

# Charakterisierung von Flüssigkeitsfilmen mittels Laserabsorptionsspektroskopie in der Abgasnachbehandlung

Dem Fachbereich Maschinenbau  
an der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

**Anna von der Heyden, M.Sc.**

aus Kaiserslautern

Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. A. Dreizler
Mitberichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Jeanette Hussong
Tag der Einreichung:	17. April 2023
Tag der mündlichen Prüfung:	23. Mai 2023

Darmstadt 2023

von der Heyden, Anna: Charakterisierung von Flüssigkeitsfilmen mittels Laserabsorptionsspektroskopie  
in der Abgasnachbehandlung, im Institut für reaktive Strömungen und Messtechnik  
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,  
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2023  
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-240727

Tag der mündlichen Prüfung: 23.05.2023

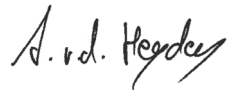
Veröffentlicht unter: Urheberrechtlich geschützt / In copyright <https://rightsstatements.org/page/InC/1.0/>

---

## Erklärung

---

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit, abgesehen von den in ihr ausdrücklich genannten Hilfen, selbständig verfasst habe. Ich erkläre außerdem, dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.



Anna von der Heyden

Darmstadt, 17. April 2023

---

## Kurzfassung

---

Die Auswirkungen des Klimawandels führen zu einer zunehmenden Sensibilisierung für den Schutz von Umwelt und Gesundheit. Ein wesentlicher Aspekt betrifft dabei die Reduktion der Stickoxide aus Dieselmotoren auf Grundlage der selektiven katalytischen Reduktion (SCR). In SCR-Systemen reagieren Stickoxide katalytisch mit Ammoniak zu molekularem Stickstoff und Wasser. Aus Sicherheitsgründen wird Ammoniak jedoch nicht als reine Flüssigkeit in Fahrzeugen mitgeführt, sondern eine Harnstoff-Wasser-Lösung (32,5 %<sub>m</sub> Harnstoff, HWL) verwendet, die in den heißen Abgasstrom vor dem SCR-Katalysator eingespritzt wird. Durch thermische Zersetzung und anschließende Hydrolyse des Zwischenprodukts Isocyanensäure wird die Lösung zu Ammoniak und Kohlendioxid umgesetzt. Obwohl dieses De-NO<sub>x</sub>-SCR-Verfahren in der Serienapplikation von Dieselfahrzeugen bereits seit längerem Anwendung findet, weist es noch immer erhebliche Mängel auf. Insbesondere die Benetzung der Wände des Abgassystems während der Einspritzung ist ein unerwünschter und effektivitätsmindernder Prozess. Um die Robustheit und Regelbarkeit von SCR-Systemen zu optimieren, wird daher ein besseres Verständnis der physikalischen Prozesse benötigt, die der Entstehung von Flüssigkeitsfilmen zugrunde liegen. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit ein absorptionsbasierter Filmdickensensor entwickelt und validiert. Mit diesem Sensor ist es möglich, Filme berührungslos und zeitlich hochdynamisch zu vermessen. Die robuste Auslegung des Sensors ermöglicht es dabei, in SCR Umgebungen mit hohen Temperaturen und begrenztem optischen Zugang zu messen. Um nachfolgend mit dem validierten Sensor Filme in einer SCR-Umgebung wohldefiniert untersuchen zu können, wurde ein generischer Prüfstand mit kontrollierbaren und reproduzierbaren Randbedingungen konzipiert. In diesem können variabel Temperaturen und Massenströme in einem für SCR-Anwendungen typischen Bereich eingestellt werden. Anschließend erfolgte die Messung von Filmdicken an diesem Prüfstand unter systematischer Variation der Parameter Temperatur, Geschwindigkeit und Eindüsungsmenge. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich grundsätzlich die Filmbildung nicht vermeiden lässt.

Der im Film gebundene Harnstoff kann dem Prozess nur mit zeitlicher Verzögerung zur Verfügung gestellt werden. Dies hat zur Folge, dass die Stickoxidkonversion reduziert und damit die Effektivität von SCR-Systemen gemindert wird. Deshalb sind neben der Filmbildung auch die grundsätzlichen Prozesse der Verdampfung einer HWL von Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine neue Messtechnik entwickelt werden, die in der Lage ist, alle drei Filmparameter von dynamischen HWL-Filmen auf technischen Oberflächen simultan zu messen. Durch eine zusätzliche Messung der Gasphase über dem Film konnte dabei zudem gezeigt werden, dass sich bereits in der Anfangsphase der Filmverdunstung Ammoniak bildet. Dies ist von großer Bedeutung für weitere grundlegende Untersuchungen, die dem Verständnis der Verdunstungsprozesse dienen.

---

## Abstract

---

The effects of climate change are causing an increasing awareness of the importance of protecting the environment and health. A key aspect of this relates to the reduction of nitrogen oxides from diesel engines based on selective catalytic reduction (SCR). In SCR systems, nitrogen oxides react catalytically with ammonia to form molecular nitrogen and water. For safety reasons, however, ammonia is not transported as a pure liquid in vehicles; instead, a urea-water solution (32.5 %<sub>m</sub> urea, UWS) is used, which is injected into the hot exhaust gas stream prior to the SCR catalytic converter. Thermal decomposition and subsequent hydrolysis of the intermediate isocyanic acid converts the solution to ammonia and carbon dioxide. Although this de-NO<sub>x</sub> SCR process has been used in the series application of diesel vehicles for considerable time, it still has significant shortcomings. In particular, the wetting of the walls of the exhaust system during injection is an undesirable and effective-reducing process. To optimize the robustness and controllability of SCR systems, a better understanding of the physical processes underlying the formation of liquid films is therefore needed. To this end, an absorption-based film thickness sensor was developed and validated as part of this work. With this sensor, it is possible to measure films in a non-contact and highly dynamic manner over time. The robust design of the sensor makes it possible to measure in SCR environments with high temperatures and limited optical access. A generic test rig with controllable and reproducible boundary conditions was designed in order to be able to subsequently examine films in a SCR environment in a well-defined manner using the validated sensor. In this, temperatures and mass flows can be variably set in a range typical for SCR applications. Film thicknesses were then measured on this test rig by systematically varying the parameters of temperature, velocity and injection quantity. It was found that, in principle, film formation cannot be avoided.

The urea bound in the film can only be made available to the process with a time delay. As a result, nitrogen oxide conversion is reduced and thus the effective of SCR systems is reduced. Therefore, in addition to film formation, the basic processes of evaporation of a UWS are also of interest. Within the scope of this work, a new measurement technique could be developed, which is able to measure all three film parameters of dynamic UWS films on technical surfaces simultaneously. By additionally measuring the gas phase above the film, it was also possible to show that ammonia is already formed in the initial phase of film evaporation. This is of great importance for further fundamental investigations to understand the evaporation processes.

---

## Danksagung

---

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachgebiet Reaktive Strömungen und Messtechnik (RSM) der TU Darmstadt, geleitet von meinem Doktorvater Prof. Dr. Andreas Dreizler. Er hat mich durch die Vorlesungen „Einführung in die Quantenmechanik und Laserspektroskopie“ und „Lasermesstechnik“, durch seine Art und die Gabe, komplizierte Dinge einfach zu erklären, für die Thematik begeistert und mir nach meiner Master-Thesis eine Mitarbeit an seinem Fachgebiet ermöglicht. Dafür und für die Betreuung dieser Arbeit, der freundlichen Hilfe und der vielfältige Ideengebung möchte ich mich bedanken! Die zahlreichen Gespräche werden mir immer als bereichernder und konstruktiver Austausch in Erinnerung bleiben.

Ich danke Frau Prof. Dr. Hussong für die hilfsbereite und wissenschaftliche Betreuung als Zweitgutachterin.

Mein Aufgabenbereich war eingegliedert in die Arbeitsgruppe Hochtemperatur- und Prozessdiagnostik, die von Herrn Dr. Steven Wagner geleitet wurde. Ihm möchte ich danken für das Ermöglichen einer flexiblen und absolut familienfreundlichen Arbeitsweise, sowie für die vielen Ratschläge und Diskussionen. Ein besonderer Dank geht an die aktuellen und ehemaligen Kollegen aus der HTPD-Gruppe: Matthias, Leon, Henrik, Hardy, Philip und Johannes. Ohne ihre Hilfsbereitschaft hätte ich wohl nochmal fünf Jahre gebraucht, um zu demselben Ergebnis zu kommen. Auch die privaten Unternehmungen waren eine Bereicherung, nicht zuletzt deswegen werde ich meine Zeit am RSM in guter Erinnerung behalten.

Allen weiteren Kollegen am RSM und auch denjenigen von EKT und STFS möchte ich für die schöne Arbeitsatmosphäre und die vielen tollen Momente abseits der Arbeit danken. Den Mitarbeitern der Werkstatt um Roland Berntheisel danke ich für die Fertigung der vielen Einzelteile des generischen Heißgasprüfstands, die fast immer früher abholbereit waren als gedacht.

Mein gesamter Werdegang bis zu diesem Punkt wäre ohne die Unterstützung meiner Eltern in der Form nicht möglich gewesen. Meinem Papa möchte ich danken für das stete Wecken und Erhalten der Neugier an Naturwissenschaften von Kindsbeinen an.

Tief verbunden und dankbar bin ich meinem Mann, Aaron, für seine unglaublich hilfreiche Unterstützung und sein Verständnis bei der Anfertigung dieser Doktorarbeit.

Darmstadt, April 2023

Anna von der Heyden

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>Erklärung</b> .....	<b>I</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>II</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>IV</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>Publikationsverzeichnis</b> .....	<b>VII</b>
<b>Darstellung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen</b> .....	<b>1</b>
Veröffentlichung I.....	1
Veröffentlichung II .....	6
Veröffentlichung III .....	8
Veröffentlichung IV .....	11
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>14</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>16</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>17</b>
<b>Symbolverzeichnis</b> .....	<b>17</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>18</b>
1.1 Motivation.....	18
1.2 Ziel und Struktur der Arbeit.....	20
<b>2 Grundlagen</b> .....	<b>22</b>
2.1 Selektive Katalytische Reduktion von Stickoxiden.....	22
2.2 Spray-Wand-Interaktion in SCR-Systemen.....	24
2.2.1 Wandbenetzung.....	24
2.2.2 Filmmakkumulation.....	25
2.2.3 Ablagerungsbildung .....	25
2.3 Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer .....	26
2.4 Absorptionsspektroskopie.....	27
2.4.1 DFB-Laser .....	28
2.4.2 Quantenkaskadenlaser.....	29
<b>3 Filmdickenmessung an einem generischen Heißgasprüfstand</b> .....	<b>30</b>
3.1 Entwicklung und Validierung des Filmdickensensors .....	30
3.1.1 Grundlegendes Messprinzip.....	31
3.1.2 Wellenlängenauswahl .....	32

---

3.1.3	Kalibration.....	33
3.1.4	Validation.....	35
3.1.5	Erweiterung des Messprinzips auf HWL.....	36
3.2	Experimentelle Untersuchung der HWL-Filmbildung in einem generischen SCR-Prüfstand.....	37
3.2.1	Generischer Heißgasprüfstand .....	37
3.2.2	Untersuchung der HWL-Filmbildung .....	39
<b>4</b>	<b>Simultane Messung von Filmdicke, Filmtemperatur und Harnstoff-Massenanteil.....</b>	<b>45</b>
4.1	Wellenlängenauswahl.....	46
4.1.1	Filmdicke .....	47
4.1.2	Filmtemperatur und Harnstoff- Massenanteil.....	47
4.2	Versuchsaufbau und Validierung.....	49
4.3	Messung eines verdampfenden HWL-Films .....	54
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>60</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>62</b>
	<b>Anhang.....</b>	<b>67</b>
	Veröffentlichung I.....	67
	Veröffentlichung II.....	81
	Veröffentlichung III .....	88
	Veröffentlichung IV .....	108



---

## Publikationsverzeichnis

---

Die vorliegende Arbeit basiert auf den folgenden Veröffentlichungen:

- I. **A. Schmidt**, B. Kühnreich, H. Kittel, C. Tropea, I. V. Roisman, A. Dreizler, S. Wagner, "Laser based measurement of water film thickness for the application in exhaust aftertreatment processes," *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 71, pp. 288–294, 2018, doi: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2018.04.013.
- II. **A. Schmidt**, Sani van der Kley, and Steven Wagner, "Optically accessible generic exhaust gas test bench for the investigation of fundamental SCR-relevant processes," *Appl. Opt.* 59, 6953-6958 (2020), doi: 10.1364/AO.397574
- III. **A. Schmidt**; Bonarens, M.; Roisman, I.V.; Nishad, K.; Sadiki, A.; Dreizler, A.; Hussong, J.; Wagner, S. Experimental Investigation of AdBlue Film Formation in a Generic SCR Test Bench and Numerical Analysis Using LES. *Appl. Sci.* 2021, 11, 6907. <https://doi.org/10.3390/app11156907>
- IV. van der Kley, S.; Goet, G.; **Schmidt, A.**; Einspieler, V.; Wagner, S. Multiparameter Determination of Thin Liquid Urea-Water Films. *Appl. Sci.* 2021, 11, 8925. <https://doi.org/10.3390/app11198925>

Weitere Veröffentlichungen die nicht mit in diese Arbeit eingeflossen sind:

- V. **Anna Schmidt**, Benjamin Kühnreich, Hannah Kittel, Cameron Tropea, Ilia V. Roisman, Andreas Dreizler, Steven Wagner (Januar, 2018): Diode Laser Based Film Thickness Measurement of DEF. Conference: Laser Applications to Chemical, Security and Environmental Analysis. DOI: 10.1364/LACSEA.2018.LM3C.3
- VI. **Anna Schmidt**, Benjamin Kühnreich, Matthias Jacobs, Steven Wagner (Januar, 2019): Diode Laser-based Film Thickness Measurement of DEF in a generic exhaust gas test bench for the investigation of SCR-relevant processes. Conference: CLEO: Applications and Technology. DOI: 10.1364/CLEO\_AT.32019.ATh4K.4
- VII. Sani van der Kley, Johannes Emmert, **Anna Schmidt**, Andreas Dreizler, Steven Wagner, 2021. "Tomographic spectrometer for the temporally-resolved 2D reconstruction of gas phase parameters within a generic SCR test rig" *Proceedings of the Combustion Institute* 38, no. 1: 1703-1710. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.09.009>

Studienarbeiten:

- I. Bachelorarbeit: „*Auswirkungen modifizierter Füllstoffe auf das Umformverhalten von Papier bei verschiedenen Temperaturen und Feuchten*“, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, 2014, **Anna Schmidt**
- II. Masterarbeit: Spektroskopische Untersuchung von dünnen Flüssigkeitsfilmen für die wandnahe Verbrennung, Institut Reaktive Strömungen und Messtechnik, 2017, **Anna Schmidt**

---

---

## Darstellung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen

---

### Veröffentlichung I

Laser based measurement of water film thickness for the application in exhaust aftertreatment processes

---

## **Erklärung zum Eigenanteil der wissenschaftlichen Veröffentlichung**

**Veröffentlichung:** A. Schmidt, B. Kühnreich, H. Kittel, C. Tropea, I. V. Roisman, A. Dreizler, S. Wagner, "Laser based measurement of water film thickness for the application in exhaust aftertreatment processes," International Journal of Heat and Fluid Flow, vol. 71, pp. 288–294, 2018, doi: .1016/j.ijheatfluidflow.2018.04.013.

<b>Co-Autoren:</b>	Benjamin Kühnreich, Dr. rer. Nat. Hannah Kittel, Dr. - Ing Cameron Tropea, Prof. Dr. habil. Ilia V. Roisman, Apl. Prof. Dr. Andreas Dreizler, Prof. Dr. habil. Steven Wagner, Dr. rer. nat.
<b>Angaben zum Gesamtbeitrag</b>	Entwicklung und Aufbau des Sensors, sowie Durchführung der Messungen und Auswertung der Daten durch Anna von der Heyden (geb. Schmidt)  Literaturrecherche, Schreiben der Arbeit und Überarbeitung des Manuskripts im Rahmen des Review-Prozesses mit Unterstützung aller anderen Mitautoren durch Anna von der Heyden (geb. Schmidt)  Bereitstellung des Referenzmesssystems und dem dazugehörigen Filmleger durch Dr. Hannah Kittel  Betreuung der Masterarbeit auf deren Ergebnissen diese Veröffentlichung entstand durch Dr. Benjamin Kühnreich  Supervision Entwicklung, Experiment und Veröffentlichung durch Dr. Steven Wagner  Unterstützung zur Interpretation und Diskussion der Ergebnisse, sowie Korrekturlesen des Manuskriptes durch Prof. Cameron Tropea, Apl. Prof. Ilia V. Roisman und Prof. Andreas Dreizler
<b>Gesamtbeitrag</b>	Eine führende Rolle bei den Experimenten, der Datenanalyse und dem Verfassen des Manuskripts.

Die Veröffentlichung ist nicht Gegenstand einer weiteren laufenden oder abgeschlossenen Dissertation

Anna von der Heyden (geb. Schmidt), M. Sc

  
\_\_\_\_\_

---

Benjamin Kühnreich, Dr. rer. Nat. \_\_\_\_\_

Hannah Kittel, Dr. – Ing *H. Kittel* \_\_\_\_\_

Cameron Tropea, Prof. Dr. habil. *C. Tropea* \_\_\_\_\_

Ilia V. Roisman, Apl. Prof. Dr. *I. V. Roisman* \_\_\_\_\_

Andreas Dreizler, Prof. Dr. habil. *A. Dreizler* \_\_\_\_\_

Steven Wagner, Dr. rer. nat. *Steven Wagner* \_\_\_\_\_

---

---

## Erklärung zum Eigenanteil der wissenschaftlichen Veröffentlichung

**Veröffentlichung:** A. Schmidt, B. Kühnreich, H. Kittel, C. Tropea, I. V. Roisman, A. Dreizler, S. Wagner, "Laser based measurement of water film thickness for the application in exhaust aftertreatment processes," International Journal of Heat and Fluid Flow, vol. 71, pp. 288–294, 2018, doi: .1016/j.ijheatfluidflow.2018.04.013.

**Co-Autoren:** Benjamin Kühnreich, Dr. rer. Nat.  
Hannah Kittel, Dr. - Ing  
Cameron Tropea, Prof. Dr. habil.  
Ilia V. Roisman, Apl. Prof. Dr.  
Andreas Dreizler, Prof. Dr. habil.  
Steven Wagner, Dr. rer. nat.

**Angaben zum  
Gesamtbeitrag**

Entwicklung und Aufbau des Sensors, sowie Durchführung der Messungen und Auswertung der Daten durch Anna von der Heyden (geb. Schmidt)

Literaturrecherche, Schreiben der Arbeit und Überarbeitung des Manuskripts im Rahmen des Review-Prozesses mit Unterstützung aller anderen Mitautoren durch Anna von der Heyden (geb. Schmidt)

Bereitstellung des Referenzmesssystems und dem dazugehörigen Filmleger durch Dr. Hannah Kittel

Betreuung der Masterarbeit auf deren Ergebnissen diese Veröffentlichung entstand durch Dr. Benjamin Kühnreich

Supervision Entwicklung, Experiment und Veröffentlichung durch Dr. Steven Wagner

Unterstützung zur Interpretation und Diskussion der Ergebnisse, sowie Korrekturlesen des Manuskriptes durch Prof. Cameron Tropea, Apl. Prof. Ilia V. Roisman und Prof. Andreas Dreizler

**Gesamtbeitrag**

Eine führende Rolle bei den Experimenten, der Datenanalyse und dem Verfassen des Manuskripts.

Die Veröffentlichung ist nicht Gegenstand einer weiteren laufenden oder abgeschlossenen Dissertation

Anna von der Heyden (geb. Schmidt), M. Sc \_\_\_\_\_

---

---

---

Benjamin Kühnreich, Dr. rer. Nat.

*B. Kühnreich*

Hannah Kittel, Dr. – Ing

*H. Kittel*

Cameron Tropea, Prof. Dr. habil.

*C. Tropea*

Ilia V. Roisman, Apl. Prof. Dr.

Andreas Dreizler, Prof. Dr. habil.

Steven Wagner, Dr. rer. nat.

---

---

## Veröffentlichung II

Optically accessible generic exhaust gas test bench for the investigation of fundamental SCR-relevant processes

---

## Erklärung zum Eigenanteil der wissenschaftlichen Veröffentlichung

**Veröffentlichung:** Anna Schmidt, Sani van der Kley, and Steven Wagner, "Optically accessible generic exhaust gas test bench for the investigation of fundamental SCR-relevant processes," Appl. Opt. 59, 6953-6958 (2020), doi: 10.1364/AO.397574

**Co-Autoren:**

Sani van der Kley, Dr. - Ing  
Steven Wagner, Dr. rer. nat.

**Angaben zum  
Gesamtbeitrag**

Planung, Auslegung, Bau und Inbetriebnahme des  
Heißgasprüfstandes sowie der Messungen des  
Geschwindigkeitsfeldes durch Anna von der Heyden (geb.  
Schmidt)

Literaturrecherche, Schreiben der Arbeit und Überarbeitung des  
Manuskripts im Rahmen des Review-Prozesses mit  
Unterstützung aller anderen Mitautoren durch Anna von der  
Heyden (geb. Schmidt)


Tomografische Messungen an dem Heißgasprüfstand sowie die  
Auswertung dieser Daten durch Sani van der Kley

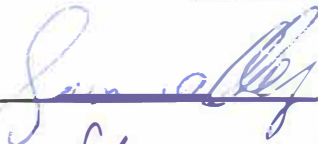
Supervision Entwicklung, Experiment und Veröffentlichung  
durch Dr. Steven Wagner

**Gesamtbeitrag**

Eine führende Rolle bei den Experimenten, der Datenanalyse  
und dem Verfassen des Manuskripts.

