men dieses FVV-Projekts am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) und am Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik (IFA) an der Technischen Universität Wien (TUW) durchgeführt.

## 2 EXPERIMENTELLER AUFBAU

Detaillierte experimentelle Beobachtungen sind notwendig, um die Prozesse der Ablagerungsbildung zu verstehen und numerische Modelle entwickeln und validieren zu können. Der Prüfstands- aufbau der TUW, **BILD 1**, ist für die Bildung von Ablagerungen unter Bedingungen entworfen worden, wie sie typischerweise in einem realen mobilen SCR-System vorkommen [3]. Zur Beobachtung der Filmausbreitung aufgrund von Scherkräften und Gravitation wurde eine optisch zugängliche Box integriert, in der die HWL- Injektion auf einer 2 mm dicken Aufprallplatte erfolgt. Die Ablen- kung der Injektion, die Ausbreitung, die Ablagerungsbildung und die Abkühlung der Aufprallplatte werden simultan mit Laser-, Infrarotthermografie- und Kameraaufnahmen dokumentiert. Ab- gastypische Temperaturen und Massenflüsse eines turboauf- geladenen Dieselmotors können durch die Wahl des Betriebs- punkts eingestellt werden. Stationäre und transiente Experi- mente dienen zur Untersuchung des Mechanismus der Ablage- rungsbildung unter den verschiedensten Bedingungen, zum Beispiel bei einer Veränderung von Temperatur, Massenstrom oder Injektionsstrategie.

Auf dem Prüfstand erzeugte und entnommene Ablagerungen wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) und Hochleistungsflüssig- keitschromatografie (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) untersucht. Die TGA wurde an einem Netzsch STA 409 C durchgeführt, das den Massenverlust durch Verdampfung und die chemischen Reaktionen über die Temperatur dokumentiert. Zur quantitativen Bestimmung der Ablagerungszusammenset- zung wurde mit dem HPLC-Messgerät Hitachi VW12 gemessen, das mit einem L-2200-Sampler bestückt ist. Die Ablagerungen wurden hierbei in einer  $\text{N}_2\text{HPO}_4$ -Pufferlösung mit einem kon- stanten pH-Wert von 10,4 gelöst [4].

Basierend auf mehreren Experimenten zur Untersuchung von reinem Harnstoff und seinen Nebenprodukten mit der TGA und der dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scan- ning Calorimetry, DSC) wurde ein kinetisches Modell von Brack et al. [5] um thermodynamische Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen (gasförmig, flüssig, fest) erweitert. Zur Implementierung in die numerische Strömungs-



**BILD 1** Skizze des Prüfstands zur Untersuchung der Ablagerungsbildung (© IFA)

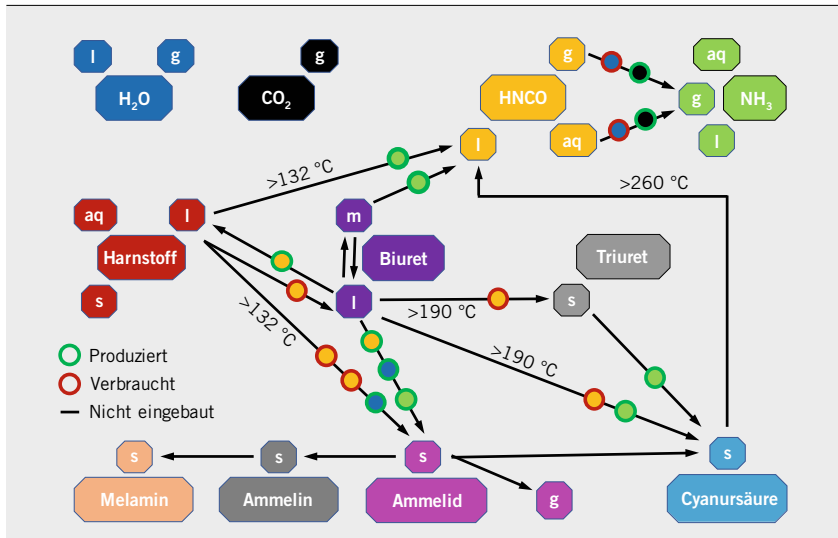


BILD 2 Mechanismus der Harnstoffzersetzung (© ITCP)

simulation (Computational Fluid Dynamics, CFD) wurde es angepasst [6], BILD 2.

3 NUMERISCHER MODELLIERUNGSANSATZ

Die beiden wesentlichen Herausforderungen der Modellierung der Ablagerungsbildung liegen zum einen in der Vielzahl an involvierten physikalischen und chemischen Prozessen wie Sprayaufprall, Filmbildung und -ausbreitung sowie den komplexen chemischen Reaktionen im Film. Zum anderen müssen die verschiedenen Zeitskalen von Mikrosekunden des Tropfenaufralls bis hin zu mehreren Minuten der Bildung von Ablagerungen in einer gemeinsamen numerischen Methode abgedeckt werden. Die Software Star-CCM+ v13.06 ermöglicht die Simulationen mit der notwendigen zeitlichen sowie örtlichen Auflösung. Zur Anpassung dieses CFD-Programms wurden Modifikationen am Spray- und Film-Modell [7] sowie eine Kopplung mit detaillierter Chemie und eine Implementierung eines Quelltermansatzes durchgeführt.

Im ersten Schritt wurden die chemischen Reaktionen im Film mithilfe des Softwarepakets Detchem [8] berechnet und durch eine User-Code-Schnittstelle an den CFD-Code gekoppelt, BILD 3. Jede Zelle mit Film entspricht dabei einem eigenen OD-Batch-Reaktormodell, das eine gasförmige (g), eine flüssige (l), eine gelöste (aq) und mehrere feste (s) Phasen beinhaltet. Die Daten von Konzentrationen  $c_{i,t}$ , Temperatur  $T_f$  und Druck  $p$  werden vom CFD-Code an den User-Code für jede Filmzelle zu jedem Zeitschritt  $\Delta t$  geschickt, in dem die Reaktionsraten  $\omega_i$  durch den Algorithmus berechnet werden. Alle physikalischen Prozesse wie die Gas-Flüssig-Gleichgewichte werden im CFD-Code berechnet. In einem zweiten Schritt wurde die Modellierung der großen Zeitskalen betrachtet. Um die CFD-Simulation zu beschleunigen, wurden die numerischen Pakete, die das Spray repräsentieren, durch Quellterme für Masse, Moment und Energie ersetzt. Diese Quellterme wurden gleichzeitig während der Simulation einer einzelnen Injektion berechnet, gespeichert und für zukünftige Simulationen mit längerer Laufzeit in der Film- und der Gasphase angewandt [4].

Selbst mit der Berechnung der detaillierten Kinetik wurden mit diesem Ansatz – bei Verwendung von einem CPU-Kern pro 30.000

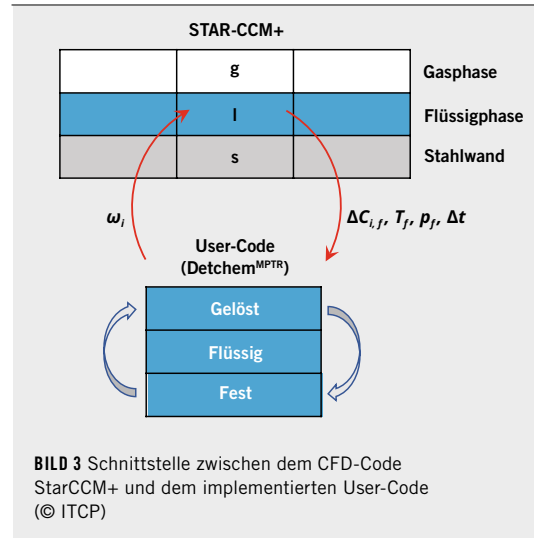


BILD 3 Schnittstelle zwischen dem CFD-Code Star-CCM+ und dem implementierten User-Code (© ITCP)

Zellen – Simulationszeiten von 45 s pro Tag realisiert. Abgesehen von der Vorbereitungsarbeit zur Berechnung der Quellterme für die jeweiligen Betriebsbedingungen ist dies eine wesentliche Verbesserung zu herkömmlichen CFD-Methoden.

4 MODELLVALIDIERUNG MIT EXPERIMENTEN

Eine Vielzahl von Experimenten und Simulationen wurden gegenübergestellt, um das Potenzial zu ermitteln und das Modell zu validieren. Beispielhaft ist ein Vergleich zwischen simulierter und beobachteter Ablagerungsbildung nach 5 min, BILD 4 (oben), und nach 20 min Experimentzeit, BILD 4 (unten), dargestellt, wofür die Betriebsbedingungen in TABELLE 1 zu finden sind. Die Bilder in der ersten Spalte zeigen die simulierte Dicke des Wandfilms, die mittlere die Dicke der Ablagerungen und die rechte das zugehörige Experiment. Nach 5 min Injektionszeit zeigt die simulierte Ausbreitungsfläche und Position des Films sowie die Anhäufung an Ablagerungen an der linken Seite des Films eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen. Nach dem Ende der Injektion beginnt die Temperatur im Film zu steigen, und eine erhöhte Filmverdampfung kann festgestellt werden. Die weitere Ausbreitung ist aufgrund der gebildeten Ablagerungen und deren hoher Viskosität und Haftung an der Oberfläche gehemmt, was nach 20 min Experimentzeit zu sehen ist. Die Simulation zeigt auch hier eine gute Übereinstimmung, überschätzt allerdings die finale Position des Films um circa 40 mm. Der Hauptgrund hierfür ist das verwendete 2-D-Filmmodell, das die Haftung der Ablagerungen nicht wie im Experiment darstellen kann, was ein Thema für weitere Forschungen darstellt.