Die Veröffentlichung ist nicht Gegenstand einer weiteren laufenden oder abgeschlossenen  
Dissertation

Anna von der Heyden (geb. Schmidt), M. Sc. 

Sani van der Kley, Dr. - Ing 

Steven Wagner, Dr. rer. nat. 

---



---

## **Veröffentlichung III**

**Experimental Investigation of AdBlue Film Formation in a Generic SCR Test Bench and Numerical Analysis Using LES**

---

## Erklärung zum Eigenanteil der wissenschaftlichen Veröffentlichung

**Veröffentlichung:** Schmidt, A.; Bonarens, M.; Roisman, I.V.; Nishad, K.; Sadiki, A.; Dreizler, A.; Hussong, J.; Wagner, S. Experimental Investigation of AdBlue Film Formation in a Generic SCR Test Bench and Numerical Analysis Using LES. Appl. Sci. 2021, 11, 6907.  
[https://doi.org/ 10.3390/app11156907](https://doi.org/10.3390/app11156907)

### **Co-Autoren:**

Matthias Bonarens, M. Sc.  
Ilia V. Roisman, Apl. Prof. Dr.  
Kaushal Nishad, Dr. – Ing.  
Amsini Sadiki, Prof. Dr. habil.  
Andreas Dreizler, Prof. Dr. habil.  
Jeanette Hussong, Prof. Dr. habil.  
Steven Wagner, Dr. rer. nat.

### **Angaben zum Gesamtbeitrag**

Weiterentwicklung des Sensors, sowie Durchführung der Messungen und Auswertung der Daten durch Anna von der Heyden (geb. Schmidt)

Literaturrecherche, Schreiben der Arbeit und Überarbeitung des Manuskripts im Rahmen des Review-Prozesses mit Unterstützung aller anderen Mitautoren durch Anna von der Heyden (geb. Schmidt)

Unterstützung bei den Experimenten sowie Interpretation und Auswertung der Daten durch Matthias Bonarens

Einordnung der Ergebnisse in Sprayregimes durch Apl. Prof. Ilia V. Roisman

Numerische Simulation charakteristischer Eigenschaften eines ausgewählten Betriebspunktes durch Dr. Kaushal Nishad.

Supervision Entwicklung, Experiment und Veröffentlichung durch Dr. Steven Wagner

Unterstützung zur Interpretation und Diskussion der Ergebnisse, sowie Korrekturlesen des Manuskriptes durch Prof. Amsini Sadiki, Prof. Andreas Dreizler und Prof. Jeanette Hussong

### **Gesamtbeitrag**

Eine führende Rolle bei den Experimenten, der Datenanalyse und dem Verfassen des Manuskripts.

Die Veröffentlichung ist nicht Gegenstand einer weiteren laufenden oder abgeschlossenen Dissertation.

---

---

Anna von der Heyden (geb. Schmidt), M. Sc. A. v. d. Heyden

Matthias Bonarens, M. Sc. Matthias Bonarens

Ilia V. Roisman, Apl. Prof. Dr. I. V. Roisman

Kaushal Nishad, Dr. - Ing. Kaushal Nishad

Amsini Sadiki, Prof. Dr. habil. Amsini Sadiki

Andreas Dreizler, Prof. Dr. habil. Andreas Dreizler

Jeanette Hussong, Prof. Dr. habil. Jeanette Hussong

Steven Wagner, Dr. rer. nat. Steven Wagner

---

---

## Veröffentlichung IV

### Multiparameter Determination of Thin Liquid Urea-Water Films

---

## Erklärung zum Eigenanteil der wissenschaftlichen Veröffentlichung

**Veröffentlichung:** van der Kley, S.; Goet, G.; Schmidt, A.; Einspieler, V.; Wagner, S.  
Multiparameter Determination of Thin Liquid Urea-Water Films. Appl. Sci. 2021, 11, 8925.  
<https://doi.org/10.3390/app11198925>

**Co-Autoren:** Sani van der Kley, Dr. - Ing  
Gabriele Goet, Dipl.-Ing.  
Valentina Einspieler, M. Sc.  
Steven Wagner, Dr. rer. nat.

**Angaben zum Gesamtbeitrag**

Konzept Experiment durch Sani van der Kley, Gabriele Goet und Anna Schmidt

Entwicklung des Auswertalgorithmus sowie Auswertung der Daten durch Sani van der Kley

Vermessung der Proben mittels FTIR und Kalibrierung durch Gabriele Goet

Unterstützung bei der Entwicklung des Auswertalgorithmus im Rahmen einer Masterarbeit durch Valentina Einspieler

Literaturrecherche, Schreiben der Arbeit und Überarbeitung des Manuskripts im Rahmen des Review-Prozesses mit Unterstützung aller anderen Mitautoren durch Sani van der Kley und Anna von der Heyden (geb. Schmidt)

Supervision Entwicklung, Experiment und Veröffentlichung durch Dr. Steven Wagner

**Gesamtbeitrag** Eine Rolle bei Planung der Experimente und dem Verfassen des Manuskripts.

Die Veröffentlichung ist nicht Gegenstand einer weiteren laufenden oder abgeschlossenen Dissertation.

Anna von der Heyden (geb. Schmidt), M. Sc.



Sani van der Kley, Dr. - Ing



Gabriele Goet, Dipl.-Ing.



Valentina Einspieler, M. Sc.



---

---

Steven Wagner, Dr. rer. nat.

*Steven Wagner*

---

---

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 1: Regime der Tropfen-Wand Interaktion. Nach [40].....	24
Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines FTIR nach [46]. .....	27
Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Halbleiterlasers [49]. .....	28
Abbildung 4: Funktionsweise eines QCL nach [50] .....	29
Abbildung 5: Links: FTIR-Spektren von flüssigen H <sub>2</sub> O-Filmen mit unterschiedlichen Dicken. Rechts: FTIR-Spektren von flüssigen H <sub>2</sub> O-Filmen mit unterschiedlichen Temperaturen. Abbildung nach [31] .....	33
Abbildung 6: Schematischer Aufbau des Sensorkopfes und der Kalibrationszelle.....	34
Abbildung 7: Ergebnis der Kalibrationsmessungen für acht verschiedene Filmdicken und ein linearer Fit an die gemessenen Daten. Abbildung nach [31].....	34
Abbildung 8: Vergleich der Filmdickenmessung mittels CLS und FMLAS-Sensor. Abbildung nach [31] .....	35
Abbildung 9: Links: FTIR-Spektren von AdBlue-Filmen mit unterschiedlichen Filmdicken bei konstanter Temperatur (294 K) und unterschiedlichen Massenanteilen bei konstanter Temperatur (294 K) und Filmdicke (100 µm). Rechts: Spektren von HWL-Filmen bei verschiedenen Temperaturen, konstanter Filmdicke (0,1 mm) und konstanter Harnstoff- Massenanteil (60 % <sub>m</sub> ). Abbildung nach [25].....	36
Abbildung 10: Schematischer Aufbau des generischen Heißgasprüfstand nach [32]. .....	38
Abbildung 11: Isometrische Ansicht, Schnitt durch die isometrische Ansicht und Draufsicht auf die optisch zugängliche Messstrecke nach [32]. .....	39
Abbildung 12: Schematische Darstellung des Messaufbaus und der Position des Thermoelements. ....	41
Abbildung 13: (a) Filmdicke (grün) von AdBlue bei 180 °C, 6,5 (m/s), $\alpha=1$ und Wandtemperatur (violett), gemessen an der gleichen Stelle 0,3 mm unter der Oberfläche. Die gestrichelten vertikalen Linien markieren den Beginn und das Ende der AdBlue-Injektion, die Unsicherheit ist in hellgrün angegeben; (b) Wandtemperatur im Vergleich zum exponentiellen Fit nach [7]. .....	42
Abbildung 14: Reproduzierte Messungen des ersten Betriebspunkts (180 °C, 6,5 m 3 (m/s), $\alpha=1$ ). Die gestrichelten vertikalen Linien markieren den Beginn und das Ende der AdBlue- Einspritzung nach [7]. .....	43
Abbildung 15: Messungen der Filmdicke (grün) von AdBlue und der Wandtemperatur (violett), gemessen an der gleichen Stelle 0,3 mm unter der Oberfläche. Die gestrichelten vertikalen Linien markieren den Beginn und das Ende der AdBlue-Einspritzung. Nach [7]. .	44
Abbildung 16: Vergleich der bekannten (schwarze Kreuze) mit der berechneten Filmdicke (rote Kreise) unter Verwendung der Wellenlängenkombination 2351 nm und 1064 nm. Nach [33].....	47
Abbildung 17: a) Absorptionsdaten aus der Kalibrierung im dreidimensionalen, kartesischen Koordinatensystem mit temperaturbasierter Farbcodierung. b) Absorptionsdaten aus der Kalibrierung nach der Transformation in Kugelkoordinaten. c) Temperaturen jeder Messung aus der Kalibrierung, über die zwischen den Messungen und dem Schnittpunkt PT im $\varphi$ - $\theta$ - Raum berechneten Gradienten mT. Nach [33] .....	48

Abbildung 18: Links: Vergleich der bekannten (schwarze Kreuze) mit der berechneten Temperatur (rote Kreise). Rechts: Vergleich des bekannten (schwarze Kreuze) mit dem berechneten Massenanteil (rote Kreise). Nach [33] .....	49
Abbildung 19: Schematische Darstellung des 3P-FMLAS Messsystems und des Sensorkopfes .....	50
Abbildung 20: Vergleich einer transmissiven (links) und reflektiven (rechts) Messung zur Berechnung des geometrischen Kalibrierungsfaktors $\beta$ .....	51
Abbildung 21: Vergleich der gemessenen Filmdicke mit der bekannten Filmdicke als Funktion des Massenanteils des gelösten Harnstoffs und konstanter Temperatur (21 °C) (links) und der Filmtemperatur (rechts) bei konstantem Harnstoff-Massenanteil (32,5 % <sub>m</sub> ) mit linearem Fit der Daten.....	52
Abbildung 22: Vergleich des gemessenen Harnstoff-Massenanteils und des bekannten Harnstoff-Massenanteils als Funktion der Temperatur bei konstanter Filmdicke (280 µm) (links) und Vergleich der gemessenen Filmtemperatur mit der bekannten Filmtemperatur als Funktion des Massenanteils von Harnstoff bei konstanter Filmdicke (280 µm) (rechts) mit linearem Fit der Daten.....	53
Abbildung 23: Schematische Darstellung des 3P-FMLAS-Filmsensors zur Messung des verdampfenden Harnstoff-Wasser-Films auf einer rauen Metalloberfläche. ....	54
Abbildung 24: Ergebnis der Messung des Massenanteils des gelösten Harnstoffs, des Ammoniak-Stoffmengenanteils in der Gasphase in ppm und der Vergleich mit dem Massenanteil des gelösten Harnstoffs, wenn nur Wasser verdampfen würde. ....	55
Abbildung 25: Messung eines verdampfenden Harnstoff-Wasser-Films mit 3P-FMLAS. Dargestellt sind der Massenanteil des gelösten Harnstoffs, die Filmdicke und die Temperatur sowie der Vergleich der mit einem Thermoelement gemessenen Temperatur. ....	57
Abbildung 26: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung des Einflusses der Reflexion auf die Filmoberfläche. ....	57
Abbildung 27: Messung des Massenanteils des gelösten Harnstoffs in einem freien Film aus destilliertem Wasser mit und ohne Korrektur der Oberflächenreflexion. Gestrichelte Linien zur besseren Orientierung; bei dem bekannten Wert von 0 % gelöstem Harnstoff und bei 32,5 %, was der in SCR-Systemen üblicherweise verwendeten Zusammensetzung von HWL entspricht.....	59



---

---

## Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 1: Standard Betriebsbedingungen des generischen SCR-Prüfstands.....	40
Tabelle 2: Variationen der Parameter für den Kalibrierungsdatensatz.....	46
Tabelle 3: Variationen der Parameter für den Kalibrierungsdatensatz.....	52
Tabelle 4: Übersicht über die quantifizierten Fehler, aufgeschlüsselt nach den drei Filmparametern, jeweils in Abhängigkeit von Temperatur und Massenanteil .....	54

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

SCR	Selektive katalytische Reduktion
HWL	Harnstoff-Wasser-Lösung
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
CLS	Chromatisch konfokaler Liniensensor
DFB-Laser	Distributed Feedback Laser
QCL	Quantenkaskaden Laser
FMLAS	Film measurement via laser absorption spectroscopy
TDLAS	tunable diode laser absorption spectroscopy
TE	Thermoelement
OR	Oberflächenreflexion
RMSE	Mittleres Abweichungsquadrat
Re	Reynolds Zahl
ppm	Parts per million
D	Charakteristische Länge

---

## Symbolverzeichnis

---

$CO$	Kohlenmonoxid	
$CO_2$	Kohlenstoffdioxid	
$NO_x$	Stickoxide	
$NH_3$	Ammoniak	
$N_2$	Stickstoff	
$H_2O$	Wasser	
$HNCO$	Isocyanensäure	
$h$	Planck-Kontante	
$\alpha$	Feedingfaktor	
$\delta$	Filmdicke	$\mu m$
$I(\lambda_i)$	Intensität	$Wm^{-2}$
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$I_0(\lambda_i)$	Ausgangsintensität	$Wm^{-2}$
$\kappa_\lambda$	Absorptionskoeffizient	$m^{-1}$
T	Filmtemperatur	$^{\circ}C$
w	Harnstoff-Massenanteil	% <sub>m</sub>
Tr	Transmissionsverlust	
H	Hintergrund	

---

# 1 Einleitung

---

## 1.1 Motivation

Der Anstieg der globalen Temperatur aufgrund der Emission von Treibhausgasen stellt eine ernsthafte Bedrohung für die Umwelt und die Bevölkerung dar. Deshalb haben sich die Mitgliedsländer der Vereinten Nationen zum Ziel gesetzt, eine gemeinsame Lösung zur Bekämpfung des Klimawandels zu finden. Diese Ziele wurden 2015 im Rahmen des Pariser Klimaabkommen festgehalten. Ein wesentlicher Aspekt betrifft dabei die Reduktion von Schadstoffen und Emissionen aus dem Verkehrssektor [1]. Dieselfahrzeuge können dazu als Übergangstechnologie einen wichtigen Beitrag leisten, da sie eine höhere Kraftstoffeffizienz als benzingetriebenen Fahrzeuge aufweisen. Dies geht allerdings mit erhöhter Schadstoffentstehung einher, weshalb dieselmotorische Abgase nachbehandelt werden müssen, bevor sie emittiert werden [2]. Neben Rußpartikeln, Kohlenmonoxid ( $CO$ ) und unverbrannten Kohlenwasserstoffen stehen dabei Stickoxide ( $NO_x$ ) im Fokus, welche mit Atemwegserkrankungen und der Entstehung von saurem Regen in Verbindung gebracht werden [3]. Deshalb wurden nationale und internationale Gesetzgebungen erlassen, die insbesondere die Grenzwerte für Stickoxide stark reduzieren [4]. Dabei reichen motorinterne Maßnahmen wie die Abgasrückführung oder die Absenkung der Verbrennungstemperatur allein nicht aus, um die Einhaltung dieser Grenzwerte zu gewährleisten. Dies kann nur durch eine Kombination von innermotorischen und außermotorischen Maßnahmen erreicht werden. Eine etablierte Methode zur außermotorischen Minderung von Stickoxidemissionen ist die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden (SCR). In SCR-Systemen reagieren Stickoxide katalytisch mit Ammoniak ( $NH_3$ ), um molekularen Stickstoff ( $N_2$ ) und Wasser ( $H_2O$ ) zu bilden. Dazu muss dem Prozess in Abhängigkeit von der Durchflussmenge des Abgases und dessen Stickoxidgehalt kontinuierlich  $NH_3$  zugeführt werden. Aus Sicherheitsgründen wird Ammoniak jedoch nicht als reine Flüssigkeit in Fahrzeugen mitgeführt, sondern eine Harnstoff-Wasser-Lösung (32,5 %<sub>m</sub> Harnstoff, HWL, vertrieben unter dem Markennamen *AdBlue*) verwendet, die in den heißen Abgasstrom vor dem SCR-Katalysator eingespritzt wird. Durch thermische Zersetzung und anschließende Hydrolyse des Zwischenprodukts Isocyanensäure ( $HNCO$ ) wird die Lösung zu Ammoniak und Kohlendioxid ( $CO_2$ ) umgesetzt [3]. Um einen optimalen Betrieb des SCR-Systems zu gewährleisten, muss Ammoniak definiert gebildet und räumlich homogen verteilt werden, bevor es in den Katalysator gelangt, der eine weitere Homogenisierung stromab verhindert [5].

Obwohl dieses De- $NO_x$ -SCR-Verfahren inzwischen weit verbreitet ist und in der Serienapplikation von Dieselfahrzeugen bereits seit längerer Zeit Anwendung findet, weist es noch immer erhebliche Mängel auf. In der Praxis wird die HWL durch einen Injektor zerstäubt und als Spray in den Prozess eingebracht. Insbesondere die Benetzung der Wände des Abgassystems während der Einspritzung der flüssigen Harnstofflösung ist ein unerwünschter Prozess, der die Robustheit des Systems massiv beeinträchtigen kann [6, 7]. Die Filmbildung beeinflusst außerdem die Ammoniakmenge, die dem Katalysator zugeführt wird. Dieser

---

unerwünschte Effekt wirkt sich negativ auf die Wirksamkeit der Reduktion von Stickoxiden aus. Im Extremfall führt dies zur ungehinderten Emission von Stickoxiden oder auch Ammoniak. Um die Robustheit und Regelbarkeit von SCR-Systemen zu optimieren, wird daher ein besseres Verständnis der physikalischen Prozesse benötigt, die der Entstehung von Flüssigkeitsfilmen zugrunde liegen. Zu diesem Zweck wurden bereits vielfältige experimentelle Studien durchgeführt, von denen sich die meisten entweder auf das Spray in der Gasphase [5, 8–20]<sup>1</sup> oder auf die Ablagerungsbildung [21–23]<sup>1</sup> konzentrierten. Ein umfassendes Verständnis der Filmbildung in SCR-Systemen kann allerdings nicht durch die Betrachtung einzelner Phänomene erreicht werden. Die transienten Eigenschaften von HWL-Filmen, von einzelnen Tröpfchen über getrennte benetzte Bereiche bis hin zur Bildung eines geschlossenen Films und seine anschließende Trocknung, unter generischen SCR-Bedingungen wurden bisher noch nicht im Detail untersucht. Ausschlaggebend dafür ist das Fehlen einer etablierten Messtechnik, um HWL-Filme unter Prozessbedingungen während der Eindüsung in-situ zu messen. Ein absorptionsbasiertes, laseroptisches Messprinzip kann hierbei eine Lösung bieten [7, 24, 25]<sup>1</sup>. In SCR-Umgebungen spielen dabei neben hohen Temperaturen und Vibrationen auch Verunreinigungen durch feste Harnstoffablagerungen sowie der Einfluss der Tröpfchen des HWL-Sprays eine bedeutende Rolle. Dies muss bei der Entwicklung des Sensors mit beachtet werden. Um den Einfluss auf F      Qilmbildung und turbulente Strömung zu minimieren, sollte der Sensor darüber hinaus nur einen kleinen optischen Zugang für Messungen benötigen.

Neben der Untersuchung der Filmbildung im SCR-Kontext sind auch die grundsätzlichen Prozesse von der Verdampfung einer HWL von Interesse. Der im Film gebundene Harnstoff kann nur mit zeitlicher Verzögerung dem Prozess zur Verfügung gestellt werden. Dies kann zu reduzierter Stickoxidkonversion oder Ammoniak schlupf führen. Eine simultane Messung von Filmdicke, Filmtemperatur und Harnstoff-Massenanteil während des Verdampfungsprozesses kann hier aufschlussreiche Informationen liefern. Einige Studien haben bereits die Filmdicke, die Filmtemperatur und den Anteil von Harnstoff-Wasser-Filmen gemessen, allerdings nur transmissiv und unter statischen Bedingungen [26]<sup>1</sup>. Insbesondere der transmissive Ansatz limitiert hier das Verfahren, da sich Filme auf Glassubstraten deutlich anders verhalten als auf metallischen, technischen Oberflächen, wie sie auch in SCR-Anwendungen zu finden sind. Weitere Arbeiten befassen sich jeweils nur mit der Messung der Filmdicke und -temperatur oder der Messung von wässrigen Harnstofflösungen mittels NIR-Absorption [27–29]<sup>1</sup>. Um die transienten Vorgänge bei der Verdampfung eines HWL-Films auf technischen Oberflächen untersuchen können, müssen alle drei Filmparameter simultan erfasst werden. Da die Filmbildung stark von der Oberfläche ist abhängig, ist bei der Entwicklung der Messtechnik darauf zu achten, eine reflektive Vermessung zu ermöglichen, die unabhängig vom gewählten Untergrund einsetzbar ist.

---

<sup>1</sup> Der Stand der Technik zu den einzelnen Unterthemen ist jeweils ausführlicher in den entsprechenden Kapiteln diskutiert.

---

## 1.2 Ziel und Struktur der Arbeit

Ziel der Arbeit ist die Charakterisierung von HWL-Flüssigfilmen mittels Laserabsorptionsspektroskopie in der Abgasnachbehandlung. Die Untersuchung der Filme lässt sich dabei übergeordnet in zwei Teile untergliedern.