Die Hauptkomponente der Ablagerungen am Ende des ersten Teils des Experiments ist Biuret. Die Temperaturerhöhung nach dem Ende der simulierten Injektionszeit bewirkte die Zersetzung von Biuret zu Ammelid (60 %), Biuret-Matrix (28 %) und Cyanursäure (12 %). Im Experiment hingegen bestanden die Ablagerungen zu 81 % aus Cyanursäure und 12 % Ammelid. Abweichungen zwischen Experiment und Simulation sind auf die geringe Konzentration von Isocyanursäure im simulierten Film zurückzuführen, die für die Reaktion von Biuret zu Cyanursäure benötigt wird. Der hohe Dampfdruck

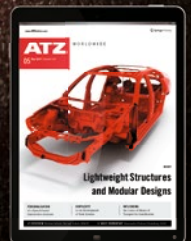


# DISCOVER THE WORLD'S LEADING SPECIALIST MAGAZINE FOR THE AUTOMOTIVE SECTOR!

TAKE A FREE TEST DRIVE  
[ATZ-MAGAZINE.COM](http://ATZ-MAGAZINE.COM)



For 120 years, ATZ – Automobiltechnische Zeitschrift has been presenting cutting-edge solution concepts in automotive development and the very latest information for the everyday work of engineers relating to every aspect of the complete vehicle – whether it is the chassis or body, lighting technology or NVH, packaging or thermal management. [atz-magazine.com](http://atz-magazine.com)



**ATZ** WORLDWIDE



der Isocyan säure führt dazu, dass Biuret schnell verdampft und weniger für die Reaktion zur Verfügung steht. Eine Verbesserung der thermodynamischen Daten und Verwendung eines neuen Reaktionsmodells von Tischer et al. [8] könnten die Simulationsergebnisse bezüglich Ablagerungen weiter optimieren.

**5 ZUSAMMENFASSUNG**

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurden detaillierte experimentelle und numerische Untersuchungen von mehrphasigen reagierenden Strömungen in SCR-Systemen durchgeführt und somit ein umfassender Modellierungsansatz für die Ablagerungsbildung aus einer HWL geschaffen. Die relevanten physikalischen und chemischen Prozesse wurden unter realen Bedingungen mit moderner Messtechnik untersucht. Die entstandenen Ablagerungen wurden mithilfe von TGA- und HPLC-Messungen charakterisiert. Basierend auf Analysedaten und thermodynamischen Überlegungen wurde das herangezogene Harnstoffzersetzungmodell erweitert und kinetisch angepasst.

Bei der Modellierung der Ablagerungsbildung wurden turbulente Strömungen, Wärmetransport, HWL-Injektion, Filmbildung und -ausbreitung berücksichtigt. Das so entstandene Simulationsmodell wurde mit einem neuen Quellterm-Ansatz kombiniert, um die Berechnungen erheblich zu beschleunigen. Dadurch wurde es erst möglich, mehrere Minuten eines Experiments in einer Simulation

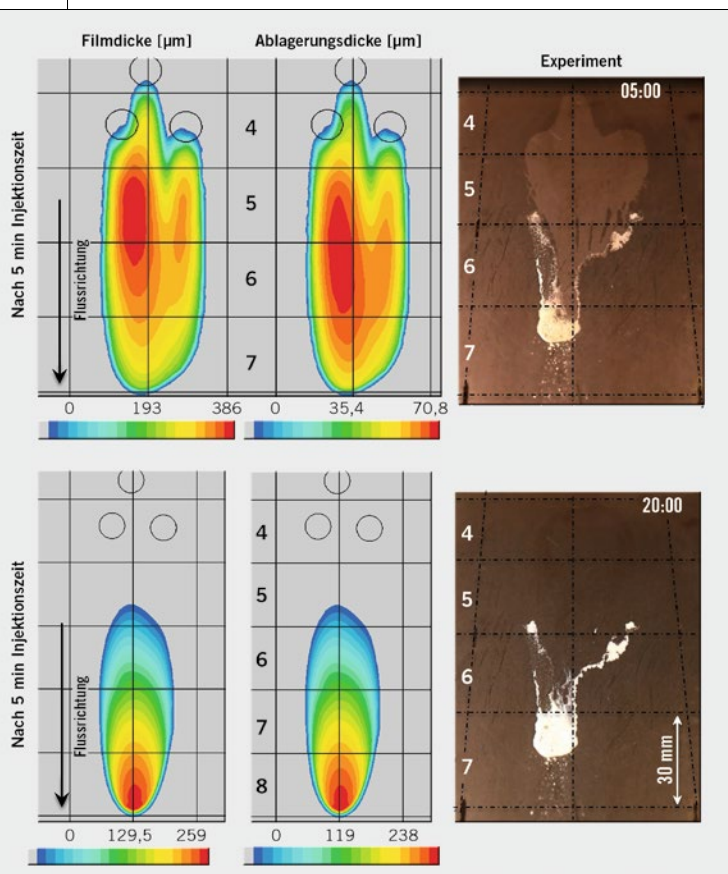
Betriebsbedingung	Wert
Abgasmassenstrom [kg/h]	1000
Abgastemperatur [°C]	275
Dauer des Experiments [min]	20
Dauer der Injektion [min]	5
Injektionsrate [mg/s]	35