Der erste Teil fokussiert sich auf die Filmbildung durch Eindüsung einer HWL in einem generischen Heißgasprüfstand. Durch Anpassung der Abgastemperatur, -geschwindigkeit und Eindüsungsmenge soll untersucht werden, inwieweit sich die Bildung von Filmen reduzieren oder sogar vermeiden lässt. Dazu wurde zuerst ein Filmdickensensor entwickelt, aufgebaut und getestet. Mit diesem Sensor ist es möglich, Filme berührungslos und zeitlich hochdynamisch zu vermessen. Hier war es besonders wichtig das Augenmerk auf eine robuste Auslegung des Sensors zu richten, um in einer Prüfstands Umgebung mit hohen Temperaturen und begrenztem optischen Zugang messen zu können. Um die neue Messmethode zu validieren, wurde der Laserbasierte Sensor mit einem konfokalen Liniensensor (CHRcodile CLS) verglichen, der auf einem anderen Messprinzip basiert, welches allerdings für den Einsatz in einem SCR-Umfeld ungeeignet ist [30]. Dafür wurden freie Filme an einem für den CLS-Sensor angepassten Prüfstand mit beiden Sensoren vermessen [31]. Basis dieses Abschnittes bildet die **Veröffentlichung I**. Um nachfolgend mit dem validierten Sensor Filme in einer generischen SCR-Umgebung wohldefiniert untersuchen zu können, war die Entwicklung und der Aufbau eines Prüfstands mit kontrollierbaren und reproduzierbaren Randbedingungen nötig. Die Geometrie des Prüfstands orientiert sich dabei ausgehend von dem verwendeten *AdBlue*-Düsenmodell an einem Windkanal nach Eiffel-Bauart, um sicher zu stellen im Messgebiet ein voll entwickeltes, turbulentes Strömungsprofil vorzufinden [32]. Darüber hinaus wurde sichergestellt, variabel einstellbare Temperaturen und Massenströme in einem für SCR-Anwendungen typischen Bereich erreichen zu können. Es wurde darauf geachtet eine optische Zugänglichkeit zu ermöglichen, die die Anbringung verschiedenster Messtechniken erlaubt, ohne dabei die Strömungsführung zu beeinflussen. Zudem wurde der Prüfstand so ausgelegt, dass komplementäre numerische Berechnungen einfach möglich sind, beispielsweise im Hinblick auf Randbedingungen und Gittererzeugung. Durch eine anschließende Messung mittels Hitzdraht-anemometrie wurde im Rahmen der **Veröffentlichung II** gezeigt, dass im Messgebiet ein voll entwickeltes turbulentes Blockprofil vorliegt [32]. Nachdem im ersten Schritt ein Filmdickensensor entwickelt und validiert wurde und im zweiten Schritt ein geeigneter Heißgasprüfstand gebaut wurde, erfolgte im dritten Schritt die Messung von Filmdicken an diesem Prüfstand. Dazu wurden systematisch die Parameter Temperatur, Geschwindigkeit und Eindüsungsmenge variiert. Zusätzlich wurden Filmmessungen bei konstanten Betriebsbedingungen wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Filmbildung in dem generischen Heißgasprüfstand zu zeigen. Die Ergebnisse und Erkenntnisse dieser Messungen sind in der **Veröffentlichung III** zusammengefasst.

Da sich im SCR-Kontext die Parameter Filmdicke, Filmtemperatur und die Zusammensetzung des Films dynamisch und in gegenseitiger Abhängigkeit ändern, beschäftigt sich der zweite Teil der Arbeit mit der simultanen Messung von Filmdicken, Filmtemperatur und des Harnstoff-Massenanteils in freien HWL-Filmen. Ziel ist es zunächst zu zeigen, dass eine robuste,

---

gleichzeitige Messung aller drei Filmparameter möglich ist. Die Anforderungen sind dabei zusätzlich, transiente Vorgänge untersuchen zu können und die Messung auf technischen Oberflächen, ähnlich denen in SCR-Systemen, zu realisieren. Dazu wurden in einem ersten Schritt die Spektren von HWL-Filmen unter systematischer Variation der Filmstärke, Harnstoffkonzentration und Temperatur mittels eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers (FTIR) untersucht. Anschließend wurden diese mit einem neu entwickelten Berechnungsansatz ausgewertet. So konnten vier geeignete Wellenlängen ermittelt werden, die das gleichzeitige Messen der drei relevanten Filmparameter ermöglicht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in **Veröffentlichung IV** zusammengefasst. Auf Basis der neu ermittelten Wellenlängen konnten geeignete Laser ausgewählt und ein neuer Sensorkopf ausgelegt und getestet werden. Zunächst erfolgte die Validierung des neuen Sensors mit dem Berechnungsansatz aus der vorangegangenen Arbeit, indem alle drei Filmparameter in einer Kalibrationszelle variiert und gemessen wurden. Das Ergebnis der Messungen wurde dann mit den bekannten Werten verglichen. Da sich in realen SCR-Systemen freie Filme auf einer rauen Metalloberfläche bilden und unter den vorherrschenden, hohen Temperaturen verdampfen, wurde anschließend ein weiteres Experiment durchgeführt, um ein solches Szenario zu reproduzieren. Dabei zeigte sich, dass die simultane Messung von Filmstärke, Filmtemperatur und dem Massenanteil von Harnstoff in verdampfenden, freien HWL-Filmen auf technischen Oberflächen möglich ist. Zusätzlich konnte durch eine gleichzeitige Messung von Ammoniak in der Gasphase über dem Film nachgewiesen werden, dass bereits bei moderaten Temperaturen deutlich unter 100 °C Harnstoff aus der Flüssigphase in gasförmiges Ammoniak umgewandelt wird.

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen einer kumulativen Dissertation strukturiert. Die Veröffentlichungen, welche die Basis für diese Arbeit bilden sind im Kapitel *Publikationsverzeichnis* aufgelistet und im Volltext im Anhang zu finden. Die Struktur folgt dabei den oben beschriebenen Zielen und gliedert sich in 5 Hauptabschnitte. Nach Klärung der Motivation und Ziele folgt ein kurz gehaltenes Grundlagenkapitel, welches die Basis für das Verständnis der darauffolgenden Kapitel bildet. Daran schließt das Kapitel 3 an, das sich mit der Entwicklung und der Anwendung eines Filmstärkensors beschäftigt. Nach Vorstellung des Sensors wird hier auch eine kurze Einführung in den im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Heißgasprüfstand gegeben. Als Ergebnis der Untersuchungen soll überprüft werden, inwieweit sich die Filmbildung durch Anpassung der Abgastemperatur, -geschwindigkeit und Eindüsungsmenge beeinflussen lässt. Basis für dieses Kapitel bilden drei Veröffentlichungen, die jeweils einen der oben genannten Teilaspekte abdecken. Die erste Veröffentlichung "*Laser based measurement of water film thickness for the application in exhaust aftertreatment processes*" [31] beschreibt die Untersuchung dynamisch wechselnder Flüssigkeitsfilmstärken mittels eines absorptionsbasierten Lasersensors. Für die Wellenlängenauswahl des einseitigen, fasergekoppelten Diodenlaser-Sensors wurden Nahinfrarotspektren bei verschiedenen Filmstärken und Temperaturen gemessen. Der Sensor wurde gegen einen kommerziell erhältlichen konfokalen Liniensensor (CHRcodile CLS) validiert. Die Vorstellung des generischen Heißgasprüfstandes mit der Überprüfung des Strömungsprofils durch Hitzdraht-

---

anemometrie wird im Rahmen der zweiten Veröffentlichung *“Optically accessible generic exhaust gas test bench for the investigation of fundamental SCR-relevant processes”* [32] behandelt. Die Filmbildung durch Eindüsung einer HWL in diesem Prüfstand ist anschließend Gegenstand der dritten Veröffentlichung *“Experimental Investigation of AdBlue Film Formation in a Generic SCR Test Bench and Numerical Analysis Using LES”* [7] und schließt damit den ersten Teil dieser Arbeit ab. Der zweite Teil der Arbeit ist in Kapitel 4 zusammengefasst und beschäftigt sich mit der simultanen Messung von Filmdicken, Filmtemperatur und Massenanteil von Harnstoff. Basis dieses Kapitels bildet eine Veröffentlichung und weitere, zur Veröffentlichung vorbereitete Ergebnisse zur simultanen Messung aller Filmparameter. Die Veröffentlichung *„Multiparameter Determination of Thin Liquid Urea-Water Films“* [33] beschäftigt sich mit der Auswahl vier geeigneter Wellenlängen, die das gleichzeitige Messen der drei relevanten Filmparameter ermöglicht. Darauf aufbauend schließt sich die Entwicklung und Validierung eines Filmdickensensors basierend auf der Wellenlängenauswahl der vorangegangenen Veröffentlichung an. Das letzte Kapitel Zusammenfassung und Ausblick fasst die Erkenntnisse der Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Forschungsvorhaben.

Die Ergebnisse der folgenden Kapitel wurden in dem *International Journal of Heat and Fluid Flow*, dem *Journal Applied Optics* und dem *Journal Applied science* veröffentlicht. Eine Erklärung zum Beitrag der Autorin zur wissenschaftlichen Veröffentlichung finden Sie im Kapitel „Darstellung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen“.

---

## 2 Grundlagen

---

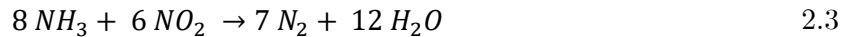
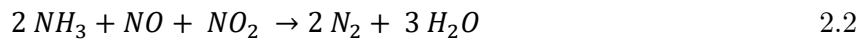
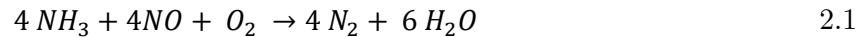
In diesem Kapitel wird ein Überblick über die inhaltlichen Grundlagen gegeben, welche nicht in den Veröffentlichungen enthalten sind. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Themen dargestellt, welche die Basis für den Inhalt der darauffolgenden Kapitel bilden. Die Grundlagen zur Bestimmung der Filmparameter Filmdicke [31], Temperatur und Harnstoff-Massenanteil [33] sind bereits ausführlich in den jeweiligen Veröffentlichungen beschrieben und werden deshalb hier nicht erneut behandelt.

### 2.1 Selektive Katalytische Reduktion von Stickoxiden

Die Selektive Katalytische Reduktion (SCR) ist ein Verfahren zur außermotorischen Reduzierung von Stickoxidemissionen ( $NO_x$ ), die bei der Verbrennung von fossilen Kraftstoffen entstehen. Für Dieselmotoren ist sie die marktführende Technologie [34, 35]. Dabei werden durch eine katalytische Reaktion die im Abgas enthaltene Stickoxide in Stickstoff ( $N_2$ ) und Wasser ( $H_2O$ ) umgewandelt. Als Reduktionsmittel wird dazu Ammoniak ( $NH_3$ ) verwendet, das dem Abgas zugeführt wird. Um hohe Konversionsraten zu erreichen, werden die

---

Aktivierungsenergien der Reaktionen durch heterogene Katalyse in SCR-Katalysatoren herabgesetzt [8].



Die drei SCR-Hauptreaktionen unterscheiden sich dabei durch ihre Edukte. Die relativen Umsatzraten der drei Reaktionen hängen wesentlich von der Zusammensetzung des Abgases ab. Unbehandelte dieselmotorische Abgase enthalten überwiegend Stickstoffmonoxid, sodass die als „Standard-SCR“ bezeichnete Reaktion 2.1 dominiert. Durch Reaktion 2.2 werden Stickstoffmonoxid und -dioxid äquimolar umgesetzt. Diese Reaktion ist um eine Größenordnung schneller als Reaktion 2.1, welche daher als „fast-SCR“ bezeichnet wird [36]. Um ein äquimolares Verhältnis herzustellen, wird der Dieseloxidationskatalysator (DOC) als Stellglied genutzt. Der DOC ist dem SCR-Katalysator im Abgasstrang vorgeschaltet und besteht aus einer metallischen oder keramischen Wabenstruktur, an deren Seitenwänden eine dünne Schicht Edelmetall aufgetragen ist. Diese besteht typischerweise aus einer Mischung aus Platin und Palladium und oxidiert  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  [8]. Die Geschwindigkeit der durch Gleichung 2.3 gegebene „ $\text{NO}_2$ -SCR“ ist ebenfalls deutlich langsamer als die der „fast-SCR“ [36].

Da Ammoniak unter Raumbedingungen als toxisches, stechend riechendes Gas vorliegt, wird es aus Sicherheitsgründen nur in gebundener Form verwendet. Zu diesem Zweck wird eine Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL) verwendet, in welcher Ammoniak chemisch gebunden ist [37]. Die bei Umgebungsbedingungen inerte eutektische Harnstoff-Wasser-Lösung (32,5 Gew.-%) wird dann stromaufwärts des SCR-Katalysators pulsierend in den Abgasstrang injiziert [5, 9]. Die hohe spezifische Oberfläche der zerstäubten Flüssigkeitstropfen begünstigt den Wärmeaustausch zwischen der kalten HWL und dem heißen Abgasstrom. In der Folge des Wärmeeintrags verdampft aufgrund seines höheren Dampfdruckes vornehmlich der Wasseranteil, sodass es zu einer Harnstoffanreicherung in den Tropfen kommt [19]. Der zurückbleibende Harnstoff wird anschließend in der sogenannten Thermolyse thermisch zersetzt, wobei Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Isocyanensäure ( $\text{HNCO}$ ) entstehen [8]:



Das Nebenprodukt Isocyanensäure kann mit dem Wasser aus dem Abgas oder der HWL ebenfalls in Ammoniak umgesetzt werden. Dieser Prozess wird als Hydrolyse bezeichnet [8]:



Das Temperaturintervall, in dem SCR-Systeme effizient betrieben werden können, ist auf der Seite hoher Temperaturen durch die Oxidation von Ammoniak begrenzt [5]. Bei niedrigen Temperaturen unter 180 °C [7] kann es auf der anderen Seite zur Verblockung des Katalysators



kommen, beispielsweise durch die Ablagerung von Ammoniumnitrat ( $NH_4NH_3$ ) [7, 34]. Typische Betriebstemperaturen von SCR-Systemen liegen daher zwischen 200 °C und 700 °C [34], weshalb auf einen Kaltstart eine problematische Phase folgt, in der Stickoxidemissionen in die Umgebung kaum reduziert werden können [38].

## 2.2 Spray-Wand-Interaktion in SCR-Systemen

Wie in Kapitel 2.1 bereits erläutert, wird in SCR-Systemen eine Harnstoff-Wasser Lösung (HWL) in den heißen Abgasstrang eingedüst, um über die Zwischenschritte der Thermolyse sowie der Hydrolyse, Stickoxide zu reduzieren. Ein unerwünschtes Phänomen, das dabei auftreten kann, ist die Benetzung der Systemwände infolge der HWL-Injektion [7]. Dabei durchläuft die Interaktion zwischen HWL-Spray und Wand verschiedene Phasen, die unter anderem von der Geschwindigkeit des Tropfens, dem Tropfendurchmesser und der Temperatur der Wand abhängen.

### 2.2.1 Wandbenetzung

Zu Beginn interagieren nur einzelne Tropfen des Sprays mit der Wand. Dabei können eine Vielzahl von verschiedenen physikalischen Phänomenen auftreten, die in der Literatur häufig in Regime klassifiziert werden und übergeordnet in vier Kategorien (siehe Abbildung 1) eingeteilt werden können [39]:

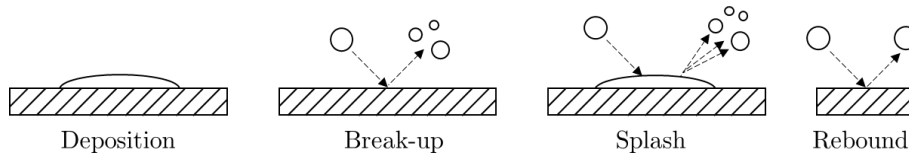


Abbildung 1: Regime der Tropfen-Wand Interaktion. Nach [40]

1. Deposition: Der auftreffende Tropfen haftet an der Wand an und kann in Abhängigkeit seiner Geschwindigkeit einen linsenförmigen Film ausbilden. Existiert bereits ein Film auf der Wand, verbindet sich der Tropfen mit diesem. Bei einer nicht benetzten Wand kommt es oberhalb einer Grenztemperatur der Wand zum Sieden des Tropfens oder zu einem Übergang zum *Breakup-Regime*.
2. Breakup: Der an der Wand anhaftende Tropfen zerfällt aufgrund der hohen, vorherrschenden Wandtemperaturen. Im Gegensatz zu dem *Splash-Regime* ist der Tropfenzerfall thermisch dominiert.
3. Splash: Der Tropfen zerfällt in kleinere Sekundärtropfen an einer kalten Wand aufgrund seiner hohen kinetischen Energie. Dabei ist unerheblich, ob die Wand vorher benetzt oder trocken war.
4. Rebound: Der Tropfen trifft mit geringer Geschwindigkeit auf eine Wand, deren Temperatur oberhalb der Leidenfrosttemperatur liegt. Dadurch bildet sich ein Gaspolster, das den Tropfen isoliert und weiteren Wärmeaustausch sowie die Benetzung der Wand verhindert. Der Tropfen springt wieder von der Wand ab, ohne dabei in

---

Sekundärtropfen zu zerfallen. Auch bei einer vorher benetzten Wand kann dieser Effekt auftreten, wenn sich zwischen Film und Tropfen ein eingeschlossenes Luftpolster bildet, das den Kontakt verhindert.

### 2.2.2 Filmakkumulation

Während zunächst nur einzelne Tropfen mit der Wand interagieren, kommt es bei Temperaturen unterhalb der Leidenfrosttemperatur zu einer Benetzung der Wand [41]. Während des Kontakts eines aufprallenden Tropfens mit der heißen Wand kommt es dann zu intensivem Wärmeaustausch, der zu einem Anstieg der Tropfentemperatur führt. Dadurch kommt es zur Verdampfung bzw. bei Flüssigkeitstemperaturen unterhalb der Siedetemperatur zur Verdunstung von Tropfenflüssigkeit [18, 42]. Da gleichzeitig die Wandtemperatur sinkt, nimmt die Temperaturdifferenz zwischen Tropfen und Wand und mit ihr der Wärmestrom ab. Die anfangs getrennten Tropfen siedender Flüssigkeit auf der Wand wachsen daher und vereinen sich schließlich zu einem geschlossenen Flüssigkeitsfilm. In SCR-Systemen existiert zusätzlich noch ein Zwischenzustand, der durch das Verwenden eines gepulsten Sprays zum Tragen kommt. Dabei entsteht temporär zwischen den einzelnen Sprühstößen ein Wandfilm, der bis zum Auftreffen des nächsten Pulses wieder verdampft. Die sich dadurch bildenden Ablagerungen werden vom erneut auftreffenden Spray gelöst [5]. Dieser Übergangszustand ist jedoch durch das weitere Abkühlen nur von kurzer Dauer. Insbesondere in Bereichen mit hoher Beaufschlagungsdichte und geringer Wandtemperatur akkumuliert der Wandfilm, da sich die Flüssigkeit nicht mehr schnell genug abbauen kann [43].

### 2.2.3 Ablagerungsbildung

Die aufgenommene Wärmeenergie aus der Strömung und der benetzten Wand sorgt für eine Verdunstung des Wandfilms und alle folgenden chemischen Reaktionen. Bisher wird davon ausgegangen, dass aufgrund des geringeren Dampfdrucks das Wasser vor dem Harnstoff verdunstet [44]. Bei Harnstoff setzt zusätzlich zur Verdampfung auch der Prozess der thermischen Zersetzung ein. Die in der Thermolyse nach Gleichung 2.4 entstehende Isocyanensäure (*HNCO*) ist sehr reaktiv und kann mit dem flüssigen Harnstoff diverse Sekundärreaktionen eingehen. Dabei könne auch Festablagerungen gebildet werden, die sich entsprechend der Reversibilität in zwei Gruppen einteilen lassen. Die erste Gruppe ist durch Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur von Harnstoff bei 132,8 °C geprägt. Hier liegt Harnstoff als Feststoff mit ausreichender Wiederlöslichkeit in Wasser vor. In der zweiten Gruppe bilden sich polymere Ablagerungen durch Sekundärreaktionen mit *HNCO*, welche keine ausreichende Löslichkeit aufweisen und in der Regel nur durch thermische Zersetzung von der Wand zu lösen sind. Insbesondere Ablagerungen aus Gruppe zwei führen zu Problemen in der Anwendung von SCR-Systemen. Die Akkumulation dieser Ablagerungen kann zu einer Verkleinerung des Strömungsquerschnitts führen, was wiederum den Gegendruck im Motor erhöht und in einem vermehrten Kraftstoffverbrauch resultiert [45].

---

## 2.3 Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer

Die Wahl der Wellenlängen für den Filmdickensensor ist ein zentraler Bestandteil der Messtechnik. Dazu wurden die Spektren von HWL-Filmen unter systematischer Variation der Filmdicke, Harnstoffkonzentration und Temperatur mittels eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers (FTIR) untersucht. Ein FTIR besteht aus einer breitbandigen, inkohärenten Lichtquelle, wie z. B. einer Quecksilber-Hochdrucklampe, einem Michelson-Interferometer und einem Rechner (siehe Abbildung 2) [46]. Ein Michelson-Interferometer ist ein Aufbau bestehend aus zwei Spiegeln und einem Strahlteiler. Das Licht wird ausgehend von der Strahlungsquelle durch einen Strahlteiler in zwei Segmente separiert und jeweils an einem Spiegel reflektiert. Einer der Spiegel ist verschiebbar gelagert (S1), sodass variable Weglängen eingestellt werden können. Der Abstand des zweiten Spiegels (S2) ist hingegen festgelegt. Die variable Weglänge setzt sich dabei aus der minimal möglichen Strecke zwischen Strahlteiler und S1 ( $x_{min}$ ), sowie dem zusätzlichen Weg ( $\Delta x$ ), der durch das Verschieben entsteht, zusammen. Da der Strahl den Weg zweimal durchläuft folgt, somit für  $x_{S1}$ :

$$x_{S1} = 2 \cdot (x_{min} + \Delta x) \quad 2.6$$

Haben beide Spiegel den gleichen Abstand zum Strahlteiler, also ist  $\Delta x=0$  mit  $x_{S1}=x_{S2}$ , so befinden sich beide Teilstrahlen exakt in Phase. Dies führt dazu, dass sich beide Strahlsegmente positiv überlagern, es findet eine konstruktive Interferenz statt. Im Gegensatz dazu führt ein Verhältnis der Weglängen von  $x_{S1}=\frac{3}{2}x_{S2}$  zu einer destruktiven Interferenz.