**TABELLE 1** Betriebsbedingungen der Experimente auf dem Prüfstand (© IFA)

abzubilden. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten bezüglich der Position und Zusammensetzung der Ablagerungen, wobei eine weitere Verbesserung und Adaption des Modells sowie der Kinetik notwendig und bereits in Arbeit ist.

**LITERATURHINWEISE**

- [1] Smith, H.; Lauer, T.; Mayer M.; Pierson, S.: Optical and Numerical Investigations on the Mechanisms of Deposit. In: SAE Int. J. Fuels Lubr., (2014), Nr. 7(2), S. 525-542
- [2] Deutschmann, O.; Geringer, B.: Grundlegende experimentelle und numerische Untersuchungen zur Ablagerungsbildung und -zersetzung aus AdBlue in SCR-Systemen. Abschlussbericht FVV-Projekt Nr. 1262, 2019
- [3] Budziankou, U.; Quissek, M.; Lauer, T.: Deposit Formation in SCR-Systems – Optical Investigations. SAE Technical Paper Nr. 2020-01-2177, 2020
- [4] Budziankou, U.; Böhrhorst, M.; Kuntz, C.; Deutschmann O.; Lauer, T.: Deposit Formation from Urea Injection: a Comprehensive Modeling Approach. In: Emission Control Science and Technology (2020), Nr. 6, 2020, S. 211-227
- [5] Brack, W.; Heine, B.; Birkhold, F.; Kruse, M.; Schoch, G.; Tischer, S.; Deutschmann, O.: Kinetic modeling of urea decomposition based on systematic thermogravimetric analyses of urea and its most important by-products. In: Chemical Engineering Science, Nr. 106, 2014
- [6] Böhrhorst, M.; Kuntz, C.; Tischer, S.; Deutschmann, O.: Urea derived deposits in diesel exhaust gas after-treatment: Integration of urea decomposition kinetics into a CFD simulation. In: Chemical Engineering Science, Nr. 211, 2020
- [7] Budziankou, U.; Quissek, M.; Lauer, T.: A Fast Modeling Approach for the Numerical Prediction of Urea Deposit Formation. In: International Journal of Advances and Current Practices in Mobility (2020), Nr. 2(3), S. 1337-1355
- [8] Tischer, S.; Böhrhorst, M.; Amsler, J.; Schoch, G.; Deutschmann, O.: Thermodynamics and reaction mechanism of urea decomposition. In: Physical Chemistry Chemical Physics (2019), Nr. 21, 16785, S. 16785-16797



**BILD 4** Film- und Ablagerungsbildung auf der Aufprallplatte: simulierte Filmdicke (links), simulierte Dicke der festen Ablagerungen (Mitte) und experimentell erzeugte Ablagerungen jeweils nach 5 min Experimentzeit (oben) und nach 20 min Experimentzeit (© IFA)

**DANKE**

Das Forschungsvorhaben (FVV-Projekt Nr. 1262) wurde am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Leitung von Prof. Dr. Olaf Deutschmann und Prof. Dr. Jan-Dierck Grunwaldt und am Institut für Fahrzeugantriebe & Automobiltechnik (IFA) der Technischen Universität Wien (TUW) unter der Leitung von Prof. Dr. Bernhard Geringer durchgeführt. Es wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) e. V. (IGF-Förder Nr. 177 EN) im Rahmen des internationalen Förderprogramms CORNET (Collective Research Networking) aufgrund eines Beschlusses des deutschen Bundestages finanziell gefördert und von der Arbeitsgruppe „Deposits from AdBlue“ unter der Leitung von Johannes Scholz (IFA) begleitet. Der Anteil der TUW wurde vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (BMVIT) über die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) gefördert. Die Autoren bedanken sich bei den Fördergebern, der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen (FVV) e. V. und allen Projektbeteiligten für die Unterstützung des Vorhabens.



**READ THE ENGLISH E-MAGAZINE**

Test now for 30 days free of charge: [www.mtz-worldwide.com](http://www.mtz-worldwide.com)