Durch die verschiedenen Weglängen weisen die beiden Strahlsegmente unterschiedliche Laufzeiten auf, sodass sich bei Wiedervereinigung im Strahlteiler konstruktive und destruktive Interferenz abwechseln. Die zum Detektor in Abhängigkeit von  $\Delta x$  gelangte Intensität wird als Interferogramm bezeichnet. Diese ist eine Funktion der Zeit und wird anschließend mit Hilfe der Fourier-Transformation in eine Funktion der Frequenz  $I(\nu)$  und damit in ein Spektrum umgewandelt.

Das spektrale Auflösungsvermögen eines FTIR-Spektrometers wird dabei vor allem durch die Weglänge  $L$  zwischen beweglichem Spiegel und Strahlteiler begrenzt (siehe Gleichung 2.7). Je länger die gesamtete Weglänge ist, desto höher ist die spektrale Auflösung [47].

$$\frac{\nu}{\Delta \nu} = 2L\nu \quad 2.7$$

Wird nun ein zu vermessendes Medium in den Strahlengang eingebracht, treten wellenlängenspezifische Intensitätsverluste bei der Transmission auf und werden detektiert. Diese Verluste werden durch die in Kapitel 2.4 beschriebenen Effekte der Absorption verursacht und sind charakteristisch für den zu untersuchenden Stoff [46].

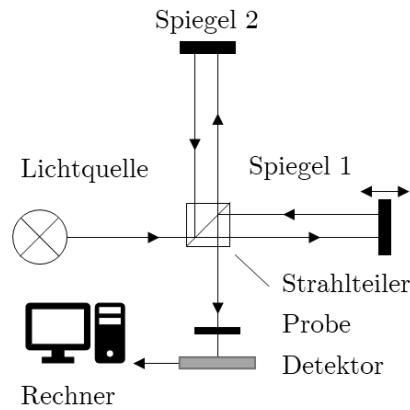


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines FTIR nach [46].

## 2.4 Absorptionsspektroskopie

Die Charakterisierung der Flüssigkeitsfilme basiert auf der Absorptionsspektroskopie. Die Grundlagen zur Bestimmung der einzelnen Filmparameter sind im Detail den einzelnen Veröffentlichungen zu entnehmen. Die Grundlagen der Absorption fehlt aber an dieser Stelle, weshalb diese hier kurz erläutert wird. Zudem wird die Funktionsweise der Laser vorgestellt, die im Rahmen der verschiedenen Veröffentlichungen zum Einsatz kommen.

Aus der Quantenmechanik ist bekannt, dass im Kernpotential gebundene Elektronen eines Atoms nur diskrete Energieniveaus besetzen können. Für Moleküle gelten die gleichen Überlegungen, wobei zusätzliche Energieniveaus durch die Freiheitsgrade Rotation und Vibration hinzukommen. Ein Übergang zwischen den Energieniveaus ist durch Absorption oder Emission von Licht möglich, unterliegt dabei aber bestimmten Auswahlregeln. Durch die erlaubten Energieübergänge ergibt sich dadurch für jedes Molekül ein charakteristisches Spektrum. Diese Eigenschaft wird in der Absorptionsspektroskopie genutzt, indem aus einzelnen Linien oder Teilen eines Spektrums Stoffe identifiziert werden [46]. Ein Molekül mit den Energieniveaus  $E_1$  und  $E_2$  kann Licht der Frequenz  $\nu$  absorbieren, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{hc_0}{\lambda} \quad 2.8$$

Dabei steht  $h$  für die Planck-Konstante ( $h = 6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J}$ ) und  $c_0$  für die Lichtgeschwindigkeit ( $c_0 = 2,99792458 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ ) in einem Vakuum. Nach Gleichung 2.8 regt das absorbierende Photon das Energieniveau des Moleküls von  $E_1$  auf  $E_2$  an, wobei  $E_2$  das energetisch höhere Niveau besitzt. Dieses Phänomen wird auch als induzierte Absorption bezeichnet [46].

### 2.4.1 DFB-Laser

In dieser Arbeit werden für die Charakterisierung von Flüssigkeitsfilmen mittels Laserabsorptionsspektroskopie *Distributed Feedback* (DFB) Laser verwendet. Diese werden der Klasse der Diodenlaser zugeordnet, die zu den Halbleiterlaser gezählt werden. Ein Laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) ist eine Strahlungsquelle, die monochromatisches und kohärentes Licht aussendet.

Grundlage eines DFB-Lasers ist eine p-n-Diode, welche aus der Kombination eines stark dotierten n-Halbleiters mit einem p-Halbleiter besteht. Bei einer Dotierung werden gezielt Fremdatome in das Material eingebracht. Beim Anlegen einer Spannung wandern Elektronen aus der n-Region sowie „Elektronen-Löcher“ von der p-Region in den p-n-Übergang. Dabei entsteht eine schmale Zone mit einer Besetzungsinversion, die sowohl Elektronen als auch Löcher besitzt. Bei Stromdurchgang erfolgt dann eine Rekombination, infolgedessen Strahlung austritt. Diese wird dann an den polierten Kanten des Halbleiters reflektiert, um über eine Rückkopplung eine Verstärkung des Effekts zu erwirken. Die Strahlung verlässt in den meisten Bauarten die Diode an der Bruchkante des Kristalls, quer zur Flussrichtung des angelegten Stroms. Die Leistung und die Wellenlänge eines Halbleiterlasers hängen vom anliegenden Strom sowie von der Temperatur ab. Mit zunehmender Stromzufuhr ergibt sich eine starke Leistungserhöhung oberhalb eines Schwellenstroms, welcher mit steigender Temperatur größer wird. Der schematische Aufbau eines Diodenlasers wird in Abbildung 3 gezeigt. Die polierten Stirnflächen bilden den Resonator des Lasers. Die beiden anderen Seiten sind rau, um Oszillationen in unerwünschte Richtungen zu verhindern [48].

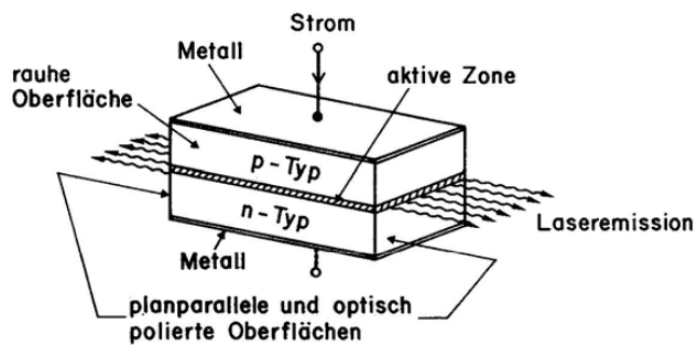


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Halbleiterlasers [49].

Werden nun in dem oben beschriebenen Aufbau zusätzlich periodische Strukturen in das aktive Material eingebracht, spricht man von einem *Distributed Feedback* Laser. Dieser hat die Eigenschaft, Laserlicht mit sehr geringer spektraler Breite zu emittieren. Die periodischen Strukturen fungieren dabei als eindimensionales Interferenzgitter, an welchem eine wellenlängenabhängige Reflexion zu einer optischen Rückkopplung stattfinden kann. Dabei wirkt das Gitter wie ein Monochromator und reflektiert nur eine Mode effizient. Somit werden Seitenmoden um mehrere Größenordnungen unterdrückt [48].

## 2.4.2 Quantenkaskadenlaser

Neben den DFB-Lasern zur Untersuchung der Flüssigphase kommt in dieser Arbeit in Kapitel 4.3 ein Quantenkaskadenlaser (QCL/QC-Laser) zur Untersuchung der Gasphase zum Einsatz. Dieser wird verwendet, um gasförmiges Ammoniak oberhalb eines verdampfenden HWL-Films zu messen. Der Vorteil des QCL liegt in der hohen Absorbanz von Ammoniak bei der Wellenlänge von 8912 nm. Dadurch können auch schon kleinste Mengen  $NH_3$  gemessen werden, ohne den Absorptionsweg übermäßig durch Faltung des Laserstrahls erhöhen zu müssen.

Der QC-Laser basiert wie auch der DFB-Laser auf der Halbleitertechnologie. Die grundsätzliche Struktur des QCL besteht aus einem aktiven Bereich sowie dem Injektor und ist der Abbildung 4 zu entnehmen. In dem aktiven Bereich erfolgt der eigentliche Laserübergang. Er besteht aus einer Kombination von verschiedenen Halbleitermaterialien mit unterschiedlichen Bandlücken, wodurch ein drei Niveau-System entsteht. In einem ersten Schritt werden dem obersten Laserniveau Ladungsträger zugeführt. Diese emittieren beim Übergang von dem dritten in den zweiten Zustand Photonen, was symbolisch in der Abbildung 4 durch rote Pfeile dargestellt ist. Im zweiten Schritt gelangen die Ladungsträger aus den Bereichen eins und zwei in den Injektor. Dieser dient als Ladungsträgerreservoir und ermöglicht das Abstimmen des Lasers, ohne dass dabei das Emittieren von Photonen unterbrochen wird. Aus dem Injektor können dann wieder Ladungsträger in den folgenden aktiven Bereich gelangen, wo sich der Vorgang wiederholt. Dieser Kaskadeneffekt führt zu einer erhöhten Effizienz, da dasselbe Elektron in jeder aktiven Schicht ein Photon emittiert [50, 51].

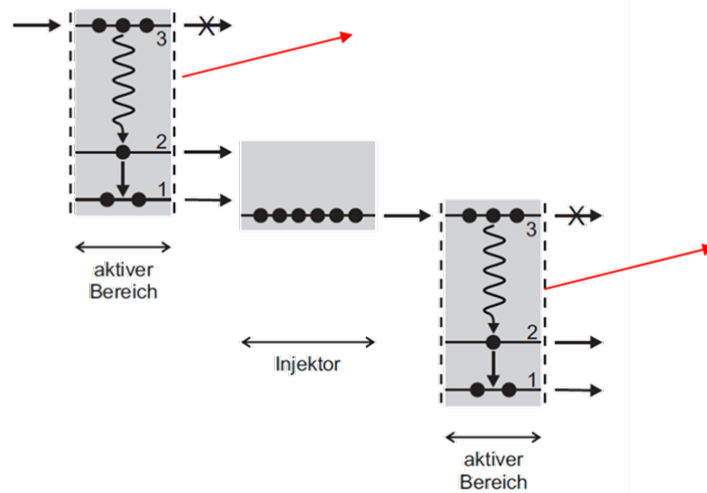


Abbildung 4: Funktionsweise eines QCL nach [50]

---

### 3 Filmdickenmessung an einem generischen Heißgasprüfstand

---

In diesem Kapitel wird die Filmbildung durch Eindüsung einer Harnstoff-Wasser-Lösung (HWL) in einen generischen Heißgasprüfstand behandelt. Die Interaktion zwischen dem kalten HWL-Spray und den Systemwänden kann zu einer unerwünschten Benetzung führen, welche die Robustheit und Regelbarkeit von SCR-Systemen beeinflussen kann. Um ein tieferes Verständnis der Entstehung von Flüssigkeitsfilmen sowie festen Ablagerungen zu erlangen, wird in Kapitel 3.1 der im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte, absorptionsbasierte Filmdickensensor vorgestellt. Basis dieses Abschnittes bildet die **Veröffentlichung I**. Daran schließt sich in Kapitel 3.2 die Vorstellung des generischen Heißgasprüfstands an (**Veröffentlichung II**), der im Zuge dieser Arbeit aufgebaut wurde, um Filme in einer generischen SCR-Umgebung wohldefiniert untersuchen zu können. Abschließend werden die Messungen an diesem Prüfstand mit dem neu entwickelten Filmdickensensor auf Grundlage der **Veröffentlichung III** vorgestellt und die Erkenntnisse zusammengefasst.

#### 3.1 Entwicklung und Validierung des Filmdickensensors

Die Bildung von Filmen und Ablagerungen spielt eine wichtige Rolle in vielen technischen oder industriellen Prozessen und ist somit Gegenstand unterschiedlichster Forschungsbereiche. Neben der bereits ausführlich diskutierten Filmbildung in SCR-Systemen (Kapitel 1.1, 2.1, 2.2) ist die Kenntnis der Dicke des Flüssigkeitsfilms auch in anderen industriellen Anwendungen von Bedeutung. Beispielsweise bei der Verkleinerung von Verbrennungsmotoren, infolgedessen Benzin auf den Kolbenboden trifft und der dort gebildete Film unter nicht idealen Bedingungen verbrennt [52, 53]. Auch bei Gleitringdichtungen und anderen geschmierten Bauteilen ist die Kontrolle und Messung von Ölfilmen entscheidend für die Überwachung der Alterung und der Funktionsfähigkeit von Komponenten [54, 55]. Da die Untersuchung der Filmdicke verschiedener Flüssigkeiten so wichtig ist, wurden in den letzten Jahren mehrere Techniken entwickelt, welche sich unterschiedlicher physikalischer Prinzipien bedienen.

Insbesondere die chromatische konfokale Messung [30], die Filmmessung mittels Fluoreszenz [56], die Impedanz-Methode [57], die Schattenrissmethode [58] und die Messung der Filmdicke mittels Ultraschalles [55] finden häufig Anwendung. Die Schattenrissmethode sowie die Messung mittels Ultraschalles sind insbesondere hinsichtlich der maximal zu messenden Höhe beschränkt. Die Impedanz-Methode misst den elektrischen Widerstand zwischen zwei im Boden eingelassenen Elektroden. Diese stört zwar den Film nicht, erfordert allerdings eine bekannte elektrische Leitfähigkeit, welche wiederum von der Ionenkonzentration im Flüssigkeitsfilm abhängt. Da sich die Zusammensetzung von HWL-Filmen in SCR-Systemen infolge chemischer Reaktionen und Phasenwechseln dynamisch ändert, ermöglicht dieser Ansatz hier keine akkuraten Messungen [59]. Bei der Fluoreszenz-Messung beeinflussen die fluoreszierenden Tracer das chemische und physikalische Verhalten des zu untersuchenden Fluids. Ein kommerzielles System, welches häufig eingesetzt wird, ist der CHRcodile CLS Sensor des

---

Herstellers *Precitec Optronik GmbH*. Hierbei handelt es sich um ein berührungsloses Verfahren zum Vermessen technischer Oberflächen. Das Hauptproblem dieses Sensors hinsichtlich einer Verwendung an einem SCR-Prüfstand ist die Tatsache, dass der Sensorkopf sehr nah an dem zu untersuchenden Film angebracht werden muss. Der Abstand ist dabei proportional zur untersuchenden Filmdicke und sinkt bei immer dünner werdenden Filmen auf bis zu 1 mm ab [30]. Dies würde den Abgasstrom oberhalb des Films deutlich stören, weshalb der CLS-Sensor hier nicht verwendet werden kann. Er wurde aber im Rahmen der **Veröffentlichung I** eingesetzt, um die neu entwickelte absorptionsbasierte Messmethode in einem Referenzsystem zu validieren.

Von den vielfältigen Techniken hat derzeit vor allem die Laserabsorptionsspektroskopie das Potenzial Filmdicken in einer generischen SCR-Umgebung untersuchen zu können. Sie bietet den Vorteil einer minimalinvasiven Messung, da bei der Auslegung des Sensorkopfes ein monostatischer Aufbau gewählt wird. Dadurch reicht ein einziger optischer Zugang auf der gegenüberliegenden Seite des Films aus, um diesen zu untersuchen.

Da es sich bei Harnstoff-Wasserlösungen unabhängig vom Harnstoffgehalt immer um eine wässrige Lösung handelt, wurde in einem ersten Schritt ein Filmdickensensor entwickelt, der Filmdicken von Wasser untersuchen kann. Anschließend erfolgte die Erweiterung der Messmethode auf HWL [25]. Dabei wurde ein Untersuchungsbereich von Filmdicken zwischen  $50 \mu\text{m}$  und  $500 \mu\text{m}$  gewählt, da vermutet wird, dass sich im SCR Kontext Filme dieser Höhe ausbilden.

### 3.1.1 Grundlegendes Messprinzip

Der Filmsensor basiert auf dem Lambert-Beerschen-Gesetz (Gleichung 3.9), das die Abschwächung von Licht der spektralen Intensität  $I(\lambda_i)$  bei einer Wellenlänge  $\lambda_i$  mit der jeweiligen Ausgangsintensität  $I_0(\lambda_i)$ , der Weglänge durch ein absorbierendes Medium mit der Filmdicke  $\delta$ , dem spektralen Absorptionskoeffizienten  $\kappa_\lambda$ , der Filmtemperatur  $T$ , dem Harnstoff-Massenanteil  $w$  und den breitbandigen Transmissionsverlusten  $Tr$  angibt.

$$I(\lambda_i) = I_0(\lambda_i) \cdot \exp[-\kappa(\lambda_i, T, w) \cdot \delta] \cdot Tr \quad 3.9$$

Um den Einfluss des Transmissionsverlusts, der beispielsweise durch die Reflexion von Oberflächen, verschmutzte Optik oder Strahlenkung verursacht wird, zu minimieren, wird in einem ersten Schritt Gleichung 3.9 um eine zweite Wellenlänge erweitert. Durch die Bildung der Absorbanz  $A$  nach Gleichung 3.10 ergibt sich unter Verwendung beider Wellenlängen Gleichung 3.11.

$$A = -\ln \left( \frac{I(\lambda_i)}{I_0(\lambda_i)} \right) \quad 3.10$$



$$\delta(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\lambda_1} - \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\lambda_2}}{\kappa(\lambda_2, T, w) - \kappa(\lambda_1, T, w)} \quad 3.11$$

$\lambda_1$  und  $\lambda_2$  repräsentieren dabei die verschiedenen Wellenlängen. Der Transmissionsverlust kürzt sich durch Bildung des Quotienten raus.

Der Absorptionskoeffizienten  $\kappa$ , beinhaltet materialspezifische Variablen, die sich in einem hochdynamischen Verdampfungsprozess, wie er in einem SCR-System stattfindet, ständig ändern. Um die umständliche Bestimmung jeder einzelnen Variable zu umgehen, wird Gleichung 3.11 zunächst vereinfacht womit folgt:

$$\delta(\lambda_l, \lambda_k) \propto \ln\left(\frac{I_1 \cdot I_{2,0}}{I_{1,0} \cdot I_2}\right) \quad 3.12$$

Der Zusammenhang zwischen dem Quotienten und der Filmdicke  $\delta$  ist dann im Anschluss über eine Kalibration bestimmbar. Mit einer Kalibrationskonstante  $k_\kappa$  folgt somit für die Filmdicke:

$$\delta(\lambda_l, \lambda_k) = k_\kappa \cdot \ln\left(\frac{I_1 \cdot I_{2,0}}{I_{1,0} \cdot I_2}\right) \quad 3.13$$

Dadurch kann die Filmdicke  $\delta$  nach einer einmaligen Kalibration durch Kenntnis der Intensitäten zweier Wellenlängen vor und nach dem Durchqueren durch das zu untersuchende Fluid bestimmt werden. Die beiden benötigten Wellenlängen müssen dabei spezifischen Anforderungen gerecht werden, weshalb in einem nächsten Schritt die Wellenlängenauswahl erfolgt.

### 3.1.2 Wellenlängenauswahl

Die Wellenlängenauswahl basiert auf den Spektren von flüssigem Wasser, welche im Rahmen der **Veröffentlichung I** aufgenommen wurden. Dazu wurde ein FTIR verwendet (siehe Kapitel 2.3). Im Gegensatz zu vielen Gasen, sind bei Flüssigkeiten keine einzelnen Spektrallinien mehr zu unterscheiden, da zwischenmolekulare Wechselwirkungen in Erscheinung treten. Deshalb wird zur Charakterisierung der Absorptionslinien eine breitbandige Untersuchung unter systematischer Variation der Einflussparameter durchgeführt. Abbildung 5, links zeigt die Transmissionsspektren von reinem Wasser, aufgenommen mit einem FTIR Spektrometer (Bruker Vertex 80v) mit Flüssigkeitsfilmdicken von  $50 \mu\text{m}$  bis  $440 \mu\text{m}$  bei  $21 \text{ }^\circ\text{C}$ .

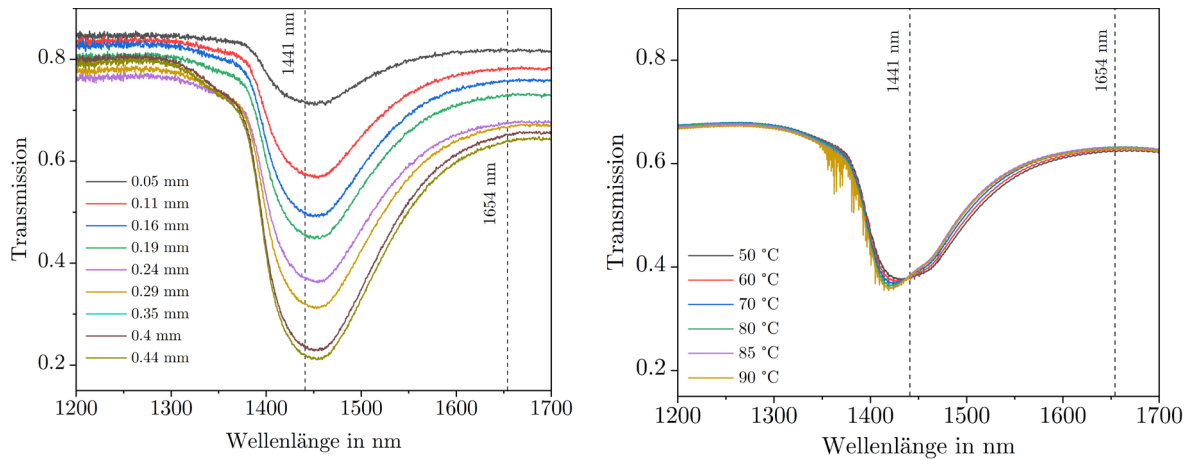


Abbildung 5: Links: FTIR-Spektren von flüssigen H<sub>2</sub>O-Filmen mit unterschiedlichen Dicken. Rechts: FTIR-Spektren von flüssigen H<sub>2</sub>O-Filmen mit unterschiedlichen Temperaturen. Abbildung nach [31]

Die stärkste Absorption tritt zwischen 1400 nm und 1500 nm auf, weshalb eine Wellenlänge von 1441 nm als eine von zwei Wellenlängen gewählt wird, um eine höchstmögliche Empfindlichkeit zu erreichen. Die andere Wellenlänge (1654 nm) wird so gewählt, dass sie im Randbereich der Resonanz liegt, aber dennoch eine gewisse Abhängigkeit von der Filmdicke aufweist. Zusätzlich zur Filmdickenkorrelation wird die Wellenlängenkombination (1441 nm/1654 nm) auch hinsichtlich der Temperaturempfindlichkeit anhand von FTIR-Spektren überprüft. Die erwartete Gastemperatur in einem realen SCR-System beträgt etwa 200 °C bis 500 °C, während die Flüssigkeitstemperatur von HWL unter 135 °C liegt. Da bereits bei 100 °C mit Blasenbildung in der HWL zu rechnen ist, welche die Messung stören, wurde eine Serie von Messungen bei 20 °C bis 90 °C mit einer mittleren Dicke von 250  $\mu\text{m}$  aufgenommen. (siehe Abbildung 5, rechts). Es ist zu erkennen, dass das Spektrum bei 1441 nm einen Umkehrpunkt aufweist, womit die Transmission unabhängig von der Temperatur ist. Die zweite Wellenlänge bei 1654 nm ist ebenfalls nahezu unabhängig von Temperaturänderungen. Somit kann die Dicke des Wasser-Films ohne Kenntnis der Temperatur der Flüssigkeit gemessen werden.

### 3.1.3 Kalibration

Ausgehend von den vorab bestimmten Wellenlängen kann nun eine Kalibration durchgeführt werden, um den Kalibrationsfaktor zu bestimmen (vergleiche Gleichung 3.13). Dazu wurden DFB-Laser mit der entsprechenden Wellenlänge verwendet und über Faserkoppler in eine gemeinsame Glasfaser gespeist. Die Glasfaser-Anbindung bildet dabei eine universelle Schnittstelle zur Ankopplung des Lasers, um eine hohe Flexibilität zu gewährleisten. Daran schließt sich eine Gradienten-Index-Linse (GRIN) an, welche den Laserstrahl kollimiert. Um die Ausgangsintensität zu bestimmen, wird ein Teil des Laserstrahls auf eine erste Fotodiode gelenkt, bevor der restliche Anteil über einen Umlenkspiegel durch den zu untersuchenden Film geleitet wird. Von dem Substrat, auf dem der Film sich befindet, wird der Laserstrahl zurück reflektiert und die Intensität von einer Fotodiode aufgenommen. Der grundsätzliche Aufbau,

inklusive der Kalibrationszelle, ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt. Die Kalibrationszelle besteht aus einem Körper, in dem ein Goldspiegel als Filmträger eingelassen ist. Auf den Goldspiegel wird mithilfe einer Pipette ein Film aufgebracht, der durch eine Passscheibe zur Seite hin und nach oben begrenzt wird. Durch den Einsatz verschiedener Passscheiben können variable Filmhöhen eingestellt werden. Die Zelle wird durch ein Quarzglasfenster abgeschlossen und durch Schrauben fixiert.

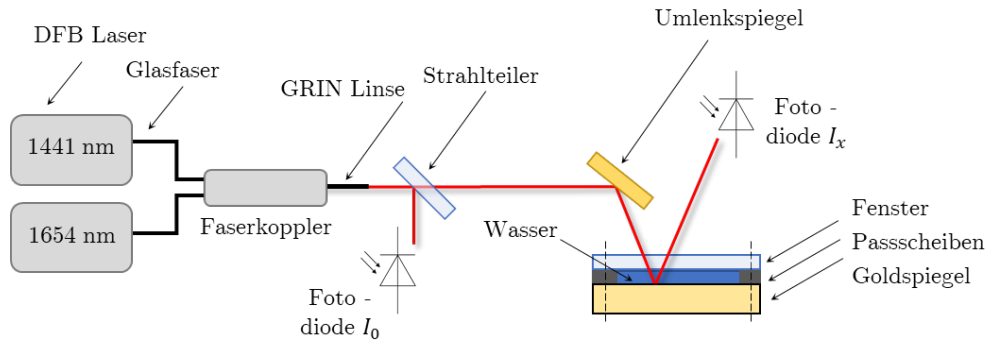


Abbildung 6: Schematischer Aufbau des Sensorkopfes und der Kalibrationszelle

Die bekannte Filmdicke wird dann gegen das logarithmierte Verhältnis der Intensitäten beider Laser vor und nach dem Durchqueren des Films aufgetragen. Das Ergebnis dieser Messungen für acht verschiedene Filmdicken ist in Abbildung 7 dargestellt.

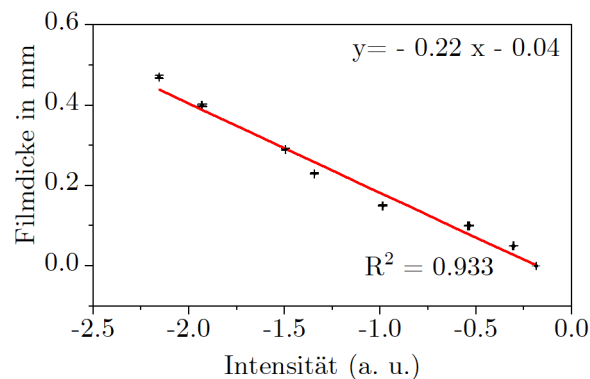


Abbildung 7: Ergebnis der Kalibrationsmessungen für acht verschiedene Filmdicken und ein linearer Fit an die gemessenen Daten. Abbildung nach [31]

Zu beachten ist dabei die Rauigkeit der Oberfläche unterhalb des Films. So kann eine raue Oberfläche zu unterschiedlichen Filmdicken führen, die in der Größenordnung der Oberflächenrauigkeit variieren. Große Unterschiede in der Oberflächenrauigkeit führen zu tatsächlichen Schwankungen in der Filmdicke, die nur schwer von optischen und elektrischen Signalschwankungen zu unterscheiden sind. Daher wird zur Kalibration ein Goldspiegel als reflektierendes Substrat verwendet, um den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit zu minimieren. In realen Anwendungen sind jedoch rauere Oberflächen zu erwarten. Zur Berücksichtigung der spezifischen Reflexionseigenschaften der unterschiedlichen Oberflächen wird der Offset  $b$  neu bestimmt. Dieser Term wird aus den Signalintensitätsverhältnissen für

eine trockene, reflektierende Wand abgeleitet. Unter Verwendung der Kalibrationsdaten ergibt sich dann folgender Zusammenhang zur Berechnung der Filmdicke.

$$\delta = a \cdot \ln \frac{I(\lambda_1) \cdot I_0(\lambda_2)}{I_0(\lambda_1) \cdot I(\lambda_2)} + b \quad 14$$

$$b = \left( \ln \frac{I(\lambda_1) \cdot I_0(\lambda_2)}{I_0(\lambda_1) \cdot I(\lambda_2)} \right)_{\delta=0} \quad 15$$

Die Standardabweichung einzelner Messpunkte bei einer Filmdicke beträgt 0,8 %. Die Maximale Abweichung zwischen dem durch die Kalibrationskonstante berechneten Wert und der tatsächlichen Filmdicke beträgt dabei 11  $\mu\text{m}$ . Zwischen Filmdicke und Rohsignal existiert ein linearer Zusammenhang, womit gezeigt ist, dass eine Filmdickenmessung von destilliertem Wasser mit dem hier vorgestellten Messkopf möglich ist.

### 3.1.4 Validation

Um die Gültigkeit der Messmethode und der Kalibrierung zu belegen, wird der Sensor mit einem kommerziellen Filmdickensensor verglichen, der eine andere Messtechnik verwendet. Bei diesem Referenzsystem handelt es sich um einen häufig eingesetzten chromatischen konfokalen Zeilensensor (CLS) des Herstellers *Precitec Optronik GmbH*. Zum besseren Verständnis wird im Folgenden der absorptionsbasierte Filmdickensensor als FMLAS-Sensor (film measurement via laser absorption spectroscopy) bezeichnet.

Um beide Sensoren miteinander vergleichen zu können, wurde der FMLAS-Sensor an einen für den CLS Sensor ausgelegten Filmleger angebracht und verschiedene Filmdicken eingestellt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 8 dargestellt.

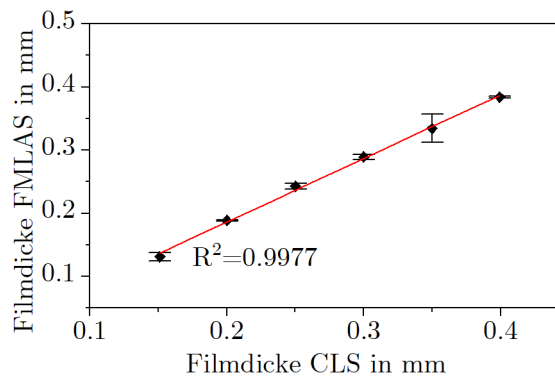


Abbildung 8: Vergleich der Filmdickenmessung mittels CLS und FMLAS-Sensor. Abbildung nach [31]

Die Messung des FMLAS-Sensors weicht um maximal 14  $\mu\text{m}$  im Vergleich zu der mit dem CLS ermittelten Filmdicke ab. Die Standardabweichung von 20 unabhängigen Messungen beträgt 6,7  $\mu\text{m}$ .

Durch diese Validierungsmessung im Rahmen der **Veröffentlichung I** konnte nachgewiesen werden, dass eine Messung von Wasserfilmen mit dem neu vorgestellten Ansatz möglich ist. In einem nächsten Schritt wurde der Sensor hinsichtlich der Vermessung von HWL-Filmen untersucht.

### 3.1.5 Erweiterung des Messprinzips auf HWL

Um im SCR-Kontext auch HWL untersuchen zu können, wurden Spektren von HWL hinsichtlich der beiden vorab ausgewählten Wellenlängen (1441 nm und 1654 nm) untersucht [25]. Abbildung 9 zeigt das Ergebnis dieser Messungen. Wie auch bei Wasser liegt bei der Wellenlänge 1441 nm eine hohe Abhängigkeit zu der Filmdicke vor. Bezüglich der Harnstoffkonzentration ist eine gewisse Querempfindlichkeit vorhanden. Diese schlägt sich maximal in einer Filmdickenabweichung von 1,2 % nieder. Die Temperatur beeinflusst die Filmdickenabweichung mit maximal 1,7 %.

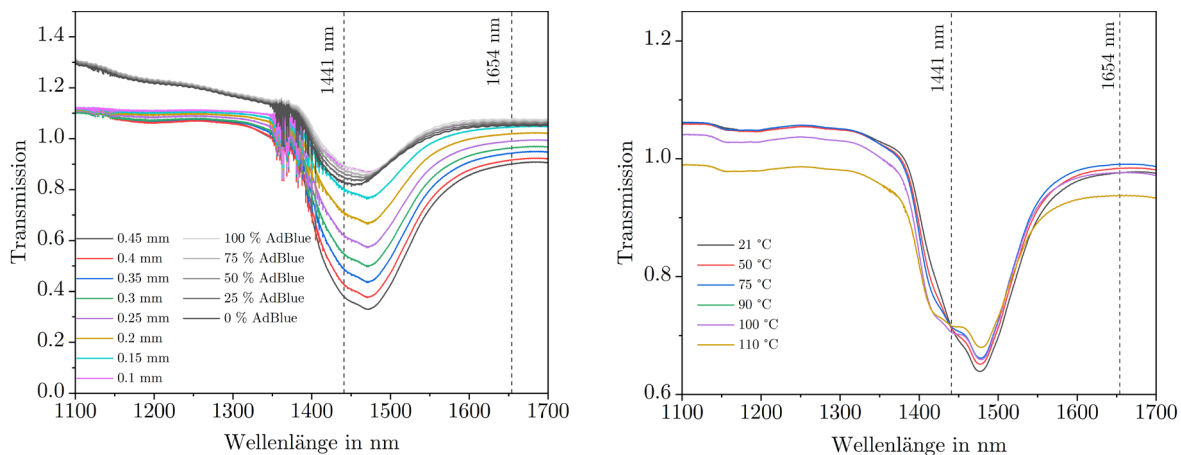


Abbildung 9: Links: FTIR-Spektren von AdBlue-Filmen mit unterschiedlichen Filmdicken bei konstanter Temperatur (294 K) und unterschiedlichen Massenanteilen bei konstanter Temperatur (294 K) und Filmdicke (100  $\mu\text{m}$ ). Rechts: Spektren von HWL-Filmen bei verschiedenen Temperaturen, konstanter Filmdicke (0,1 mm) und konstanter Harnstoff-Massenanteil (60 %<sub>m</sub>). Abbildung nach [25]

Zur Validierung wurde der Sensor unter Verwendung einer HWL erneut gegen den chromatischen konfokalen Zeilensensor (*Precitec CHRcodile CLS*) getestet. Die durchschnittliche Abweichung des FMLAS-Sensors vom CLS-Sensor liegt über den gesamten Versuch hinweg bei maximal 10  $\mu\text{m}$ . Die Standardabweichung von 20 unabhängigen Messungen eines 200  $\mu\text{m}$ -Films beträgt 2  $\mu\text{m}$  und liegt damit gut innerhalb der Unsicherheiten der Kalibrierung.

Damit ist der erste Schritt zur Untersuchung von HWL-Filmen in einer generischen Heißgasumgebung abgeschlossen. Der vorgestellte Ansatz zur Berechnung von Filmdicken ist mit dem bestehenden Sensor auf HWL-Filme übertragbar. Die Kalibration zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen Filmdicke und Absorbanz und der Sensor konnte erfolgreich gegen eine etablierte Messmethode validiert werden.

---

## 3.2 Experimentelle Untersuchung der HWL-Filmbildung in einem generischen SCR-Prüfstand

Um ein tieferes Verständnis der Entstehung von Flüssigkeitsfilmen sowie festen Ablagerungen zu erlangen, numerische Simulationen zu validieren und letztlich die Robustheit und Regelbarkeit von SCR-Systemen zu optimieren, wurde bereits eine Vielzahl experimenteller Untersuchungen durchgeführt. Mehrere Studien haben sich intensiv mit den zurückbleibenden Ablagerungen auseinandergesetzt [5, 13, 17, 18]. Andere beschäftigen sich mit der HWL-Zerstäubung, Spray-Wand-Interaktion und Flüssigkeitsfilmbildung. Spiteri et al. [19] untersuchten beispielsweise die Tropfengrößen- und -geschwindigkeitsverteilungen des von verschiedenen Dosiermodulen erzeugten Sprays, während Grout et al. [10] sowie Postrioti et al. [9] die Verdampfung zerstäubter HWL in der Gasphase analysierten. Van der Kley et al. [60] rekonstruierten die Gasphasentemperatur- und Wasserdampfkonzentration bei Wasserinjektion tomographisch. Koebel et al. [45] sowie Spiteri et al. [19] analysierten die Bildung von Ammoniak durch HWL-Zersetzung. Um die Entwicklung von Flüssigkeitsfilmen zu untersuchen, charakterisierten Shahariar et al. [17, 18] die benetzte Fläche sowie die mit der Filmbildung einhergehende Wandabkühlung. Ähnliche Experimente wurden von Brack et al. [5], Liao et al. [12, 13] und Grout et al. [10] durchgeführt.

Alle genannten Studien betrachten dabei individuelle Effekte wie das Verhalten von einzelnen Tröpfchen oder das von HWL-Spray. Ein umfassendes Verständnis der SCR-Prozesse lässt sich aus der Zusammenfassung der Studien jedoch nicht gewinnen, da sich die Randbedingungen, unter denen die Experimente durchgeführt wurden, wie Geometrien und Betriebspunkte, stark unterscheiden. Um SCR-Systeme weiter zu optimieren und das grundlegende Verständnis zu erweitern, muss eine systematische Untersuchung der allgemeinen Zusammenhänge der Spray-Wand-Wechselwirkung durchgeführt werden. Dabei müssen nicht nur die Einzeleffekte, sondern auch die Zusammenhänge zwischen Sprüheigenschaften, Gasphasenparameter und Filmbildung untersucht werden. Dazu wird ein Prüfstand benötigt, an dem Experimente mit bekannten Randbedingungen reproduzierbar durchgeführt werden können. Aus diesem Grund wurde ein generischer Heißgasprüfstand aufgebaut und Messungen an diesem in der **Veröffentlichung II** dargelegt.

### 3.2.1 Generischer Heißgasprüfstand

Ziel dieses Prüfstands ist es, die Lücke zwischen Sprühkammern im Labormaßstab [17] und realen Abgasnachbehandlungssystemen [61] zu schließen. Der Prüfstand ist so konzipiert, dass er einen Abgasstrom mit einem bestimmten Geschwindigkeits- und Temperaturprofil am gewünschten Messort liefert. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit trockener Luft (Taupunkt 255 K) als Abgasstrom durchgeführt, können aber bei künftigen Anwendungen ohne weiteres durch künstliche Abgasgemische ersetzt werden. Im mittleren Bereich hat der Kanal einen quadratischen Querschnitt von 84 x 84 mm, um die Verwendung handelsüblicher Einspritzdüsen zu ermöglichen und gleichzeitig zu gewährleisten, dass die Seitenwände des Kanals nicht durch die Einspritzung von Harnstoff-Wasser-Lösung benetzt

werden. Es können Gasströmungsgeschwindigkeiten zwischen 3 und 15 m/s eingestellt werden und an der Messstrecke können Gastemperaturen von bis zu 800 K in 5 K-Schritten erreicht werden. Damit ergeben sich Reynoldszahlen in einem Bereich zwischen 10.000 und 100.000. Der schematische Aufbau des Prüfstandes ist in Abbildung 10 dargestellt.

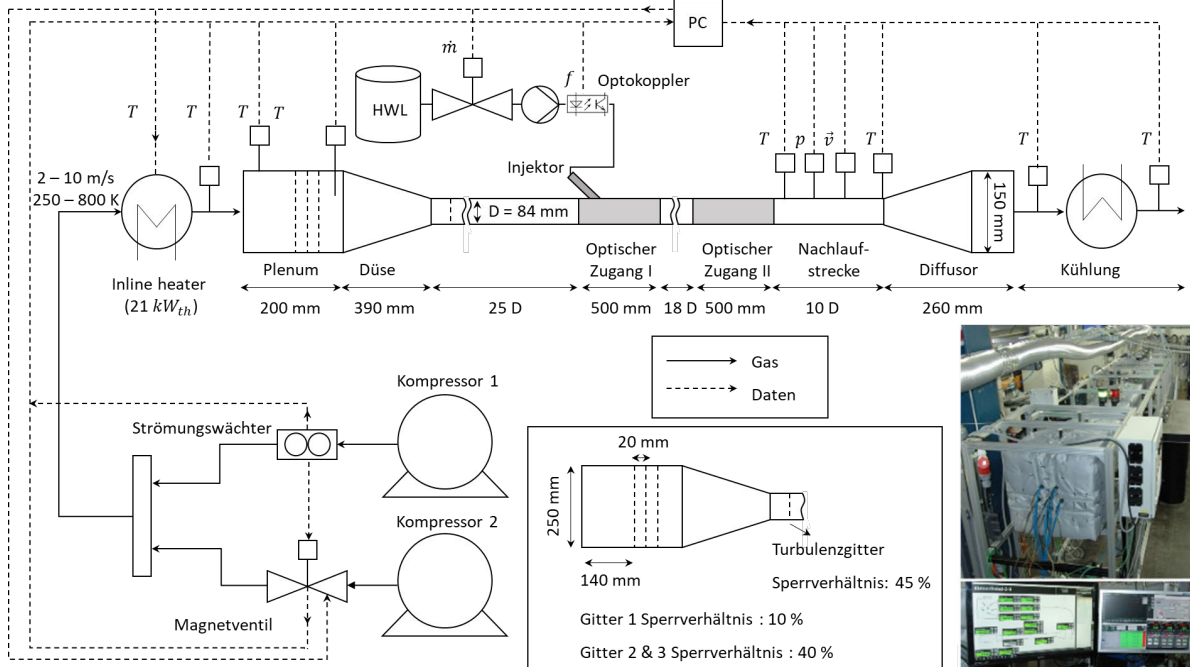


Abbildung 10: Schematischer Aufbau des generischen Heißgasprüfstand nach [32].

Der grundsätzliche Aufbau des Prüfstandes orientiert sich dabei an einem Windkanal nach Eiffel Bauart. Ziel des Aufbaus ist es, ein vollentwickeltes, turbulentes Blockprofil im Messbereich zu erzeugen. Um dies zu erreichen, gelangt die Strömung zunächst in ein Plenum mit drei Gittern, worauf eine Düse folgt. Diese Komponenten erzeugen ein homogenes Temperatur- und Geschwindigkeitsprofil. Anschließend sorgt ein Turbulenzgitter und der Strömungsweg von 25 D Länge für ein voll entwickeltes, turbulentes Geschwindigkeitsprofil an der Messstelle. Sensoren zur Erfassung von Temperatur, Druck und Geschwindigkeit gewährleisten die Überwachung der Prüfstandsparameter. Die Temperatur T wird an verschiedenen Stellen mit Thermoelementen gemessen, wobei vor der Messstelle kein Thermoelement eingebaut ist, um eine Strömungsstörung zu vermeiden.

Um die Prozesse während der HWL Injektion untersuchen zu können, wurde ein modularer optischer Zugang aufgebaut, der die Beobachtung verschiedener Phänomene aus allen drei Raumrichtungen erlaubt (siehe Abbildung 11). Um Strömungsstörungen zu vermeiden, wurde der optische Zugang dabei als durchgehender Teil des gesamten Kanals mit abnehmbaren Fenstern entwickelt. Direkt vor dem optischen Zugang können HWL-Injektoren modular angebracht werden. Durch die Positionierung der Düse vor der Messkammer liegen sowohl das HWL-Spray als auch die Filmbildung im Sichtfeld. Die Fenster sind in Masken mit einem Hochtemperatur-Silikon eingeklebt, das einerseits einen nahezu kantenfreien Einbau ermöglicht und andererseits thermische Spannungen aufnehmen kann. Bei den Fenstern handelt es sich, abhängig vom erforderlichen Transmissionsbereich, um Quarzglas oder Calciumfluorid Fenster.

Der Boden kann, beispielsweise bei Tomografiemessungen der Gasphase [60], als Fenster oder auch als Metalloberfläche ausgeführt werden. Insbesondere bei der Untersuchung der Filmbildung ist die Verwendung einer rauen Metalloberfläche wichtig, da die Filmbildungseigenschaften stark von dem Untergrund abhängig sind.

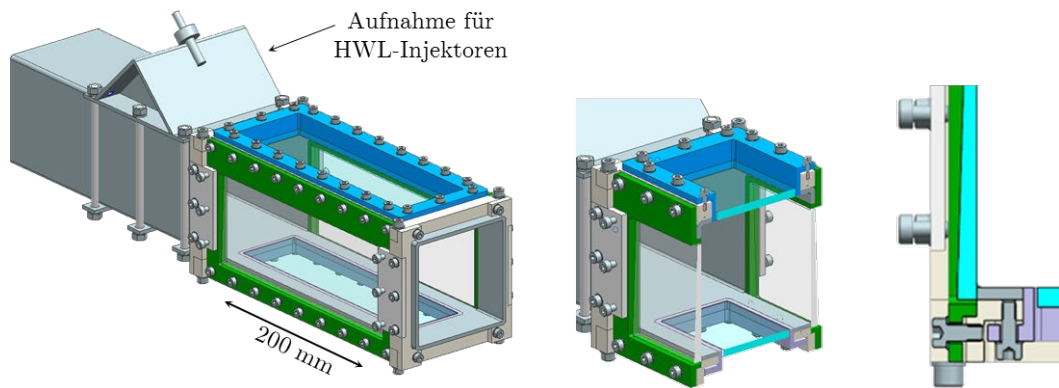


Abbildung 11: Isometrische Ansicht, Schnitt durch die isometrische Ansicht und Draufsicht auf die optisch zugängliche Messstrecke nach [32].

Um die Strömungsführung zu untersuchen, wurden Hitzdrahtanemometrie-Messungen mit einem kalibrierten Hitzdrahtsensor von 1,25 mm Länge durchgeführt und im Rahmen der **Veröffentlichung II** diskutiert [32]. Um ein 2 D Strömungsfeld in der Ebene senkrecht zur Strömungsrichtung zu vermessen, wurden 289 einzelne Messpunkte mit einem Abstand von 5 mm in jeder Richtung angefahren. Zu diesem Zweck wurde ein Traverse mit einer Positionsgenauigkeit von 2  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Strömungsgeschwindigkeit im Prüfstand wurde auf 5 m/s bei 293 K eingestellt. Im Rahmen der Messung ließ sich ein voll entwickeltes turbulentes Strömungsprofil nachweisen, welches durch einen starken Gradienten in den Randbereichen und eine nahezu konstante Geschwindigkeit im zentralen Teil des Kanals gekennzeichnet ist. Ein turbulentes Strömungsprofil wurde auch bei Geschwindigkeiten von 3 m/s und 4 m/s nachgewiesen [32]. Durch Normierung auf das Maximum der jeweiligen Geschwindigkeit konnte auch eine direkte Vergleichbarkeit zur Messung bei 5 m/s gezeigt werden. Die Messungen bestätigen, dass die Maßnahmen zur Erzeugung eines solchen Profils erfolgreich waren.

### 3.2.2 Untersuchung der HWL-Filmbildung

Nachdem im ersten Schritt ein Filmdickensensor entwickelt und validiert wurde und im zweiten Schritt ein geeigneter Heißgasprüfstand aufgebaut wurde, erfolgte im dritten Schritt die Messung von Filmdicken an diesem Prüfstand.

Dazu wurden im Vorfeld sieben Standard Betriebspunkte gewählt (vergleiche Tabelle 1), die eine breite Untersuchung der Einflussparameter ermöglichen.



Tabelle 1: Standard Betriebsbedingungen des generischen SCR-Prüfstands

$\alpha$	$T$ in $^{\circ}\text{C}$	$\vec{v}$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\dot{m}_{\text{Luft}}$ in $\frac{\text{kg}}{\text{h}}$	$\dot{m}_{\text{HWL}}$ in $\frac{\text{g}}{\text{h}}$	Reynoldszahl
1	180	6,5	129	697	$17,6 \cdot 10^3$
1	250	3	51	278	$6,8 \cdot 10^3$
1	250	6,5	111	604	$14,8 \cdot 10^3$
1	250	10	171	929	$22,3 \cdot 10^3$
1	350	6,5	94	507	$11 \cdot 10^3$
2	250	6,5	111	1208	$14,8 \cdot 10^3$
3	250	6,5	111	1812	$14,8 \cdot 10^3$

Die jeweils drei verwendeten Temperaturen und Gaseschwindigkeiten decken einerseits den SCR-typischen Bereich ab und resultieren zusätzlich in einer breiten Streuung der Reynoldszahlen. Dies ist insbesondere für komplementäre, numerische Simulationen von Bedeutung. Zusätzlich wurde ein *Feedingfaktor*  $\alpha$  definiert, der die eingespritzte Ammoniakmenge ins Verhältnis zur Menge der Stickoxide setzt, die im Abgasstrom enthalten wären. Die Berechnung von  $\alpha$  erfolgt nach Gleichung 3.16.

$$\alpha = \frac{\dot{n}_{\text{NH}_3}}{\dot{n}_{\text{NO}_x}} = \frac{0.65}{M_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}} \cdot \frac{\dot{m}_{\text{AdBlue}} \cdot R \cdot T}{p \cdot \dot{V}_{\text{Abgas}} \cdot (\varphi_{\text{NO}} + \varphi_{\text{NO}_2})} \quad 3.16$$

Durch Verwendung von Gleichung 3.16 ergibt sich ein relativer, dimensionsloser Wert, mit dem die Menge an HWL, die in den Kanal eingedüst wird, als Funktion der Gastemperatur und -geschwindigkeit bestimmt werden kann.

Das Vorgehen bei allen Messungen ist identisch. Zunächst wird der Prüfstand auf einen quasi-stationären Betriebszustand hochgefahren. Dies bedeutet, dass sich die Wandtemperaturen über einen Zeitraum von 15 Minuten nicht mehr als 0.5 K ändern. Diese wird mit Thermoelementen an 12 verschiedenen Stellen überwacht. Die Thermoelemente sind in die Bodenplatte eingebaut und befinden sich 0,3 mm unterhalb der Oberfläche. Nach Erreichen des quasi-stationären Zustands wird die Messung gestartet und 30 Sekunden später mit der Eindüsung der HWL begonnen. Als HWL wurde handelsübliches *AdBlue* verwendet, wie es auch in SCR-Systemen zum Einsatz kommt. Die Eindüsung wurde mit einer Wiederholungsrate von 1 Hz für 330 Sekunden fortgesetzt. Die Messungen wurden beendet, nachdem die gesamte Flüssigkeit verdunstet war und sich feste Ablagerungen gebildet haben. Die Länge der Eindüsung wurde durch Vorversuche bestimmt, um sicherzustellen, dass sich bei jedem Betriebspunkt ein geschlossener Film ausbildet. Vor jeder neuen Messung wurde der Prüfstand komplett gereinigt.

Der Messpunkt ( $\emptyset 1 \text{ mm}^2$ ) des FMLAS-Sensors wurde so gewählt, dass sich an dieser Stelle bei jedem Betriebspunkt ein Film bildet und sich ein Thermoelement unterhalb des Films befindet (siehe Abbildung 12).

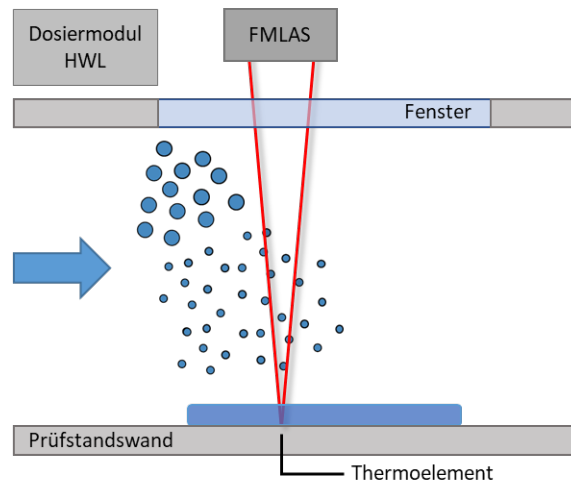


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Messaufbaus und der Position des Thermoelements.

Durch die Position des Sensors wird der Laserstrahl zeitweise durch die Tröpfchen des Sprays abgelenkt, was zu einer Störung des Messsignals führt. In der Auswertung der Daten wird diese Störung entfernt, indem die Information über die Öffnungszeit der Düse verwendet wird, um diese Störung zu charakterisieren. Die Laser werden mit einem Top-Hat-Profil bei 140 Hz moduliert. Zwei Phasen des modulierten Lasersignals werden dabei gemittelt, und nach der Berechnung der Filmdicke wird ein gleitender Mittelwert gebildet, um das Rauschen zu minimieren. Die effektive Messrate nach der Mittelwertbildung beträgt 14 Hz. Für die Eindüsung der HWL wurde ein druckgesteuerter Injektor (*Cummins S5.3*) mit einem maximalen Massenstrom von 11,7 kg/h und einem Sprühwinkel von 50 ° verwendet. Der Injektor wird während des Betriebs kontinuierlich gekühlt, um ein Verstopfen der Düse mit festem Harnstoff zu vermeiden.

Abbildung 13 (a) zeigt die Filmdickenmessung exemplarisch für eine Betriebsbedingung. Die gemessene Filmdicke ist hier über der Zeit aufgetragen. Die vertikalen gestrichelten Linien markieren den Beginn und das Ende der Eindüsung. Der maximale berechnete Fehler liegt bei 9,2 % und ist als hellgrüner Balken um die gemessene Filmdicke dargestellt. Die genaue Berechnung des Fehlers ist in **Veröffentlichung III** aufgeführt [7]. Nach Beginn der Injektion nimmt die Filmdicke mit der Zeit zu. Besonders auffällig ist die Abnahme der Filmdicke im Zeitbereich zwischen 100 und 150 Sekunden und die anschließende Zunahme, kurz bevor sie einen quasistationären Zustand erreicht und die Filmdicke sich bei ca. 100  $\mu\text{m}$  einpendelt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass einzelne Tröpfchen auf der Wand, angetrieben durch die Strömung, durch den Messbereich laufen. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, kommt es vor der Filmakkumulation zur Interaktion einzelner Tröpfchen mit der heißen Wand. Bei Temperaturen unterhalb des Leidenfrost-Punktes treten an der heißen Wand vereinzelt Stellen mit siedender Flüssigkeit auf. Ihre relative Fläche nimmt mit der Zeit zu, während das benetzte Substrat durch den Sprühnebel abgekühlt wird. Die einzelnen Tropfen fließen zusammen, bis sich ein geschlossener Film bildet und der Wärmestrom sein Maximum erreicht. Je nach Betriebspunkt ist dieser Effekt unterschiedlich stark ausgeprägt. Dieser Mechanismus wurde zusätzlich durch den Einsatz einer konventionellen Kamera beobachtet.

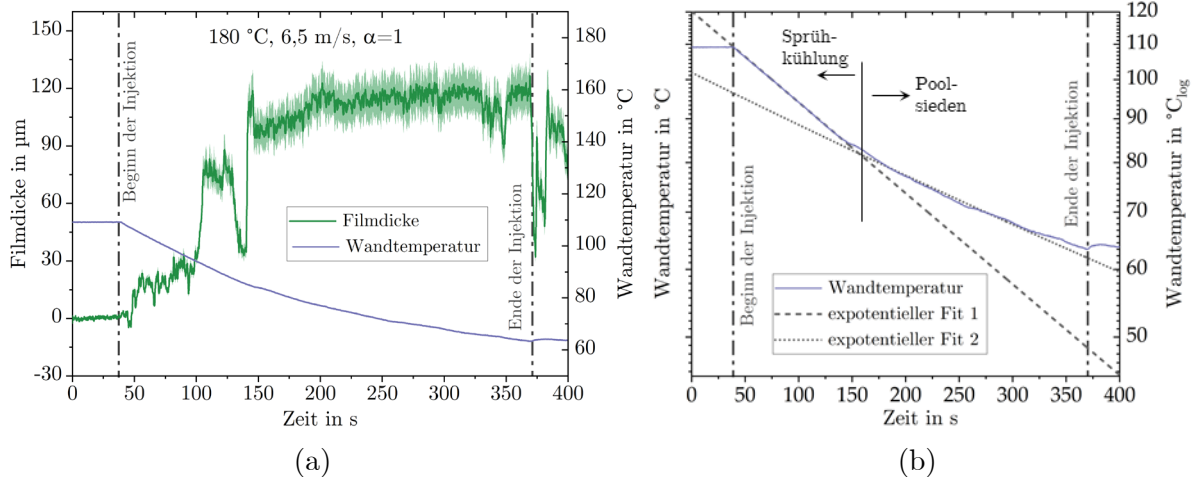


Abbildung 13: (a) Filmdicke (grün) von AdBlue bei 180 °C, 6,5 (m/s),  $\alpha=1$  und Wandtemperatur (violett), gemessen an der gleichen Stelle 0,3 mm unter der Oberfläche. Die gestrichelten vertikalen Linien markieren den Beginn und das Ende der AdBlue-Injektion, die Unsicherheit ist in hellgrün angegeben; (b) Wandtemperatur im Vergleich zum exponentiellen Fit nach [7].

Um den Zusammenhang zwischen Filmbildung, Wandtemperatur und Wärmestrom besser zu verstehen, ist die Wandtemperatur in Abbildung 13 (b) logarithmisch als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Kurve wurde in der Zeit vor und nach der Bildung eines geschlossenen Films an zwei Exponentialfunktionen angepasst. Es ist ersichtlich, dass der Wechsel im Exponenten, mit der Bildung eines quasi-stationären Films zusammenfällt. Der Wärmestrom erreicht sein Maximum, wenn das Substrat vollständig von der Flüssigkeit benetzt ist. Hier zeigt die deutliche Änderung des Exponenten den Übergang von der Sprühkühlung (getrennte benetzte Bereiche) zum Pool-Sieden (geschlossener Film) an. Die Sprühkühlung bewirkt eine stärkere Abkühlung der Wand als ein geschlossener Flüssigkeitsfilm. Der Zeitpunkt des Regimewechsels spiegelt sich sowohl in der Wandtemperatur als auch in den Filmmessungen wider. Zwischen der scheinbaren Stagnation der Filmdicke (ca. 140 s) und der Änderung der Wandkühlungsrate (ca. 153 s) gibt es jedoch einen Versatz von etwa 13 s. Dieser Zeitversatz lässt sich durch die Messposition 0,3 mm unterhalb der Oberfläche erklären, die zu einer tiefpassgefilterten Messung der Wandtemperatur führt.

Um die Reproduzierbarkeit der Filmmessung zu untersuchen, wurden drei wiederholte unabhängige Messungen durchgeführt. In Abbildung 14 werden die Ergebnisse dieser Messungen verglichen. Alle drei Messungen zeigen ein ähnliches Verhalten in Bezug auf den Filmaufbau, die Annäherung an eine quasistationäre Filmdicke und die Abnahme der Filmdicke.

In der ersten Phase der Sprühkühlung, in der sich noch kein geschlossener Film gebildet hat, wurden Abweichungen zwischen den drei Einzelmessungen festgestellt. Diese Unterschiede sind auf die 0 D-Messung zurückzuführen, die nur Informationen über die Filmdicke in einem Bereich von 1 mm<sup>2</sup> Fläche liefern kann, während das Spray auf eine Fläche von 84 mm x 100 mm einwirkt. In der Anfangsphase der *AdBlue*-Eindüsung bilden sich einzelne Tröpfchen. Sie werden durch die Scherströmung angetrieben und bewegen sich in Strömungsrichtung. Die in dieser Phase gemessene Dicke hängt also davon ab, ob sich im

untersuchten Bereich zunächst ein Tropfen bildet oder nicht. Der Ort, an dem sich die Tröpfchen bilden, und die Wege, auf denen sie sich bewegen, sind bei jeder einzelnen Messung unterschiedlich, was die Unterschiede erklärt. Dennoch liegt die Standardabweichung nach Ausbildung eines Plateaus (200 s – 300 s) der Filmdicke bei 3,4 % und damit unter dem maximalen Fehler von 9,2 %. Trotz der Unterschiede in der Sprühkühlphase zeigt die Abkühlrate durch Sprühkühlung eine gute Vergleichbarkeit mit einer Standardabweichung von 5,5 % in Bezug auf den Gradienten der Wandtemperatur. Diese Messung zeigt eindrücklich, dass trotz einer kompletten Reinigung des Prüfstands mit anschließendem, erneutem Aufheizen, im Rahmen des Messfehlers reproduzierbare Randbedingungen zur Filmbildung vorliegen.

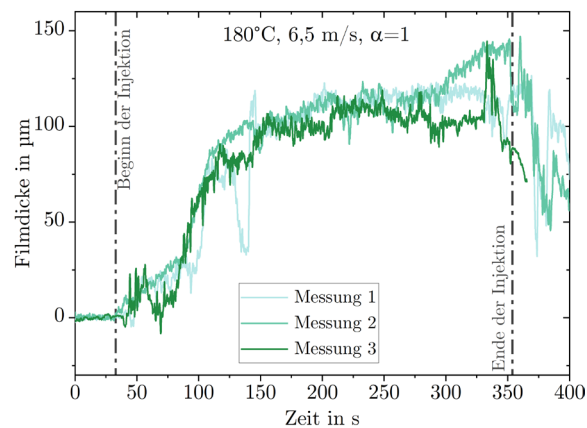


Abbildung 14: Reproduzierte Messungen des ersten Betriebspunkts (180 °C, 6,5 m/s,  $\alpha=1$ ). Die gestrichelten vertikalen Linien markieren den Beginn und das Ende der *AdBlue*-Einspritzung nach [7].

Im Folgenden wurden die anderen sechs Betriebspunkte analog vermessen (siehe Abbildung 15). Dabei zeigt sich, dass sich durch die Variation der Gasgeschwindigkeit, Temperatur oder des Feedingfaktors eine Filmbildung im Rahmen der untersuchten Betriebspunkte nicht vermeiden lässt. Eine höhere Temperatur resultiert dabei in einer geringeren Filmdicke. Die Filmhöhe bei dem Betriebspunkt mit der höchsten Gastemperatur (350 °C) pendelt sich im Bereich von 50 µm ein, während sich bei 250 °C eine Filmhöhe von ca. 100 µm einstellt. Durch Erhöhung der Eindüsungsmenge entsteht lediglich deutlich schneller ein geschlossener Film, während die Filmdicke erneut bei ca. 100 µm stagniert.

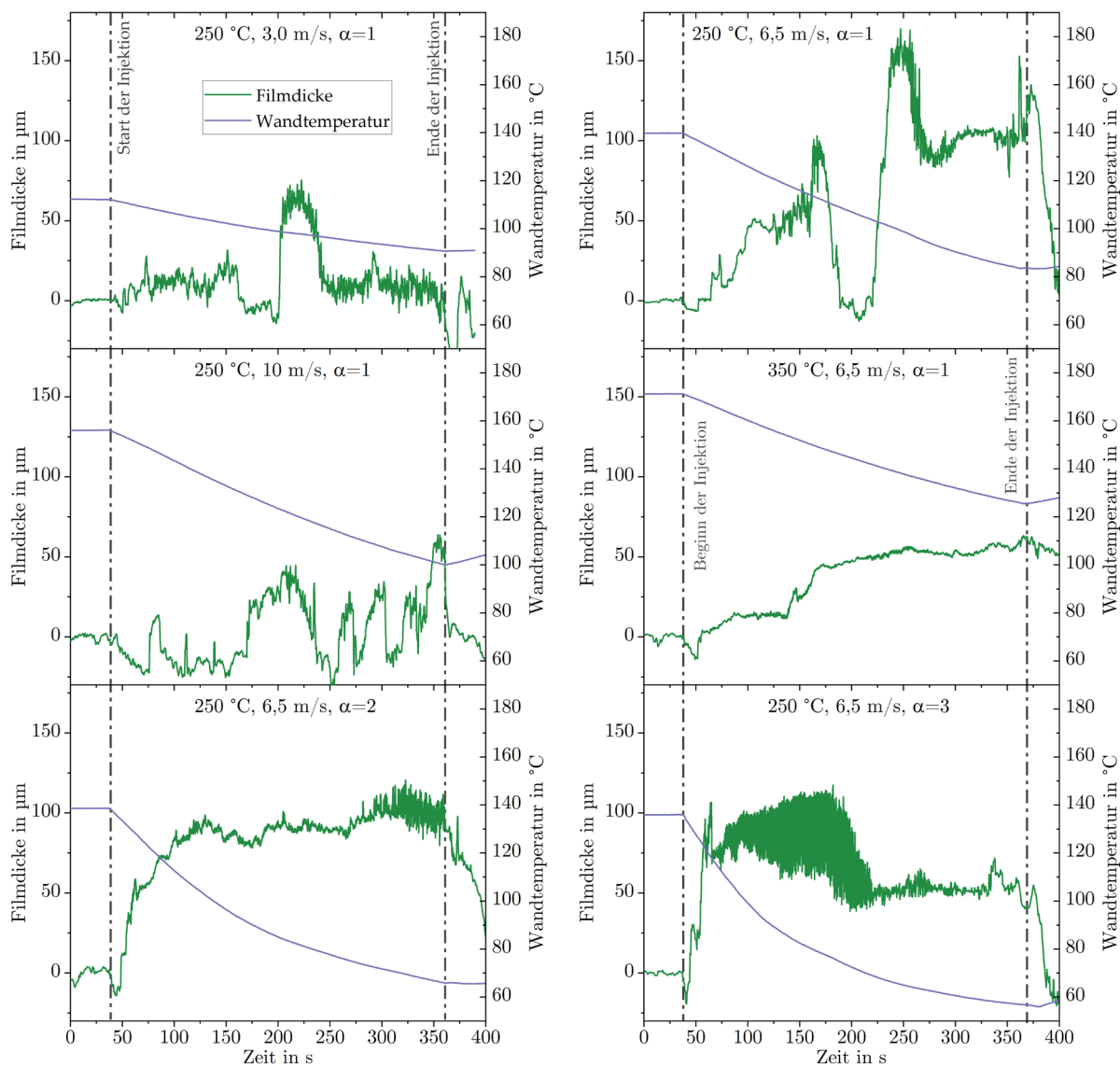


Abbildung 15: Messungen der Filmdicke (grün) von AdBlue und der Wandtemperatur (violett), gemessen an der gleichen Stelle 0,3 mm unter der Oberfläche. Die gestrichelten vertikalen Linien markieren den Beginn und das Ende der AdBlue-Einspritzung. Nach [7].

Im Rahmen eines Industrieprojektes mit der *Robert Bosch GmbH* wurden zwei weitere Düsen verwendet, die sich in Anzahl der Eindüsungslöcher und der Sprayform unterscheiden. Dabei zeigte sich, dass die Wahl des Injektors einen größeren Einfluss auf die Filmbildung hat als die Variation der anderen, oben genannten Parameter. Dieser Einfluss schlägt sich sowohl in der Form des Films, der Filmbildungsdauer als auch in der Höhe des Films nieder.

Abschließend kann festgehalten werden, dass der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Sensor in der Lage ist in einer Umgebung mit hohen Temperaturen und begrenztem optischen Zugang Filmdicken messen zu können. Der konzipierte Prüfstand liefert reproduzierbare Randbedingungen und ermöglicht so die systematische Untersuchung der Filmentwicklung. Durch Variation der Parameter Temperatur, Geschwindigkeit, Feedingfaktor und Düsengeometrie konnte festgestellt werden, dass sich Filme einerseits nicht vermeiden lassen

---

und andererseits die Wahl des Injektors mit den größten Einfluss auf die Filmbildung hat. Im Hinblick auf die Optimierung von SCR-Systemen liefern diese Erkenntnisse wichtige Hinweise. Insbesondere der Weiterentwicklung der Injektoren sollte hier große Beachtung geschenkt werden.

---

## 4 Simultane Messung von Filmdicke, Filmtemperatur und Harnstoff-Massenanteil

---

Da sich im SCR-Kontext die Filmparameter Filmdicke, Filmtemperatur und die Zusammensetzung des Films dynamisch und in gegenseitiger Abhängigkeit ändern, ist eine erweiterte Messmethode erforderlich, welche alle drei Parameter simultan erfassen kann. Dazu wurden im Rahmen der **Veröffentlichung IV** [33] geeignete Wellenlängen detektiert, auf Basis derer eine solche Erweiterung möglich ist. Diese Ergebnisse werden im folgenden Kapitel zusammengefasst. Darauf aufbauend wurden Laser mit den entsprechenden Wellenlängen ausgewählt und ein neuer Sensorkopf ausgelegt. In einem ersten Schritt wurde dieser getestet und kalibriert und anschließend zur Messung transienter, verdampfender HWL-Filme eingesetzt. Ziel dieser Experimente ist es zu zeigen, dass Messungen aller drei Filmparameter auf rauen Metalloberflächen unter generischen, dynamischen Bedingungen möglich sind. Diese Verifizierung ist unabdingbar für die spätere Anwendung des Sensors in einer SCR-Umgebung und damit für die Gewinnung direkter Erkenntnisse aus der Filmbildung zur Verbesserung des SCR-Systems.

In einer Studie wurde bereits die Filmdicke, die Filmtemperatur und der Harnstoffanteil gemessen, allerdings nur unter statischen Bedingungen in einem transmissiven Aufbau [26]. Andere Forschungsarbeiten konzentrieren sich entweder auf die Messung der Filmdicke und -temperatur oder auf die Filmdicke und den Anteil gelöster Stoffe in wässrigen Harnstofflösungen unter Verwendung der NIR-Absorption [27–29]. Die Forschungslücke besteht darin, dass die derzeitigen Messsysteme entweder nicht alle Parameter erfassen, oder die Filmparameter nur unter statischen Bedingungen und in einer Transmissionskonfiguration bestimmen können, bei der sich Sender und Detektor auf beiden Seiten eines HWL-Films befinden. Die Filme sind in einer solchen Konfiguration auf einem Glassubstrat aufgetragen. Bei SCR-Umgebungen handelt es sich allerdings um hochdynamische Prozesse, bei denen sich die Filme auf rauen Metallwänden bilden. Zusätzlich ist die Filmbildung stark von der Struktur und der Temperatur der Oberfläche abhängig (vergleiche Kapitel 2.2). Die dynamische Umgebung und die Randbedingungen des Films erfordern daher einen neuen Ansatz zur Messung der HWL-Filmparameter.

Um die dynamische Bildung von Harnstoff-Wasser-Lösungen im SCR-Kontext und damit auch den Einfluss des Films auf die Ammoniakzufuhr zu untersuchen, ist es somit wichtig, die Messtechnik robust zu gestalten, da in einer SCR-Umgebung hohe Temperaturen, Vibrationen

und Verunreinigungen durch feste Harnstoffablagerungen vorherrschen. Außerdem ist ein einseitiger, Reflexions-Aufbau erforderlich, um den für spätere Messungen erforderlichen optischen Zugang zu minimieren, und somit die Filmbildung und Strömung möglichst unbeeinflusst zu lassen.

#### 4.1 Wellenlängenauswahl

Bisher können mit dem FMLAS-Ansatz Filmdicken durch Intensitätsmessungen von zwei geeigneten Wellenlängen (1441 nm und 1654 nm) nach einer einmaligen Kalibrierung berechnet werden. Ziel der Erweiterung ist es, optimierte Wellenzahlkombinationen zu finden, die es erlauben, neben der Filmdicke  $\delta$  auch die Filmparameter Temperatur  $T$  und den Massenanteil von gelöstem Harnstoff  $w$  zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden die breitbandigen Transmissionsspektren eines umfangreichen Kalibrierdatensatzes von Harnstoff-Wasser-Lösungen mit einem Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)-Spektrometer aufgenommen (siehe Tabelle 2) [33].

Tabelle 2: Variationen der Parameter für den Kalibrierungsdatensatz

Filmdicke $\delta$ in $\mu\text{m}$	Temperatur $T$ in $^{\circ}\text{C}$	Harnstoff-Massenanteil $w$ in $\%_m$
91	25	32,5
115	30	39,4
185	40	48,6
230	50	57,7
277	60	
310	70	
	80	
	90	

Um eine zuverlässige Kalibrierung zu ermöglichen, wurde eine umfassende Messmatrix mit 4 Variationen des Massenanteils von Harnstoff, 8 Temperaturvariationen und 6 Filmdickenvariationen verwendet. Der kleinste Massenanteil wurde auf 32,5  $\%_m$  festgelegt, da dies der handelsüblichen HWL entspricht. Höhere Massenanteile treten wahrscheinlich während des SCR-Prozesses aufgrund der Verdampfung von Wasser im heißen Gasstrom auf, weshalb auch Massenanteile bis zu 57,7  $\%_m$  untersucht wurden. Um zu verhindern, dass beim Erhitzen der Harnstoff-Wasser-Lösung Wasser aus der flüssigen Phase verdampft und die Harnstoffkonzentration somit steigt, wurde eine geschlossene Kalibrationszelle verwendet. Die maximale Temperatur lag bei 90  $^{\circ}\text{C}$ , da bei höheren Temperaturen Blasenbildung auftritt, welche die Messung stört.

### 4.1.1 Filmdicke

Für die Bestimmung der Filmdicke zeigte sich, dass bei einer Wellenlänge von 2351 nm die höchste Sensitivität vorliegt. Gleichzeitig ist der Einfluss von Temperatur- und Konzentrationsänderungen in Bezug auf die Filmdicke nahezu vernachlässigbar. Dies ist wichtig, da sich in einem SCR-System alle drei Filmparameter gleichzeitig ändern und Schwankungen der Temperatur oder der Harnstoffkonzentration die Messung der Filmdicke nicht beeinflussen sollten. Die durch Temperatur- und Konzentrationsschwankungen verursachte Abweichung der Filmdicke beträgt maximal 3,3 %. Die Auswertung der Filmdicke erfolgt dabei analog zu Gleichung 3.13 (siehe Kapitel 3.1.1).

Eine weitere, nicht-resonante Wellenlänge wurde bei 1064 nm ausgewählt, um zusätzliche wellenlängenunabhängige Phänomene zu kompensieren und die Robustheit der Messtechnik zu verbessern (vergleiche Gleichung 3.11 , Kapitel 3.1.1).

Um die Berechnung der Filmdicke mit den beiden neu ausgewählten Wellenlängen zu bewerten, wurde ein erster Testsatz aufgenommen, der aus 7 Messungen mit Filmdicken bei  $\delta = 185 \mu\text{m}$  besteht. Zur Messung wurde das FTIR verwendet und die Filmdicke über Passscheiben mit einer Unsicherheit von etwa  $\pm 1 \mu\text{m}$  eingestellt. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 16 dargestellt.

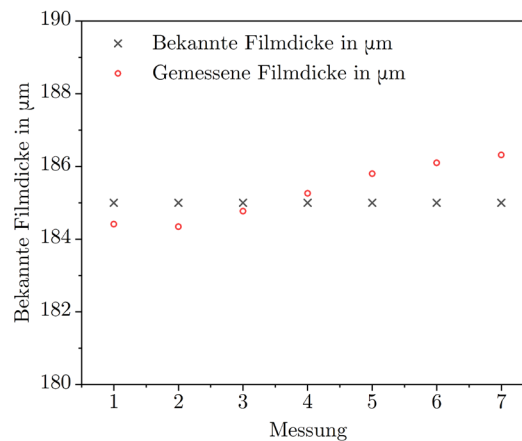


Abbildung 16: Vergleich der bekannten (schwarze Kreuze) mit der berechneten Filmdicke (rote Kreise) unter Verwendung der Wellenlängenkombination 2351 nm und 1064 nm. Nach [33]

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit dieser Kalibrierungsstrategie gute Ergebnisse erzielt werden können. Dies wird durch den RMSE-Wert bestätigt, der  $0,8 \mu\text{m}$  beträgt, während sich der maximale absolute Fehler auf  $1,3 \mu\text{m}$  beläuft.

### 4.1.2 Filmtemperatur und Harnstoff- Massenanteil

Im Gegensatz zu der Filmdicke weisen die Filmtemperatur und die Harnstoffkonzentration eine nichtlineare Abhängigkeit von der Absorption auf (vergleiche Gleichung 3.9) weshalb zusätzlich eine neuartige Auswertungsstrategie für die Spektraldaten erforderlich ist. Diese wurde federführend von van der Kley et al. entwickelt [33]. Das grundsätzliche Vorgehen wird an



dieser Stelle am Beispiel der Filmtemperatur gezeigt. Die Berechnung des Harnstoff-Massenanteils erfolgt analog und ist in [33] beschrieben.

Zunächst werden die Abhängigkeiten der Filmparameter in dreidimensionaler Darstellung visualisiert. Die Messdaten der drei gewählten Wellenlängen sind an den Achsen des kartesischen Koordinatensystems aufgeführt. Abbildung 17 a) zeigt das Diagramm der Absorptionsdaten des Kalibrierdatensatzes mit einer temperaturbasierten Farbkodierung.

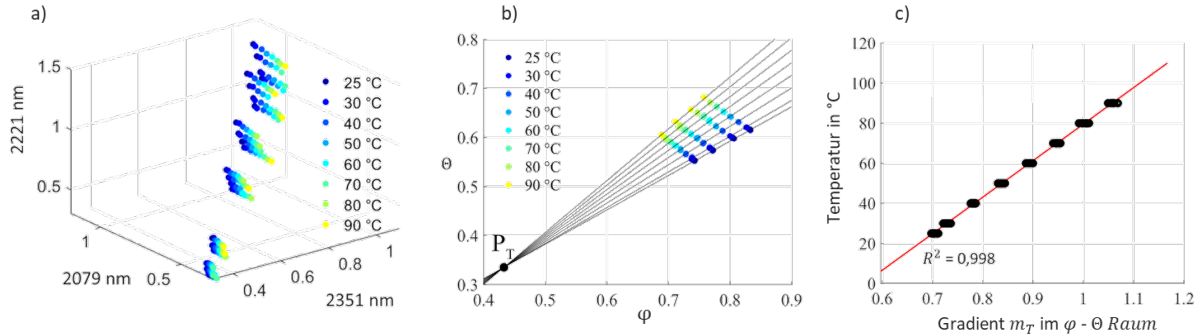


Abbildung 17: a) Absorptionsdaten aus der Kalibrierung im dreidimensionalen, kartesischen Koordinatensystem mit temperaturbasierter Farbkodierung. b) Absorptionsdaten aus der Kalibrierung nach der Transformation in Kugelkoordinaten. c) Temperaturen jeder Messung aus der Kalibrierung, über die zwischen den Messungen und dem Schnittpunkt  $P_T$  im  $\varphi$ - $\vartheta$ -Raum berechneten Gradienten  $m_T$ . Nach [33]

Es lässt sich ein klares Muster erkennen, das auf eine Abhängigkeit der jeweiligen Parameter von ihrer Lage im dreidimensionalen Raum schließen lässt. Da die Tendenzen auf eine Abhängigkeit der Parametervariation von den Winkeln im kartesischen-Raum hinweisen, werden die Daten von kartesischen in sphärische Koordinaten transformiert. In Kugelkoordinaten werden die Datenpunkte durch den radialen Abstand  $r$ , den Azimutwinkel  $\varphi$  und den Elevationswinkel  $\vartheta$  spezifiziert. Die sich daraus ergebende Transformation wird im  $\varphi$ - $\vartheta$ -Raum dargestellt (siehe Abbildung 17, b) ), wobei der radiale Abstand  $r$  vernachlässigt wird, da diese Größe mit der Filmdicke  $\delta$  zusammenhängt. Für jeden Datensatz mit gleicher Temperatur kann eine lineare Anpassung im  $\varphi$ - $\vartheta$ -Raum durchgeführt werden, die zu einer Reihe von Kurven führt, die sich in einem gemeinsamen Schnittpunkt  $P_T$  schneiden.

Bei bekanntem Schnittpunkt  $P_T$  können die Daten einer nachfolgenden Messung transformiert werden, um den Steigungsgradient  $m_T$ , der sich aus dem Schnittpunkt  $P_T$  und der Messung im  $\varphi$ - $\vartheta$ -Raum für die Temperatur ergibt, zu berechnen. Auf diese Weise kann die Temperatur aus der resultierenden Kalibrierungskurve abgeleitet werden, die in Abbildung 17 c) (rote durchgezogene Linie) dargestellt ist. Die resultierenden Kalibrierkurven für die Temperatur  $T$  kann dann wie folgt beschrieben werden:

$$T = b_{T1} \cdot m_T + b_{T0} \quad 4.17$$

Die Kalibrierung muss vorab einmalig durchgeführt werden und die resultierenden Fit-Koeffizienten sowie Schnittpunktkoordinaten können für alle nachfolgenden Messungen mit der gleichen Wellenzahlkombination verwendet werden.

Um die Wellenzahlkombination weiter zu verbessern, wurde ein Optimierungs-Algorithmus durchgeführt. Dieser Ansatz war notwendig, da zusätzlich jede der resultierenden Wellenzahlen auf Kreuzabsorptionen mit Spezies überprüft werden muss, die wahrscheinlich im Messbereich vorhanden sind ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ). Die beste Wellenzahlkombination in Bezug auf die Kalibrierungsqualität, die nahezu keine parasitäre Absorption aufweist, wurde bei 2351 nm, 2221 nm und 2079 nm gefunden, wie bereits in Abbildung 17 dargestellt.

Auch hier wurden unter Verwendung des FTIR und eines Testdatensatzes die neuen gewählten Wellenlängen bewertet. Abbildung 18 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung. Die Unsicherheit des in den Versuchen verwendeten Thermoelements (Typ K) beträgt  $\pm 1,5$  K. Bei dem Massenanteil von Harnstoff in Wasser liegt die Unsicherheit des Mischverfahrens, die sich aus der Messung der flüssigen und festen Bestandteile ergibt, innerhalb von  $\pm 0,1$  %, während die Unsicherheit des kommerziell erhältlichen Produkts mit  $\pm 0,7$  % angegeben wird, so dass die Gesamtunsicherheit auf deutlich unter  $\pm 1$  % geschätzt werden kann.

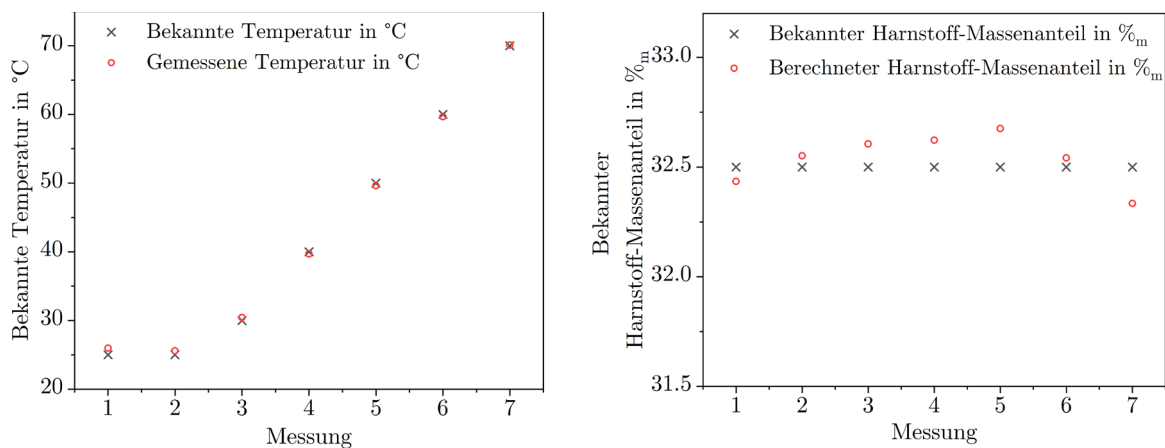


Abbildung 18: Links: Vergleich der bekannten (schwarze Kreuze) mit der berechneten Temperatur (rote Kreise). Rechts: Vergleich des bekannten (schwarze Kreuze) mit dem berechneten Massenanteil (rote Kreise). Nach [33]

Der RMSE-Wert für die Temperaturmessungen liegt bei  $0,5$  °C mit einer maximalen, absoluten Abweichung von  $1$  °C. Bei dem Harnstoff-Massenanteil liegt der RMSE-Wert bei  $0,13$  % und die maximale absolute Abweichung beträgt  $0,18$  %.

Durch diese Messungen im Rahmen der **Veröffentlichung IV** konnte nachgewiesen werden, dass eine FTIR-basierte Bestimmung der Filmparameter Filmstärke, Filmtemperatur und Harnstoff-Massenanteil mit den neu ausgewählten Wellenlängen (1064 nm, 2351 nm, 2221 nm, 2079 nm) möglich ist.

## 4.2 Versuchsaufbau und Validierung

Auf Basis der ausgewählten Wellenlängen kann nun im Folgenden der Aufbau eines Laserbasierten Sensorsystems erfolgen. Die Erweiterung des FMLAS-Sensors um die beiden Variablen Temperatur und Harnstoff-Massenanteil resultiert in einem 3 Parameter FMLAS System (3P-FMLAS) mit dem simultan alle drei Filmparameter gemessen werden können.

Abbildung 19 zeigt die Schematische Darstellung des 3P-FMLAS Messsystems (links) und des Sensorkopfes (rechts).

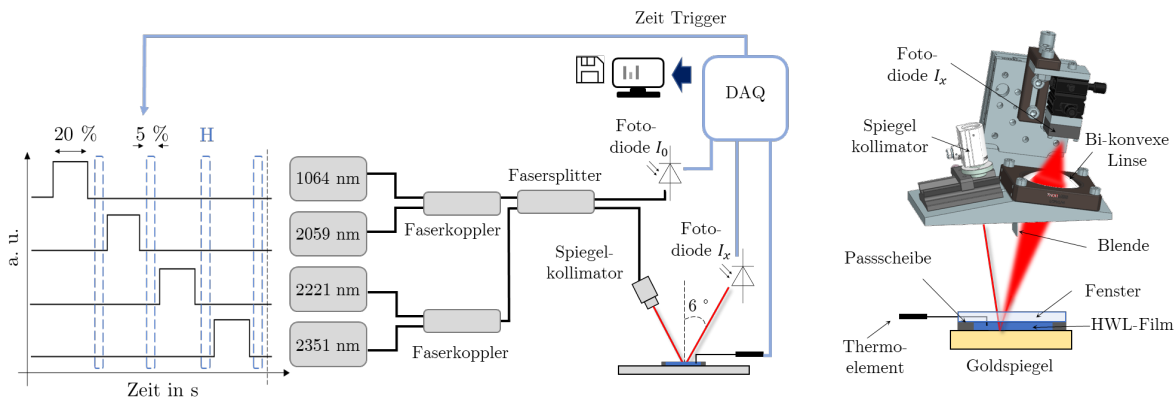


Abbildung 19: Schematische Darstellung des 3P-FMLAS Messsystems und des Sensorkopfes

Um alle vier Wellenlängen in eine Glasfaser einspeisen zu können, wird ein Funktionsgenerator (LeCroy Arbstudio, Typ 1) verwendet, der die vier Laser in einem Zeitmultiplexmuster moduliert. Jeder Lasertreiber wird mit einem Top-Hat-Profil von 1 ms Dauer gesteuert. Zwischen zwei Top-Hat-Profilen wird der fasergekoppelte Laser (nanoplus GmbH) für 0,5 ms deaktiviert, um die verschiedenen Wellenlängen klar voneinander unterscheiden und den Hintergrund (H) bestimmen zu können. Die vier Laserstrahlen werden mit zwei breitbandigen Faserkopplern in eine Faser eingekoppelt. Anschließend wird 1 % des Lichts durch einen Faserteiler auf eine Fotodiode  $I_0$  geleitet, um die Ausgangsintensität zu erfassen. Die restlichen 99 % werden durch einen Spiegelkollimator (Thorlabs, RC02) geleitet, der den aus der Faseroptik austretenden divergenten Strahl kollimiert. Nach dem Durchgang durch den Flüssigkeitsfilm treffen die kollimierten Laserstrahlen auf die Wandoberfläche. Je nach Oberfläche unter dem Film führt die raue, unregelmäßige Oberflächenstruktur zu einer aufgeweiteten Rückstreuung. Diese Streuung wird von einer Sammellinse aufgefangen und auf einen Brennpunkt fokussiert. Im Brennpunkt wird die Intensität des Laserstrahls von der Fotodiode  $I_x$  (G12183-010K, Hamamatsu Photonics) erfasst und mit einem Transimpedanzverstärker (Femto DHPA100) verstärkt.

Zur Aufzeichnung und Digitalisierung der Daten wird eine Datenerfassungshardware von National Instruments verwendet. Diese besteht aus einem PXI-6289 Multifunktions-I/O-Modul, das in ein PXIe-1073 PXI-Chassis eingebaut ist. Die Eingangssignale werden an eine BNC-2120-Klemmleiste angeschlossen. Zusätzlich zu den Spannungen der beiden Dioden werden auch die vier analogen Ausgänge des Funktionsgenerators erfasst. Diese dienen als Trigger Signale für die eindeutige Zuordnung der verschiedenen Wellenlängen.

Die Berechnung der Filmparameter erfolgt dabei nach Gleichung 3.13 bzw. Gleichung 4.17 in Kombination mit den Kalibrierungsdaten aus Kapitel 4.1.1. Da es sich bei den Messungen mit dem FTIR im Gegensatz zu dem 3P-FMLAS Sensor um einen transmissiven Aufbau handelt, können die ermittelten Kalibrierungsparameter nicht direkt miteinander verglichen werden. Bei der transmissiven Messung durchläuft der Strahl einmal den Flüssigkeitsfilm. Die Weglänge  $c_0$

entspricht der Dicke des Flüssigkeitsfilms  $\delta$ . Bei der Reflexionsmessung tritt der Laserstrahl konstruktionsbedingt unter einem Winkel  $\alpha$  in den Flüssigkeitsfilm ein und wird aufgrund der Reflexion an der Wandoberfläche unter demselben Winkel reflektiert (siehe Abbildung 20).

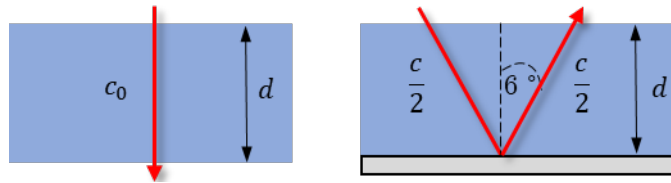


Abbildung 20: Vergleich einer transmissiven (links) und reflektiven (rechts) Messung zur Berechnung des geometrischen Kalibrierungsfaktors  $\beta$ .

Der Laserstrahl durchläuft also mindestens die doppelte Länge  $\delta$  durch den Flüssigkeitsfilm. Die Unterschiede in den Weglängen führen trotz gleicher Filmdicke im transmissiven und reflektiven Aufbau zu unterschiedlichen Absorptionsgraden. Um die Absorptionswerte zwischen der transmissiven und der reflektiven Messung übertragen zu können, wird ein geometrischer Kalibrierungsfaktor eingeführt. Der geometrische Kalibrierungsfaktor bezieht die Weglänge des Lasers durch den Film mit in die Berechnung ein. Dabei muss mit beachtet werden, dass sich durch den Übergang des Laserstrahls von Luft zu HWL die Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls in Abhängigkeit des Brechungsindex des jeweiligen Mediums ändert [62]. Sowohl die Wellenlänge des Lasers, als auch die Temperatur und Konzentration der HWL haben einen Einfluss auf den Brechungsindex. Zur Berechnung wurde der Brechungsindex bei 20 °C und einem Harnstoff-Massenanteil von 32,5 %<sub>m</sub> angenommen. Änderungen in der Temperatur können zu maximalen Abweichungen bis zu 0,8 % führen. Abweichungen in der Harnstoffkonzentration zu 3,7 % und Abweichungen in der Wellenlänge zu 5 % [62, 63]. Während die Erhöhung der Temperatur und Wellenlänge zu einem niedrigeren Brechungsindex führt, wird durch die Aufkonzentration von Harnstoff der Brechungsindex erhöht. Bei bekanntem Einfallswinkel des Sensorkopfes und unter Berücksichtigung des Snellius-Brechungsmusters, beim Eintritt des Laserstrahls in die flüssige Phase, wird der geometrische Faktor  $\beta$  mit 2,013 berechnet.

Wie bereits in Kapitel 4.1.1 beschrieben, werden wellenlängenunabhängige Störeffekte kompensiert, indem das Signal des Lasers mit der Wellenlänge 1064 nm abgezogen wird, der nicht sensitiv auf Filmdicke, -zusammensetzung oder -temperatur reagiert. Um wellenlängenabhängige Störeffekte auszugleichen, wird zusätzlich eine „Nullmessung“ vor jeder Messung durchgeführt. Bei dieser wird die Intensität aller Laser aufgezeichnet, wenn kein Film vorhanden ist. Dieser Wert wird später von der aufgenommenen Intensität während einer Messung abgezogen. Auch ein eventuelles Driften der Fotodiode wird durch die zusätzliche Messung des Hintergrunds berücksichtigt.

Um den 3P-FMLAS Sensor zu validieren wurden im Folgenden alle Filmparameter systematisch variiert und der bekannte Wert mit dem berechneten verglichen. Dafür wurde die Kalibrationszelle verwendet, welche bereits in Kapitel 3.1.3 zum Einsatz kam. Mit dem oben

beschriebenen Aufbau werden die Kombinationen von drei verschiedenen Filmdicken, Harnstoff-Massenanteil und Temperaturen gemessen, wie in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Variationen der Parameter für den Kalibrierungsdatensatz

Filmdicke $\delta$ in $\mu\text{m}$	Temperatur $T$ in $^{\circ}\text{C}$	Harnstoff-Massenanteil $w$ in $\%_m$
99	30	32,5
278	50	48,6
513	80	57,7

Zunächst werden die gemessenen Filmdicken mit den bekannten Filmdicken in Abhängigkeit von dem gelösten Harnstoff-Massenanteils (Abbildung 21, links) und der Filmtemperatur (Abbildung 21, rechts) verglichen. Die Dicke des gemessenen Films ist bekannt, da in der Kalibrierzelle Passscheiben verwendet wurden, die zuvor mit einer hochpräzisen Mikrometerskala ( $\pm 10 \mu\text{m}$ ) gemessen wurden, die Temperatur wurde während der Messungen mit einem Thermoelement (Typ K) überwacht.

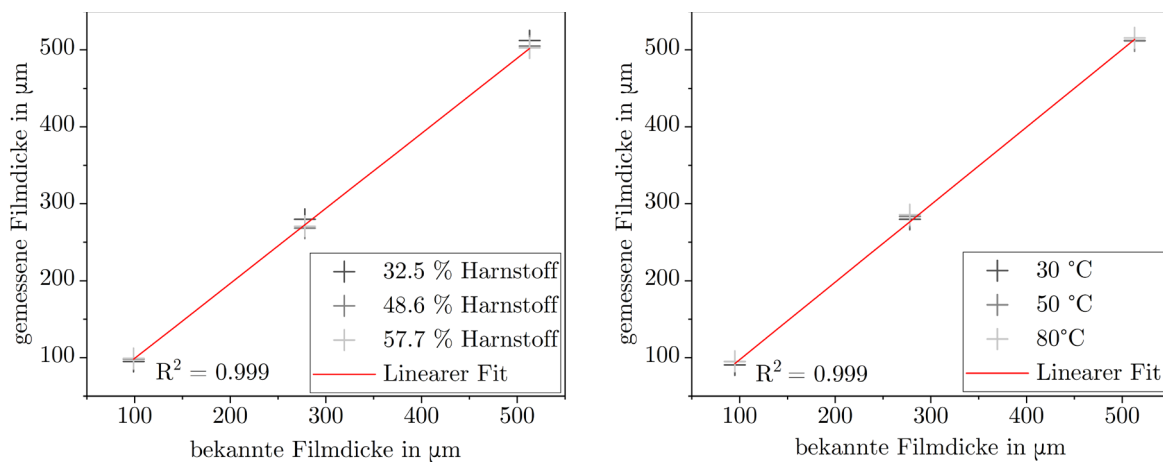


Abbildung 21: Vergleich der gemessenen Filmdicke mit der bekannten Filmdicke als Funktion des Massenanteils des gelösten Harnstoffs und konstanter Temperatur ( $21^{\circ}\text{C}$ ) (links) und der Filmtemperatur (rechts) bei konstantem Harnstoff-Massenanteil ( $32,5\%_m$ ) mit linearem Fit der Daten.

Es zeigt sich, dass die bekannten Filmdicken unter Verwendung der Kalibrierdaten von van der Kley et al. [33] in Kombination mit dem geometrischen Kalibrierfaktor  $\beta$  gemessen werden können. Durch diese Messung konnte zusätzlich die Unabhängigkeit der Filmdickenmessung von der vorherrschenden Harnstoffkonzentration nachgewiesen werden. Innerhalb einer Filmdicke variiert die Abweichung bei Variation des Massenanteils um maximal 3,5 %. Eine Variation der Temperatur bei konstanter Filmdicke ergibt einen  $R^2$  von 0,999 und damit eine geringe Abhängigkeit der Filmdickenmessung von der vorherrschenden Temperatur in der flüssigen Phase. Die maximale Abweichung beträgt hier 2,7 %. Somit kann gezeigt werden, dass mit den gewählten Wellenlängen in diesem Sensorkopfdesign und dem beschriebenen Verfahren zur Auswertung Filmdicken zuverlässig gemessen werden können.

Anschließend wurde die Messung des Harnstoff-Massenanteils als Funktion der Temperatur in der flüssigen Phase ausgewertet (siehe Abbildung 22). Um die Verdunstung von Wasser aus

der flüssigen Phase beim Erhitzen der Harnstoff-Wasser-Lösung zu verhindern, wurde die Kalibrierzelle verschlossen und moderate Temperaturen bis 80 °C gewählt. Dadurch wird verhindert, dass die absolute Harnstoffkonzentration während der Messung ansteigt. Der anfängliche Harnstoff-Massenanteil wurde durch Mischen von destilliertem Wasser und reinem Harnstoff mit einer Präzisionswaage bestimmt. Die Temperatur wurde während der Messungen mit einem Thermoelement (Typ K) überwacht, und die Kalibrierzelle wurde mit Heizpatronen im Körper der Zelle beheizt und mit einem PID-Regler gesteuert. Die Filmhöhe betrug bei allen Messungen konstant 280  $\mu\text{m}$ .

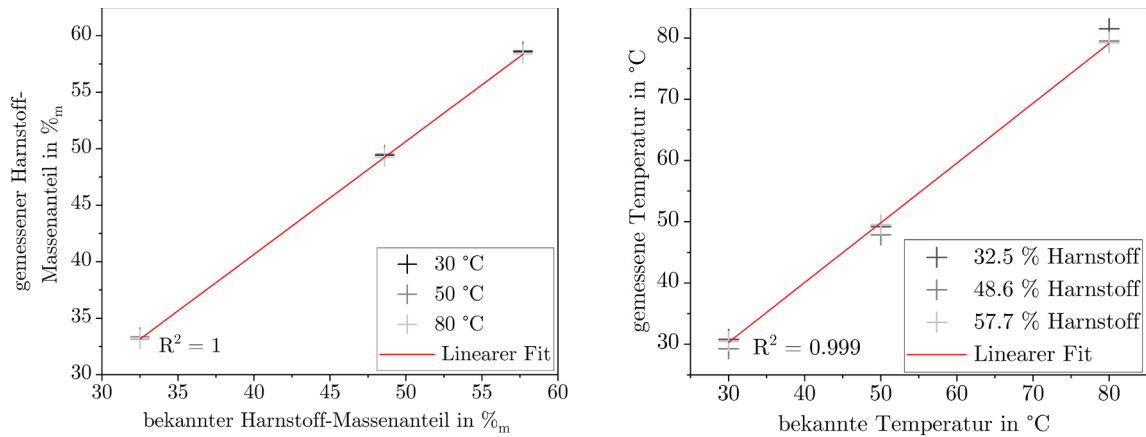


Abbildung 22: Vergleich des gemessenen Harnstoff-Massenanteils und des bekannten Harnstoff-Massenanteils als Funktion der Temperatur bei konstanter Filmstärke (280  $\mu\text{m}$ ) (links) und Vergleich der gemessenen Filmtemperatur mit der bekannten Filmtemperatur als Funktion des Massenanteils von Harnstoff bei konstanter Filmstärke (280  $\mu\text{m}$ ) (rechts) mit linearem Fit der Daten.

Zur Kontrolle von Querempfindlichkeiten wurden die Massenanteile verschiedener HWL bei unterschiedlichen Temperaturen aufgezeichnet und die Temperatur des Films bei verschiedenen Harnstoff-Massenanteilen gemessen. Beim Vergleich der gemessenen Flüssigkeitsfilmtemperatur mit der bekannten Temperatur kann eine Übereinstimmung mit einem  $R^2$  von 0,999 festgestellt werden. Die maximale Abweichung der Flüssigkeitsfilmtemperatur durch Variation des Harnstoff-Massenanteils beträgt 4,3 %. Auch der Vergleich des gemessenen Massenanteils mit dem bekannten Massenanteil zeigt eine Übereinstimmung mit einem  $R^2$  von 1. Die maximale Abweichung des gemessenen Harnstoff-Massenanteils bei Variation der Flüssigkeitstemperatur beträgt 2,6 %. Somit kann gezeigt werden, dass alle drei Parameter von HWL-Filmen mit dem 3P-FMLAS-Ansatz simultan gemessen werden können. Die maximalen Abweichungen zwischen dem gemessenen Wert und dem bekannten Wert für alle wiederholten Messungen unter Variation der anderen Parameter sind in Tabelle 2 nochmals zusammengefasst.

Tabelle 4: Übersicht über die quantifizierten Fehler, aufgeschlüsselt nach den drei Filmparametern, jeweils in Abhängigkeit von Temperatur und Massenanteil

	$R^2$	max. Abweichung
$\delta(T)$	0.999	2,7 %
$\delta(c)$	0.999	3,5 %
$c(T)$	1.0	2,6 %
$T(c)$	0.999	4,3 %

### 4.3 Messung eines verdampfenden HWL-Films

Bei den im vorherigen Kapitel vorgestellten Messungen befanden sich die Filme zwischen einem flachen Goldspiegel und einem Fenster, und es wurde jeweils nur ein Parameter pro Zeit geändert. In realen SCR-Systemen bilden sich jedoch freie Filme auf rauen Metalloberflächen und alle drei Filmparameter ändern sich zeitgleich und in gegenseitiger Abhängigkeit. Um die grundsätzliche Eignung des Sensorsystems zur Untersuchung eines solchen Szenarios zu demonstrieren, wurde ein weiteres Experiment mit dem in Abbildung 23 dargestellten Aufbau durchgeführt. Eine metallische Oberfläche wurde mit Hilfe einer Pipette mit einer Harnstoff-Wasser-Lösung benetzt. Ein 300  $\mu\text{m}$  hoher, Abstandshalter mit einem Innendurchmesser von 20,4 mm wurde auf der Oberfläche befestigt und bis zum Rand mit HWL (32,5 %<sub>m</sub>) gefüllt. Dabei wurde durch sukzessives Abtragen der flüssigen HWL darauf geachtet, dass eine plane, nicht konvexe Oberfläche vorliegt.

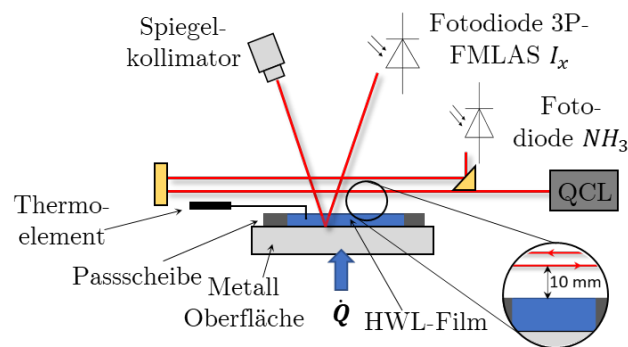


Abbildung 23: Schematische Darstellung des 3P-FMLAS-Filmsensors zur Messung des verdampfenden Harnstoff-Wasser-Films auf einer rauen Metalloberfläche.

Zu Beginn des Versuchs betrug die Temperatur des Films 30 °C. Die Metalloberfläche wurde mit Heizpatronen auf einen vorher festgelegten Zielwert erwärmt. Um eine Referenz zu erhalten, wurde die Temperatur in den flüssigen Phasen zusätzlich mit einem Thermoelement überwacht, dessen Spitze in die Flüssigkeit eingetaucht war, aber die Metalloberfläche nicht berührte. Der Messpunkt (1 mm<sup>2</sup>) des Lasers befand sich in der Mitte des Films, das Thermoelement ist 5 mm außermittig positioniert. Im Gegensatz zur verschlossenen Kalibrierzelle ermöglicht dieser Versuchsaufbau den Massentransport zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase. Während des Messzeitraums wurde der Film kontinuierlich erhitzt, bis er vollständig ausgetrocknet war und nur noch feste Ablagerungen vorhanden waren.

Wenn Harnstoff aus dem flüssigen Film verdampft, entsteht unweigerlich Ammoniak, da gasförmiger Harnstoff bei hohen Temperaturen instabil ist [44]. Um zusätzlich die Gasphase oberhalb des Films mittels tunable diode laser absorption spectroscopy (tdlas) in Bezug auf Ammoniak zu untersuchen, wurde in diesem Aufbau ein weiterer Laser eingesetzt. Dabei handelt es sich um einen Quantenkaskadenlaser (*nanoplus GmbH*) bei 8912 nm, der geringe Mengen Ammoniak nachweisen kann. Die Empfindlichkeit der Messung wird zusätzlich durch die Verdoppelung der Weglänge mit Hilfe eines Retroreflektors erhöht, sodass bereits Konzentration von 10 ppm nachgewiesen werden können.

Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse dieser Messung. In rot ist der Massenanteil von Harnstoff des HWL-Films dargestellt. Wie erwartet nimmt der Anteil mit steigender Temperatur kontinuierlich zu, da aufgrund des höheren Dampfdrucks überwiegend Wasser verdampft. Die Löslichkeit von Harnstoff in Wasser ist eine Funktion der Temperatur. Während bei 20 °C nur 52 % Harnstoff in Wasser löslich sind, liegt die Löslichkeitsgrenze bei 100 °C bei 88 % [33]. Die senkrechte gestrichelte Linie gibt den Zeitpunkt an, bei dem der Harnstoff schlagartig kristallisiert. Damit verliert die für die Auswertung der 3P-FMLAS-Daten verwendete Kalibrierung ihre Gültigkeit und die Daten sind nicht mehr dargestellt. Die Unsicherheit der Messung des Massenanteils ist in Rot angegeben, basierend auf den Werten aus Tabelle 4.

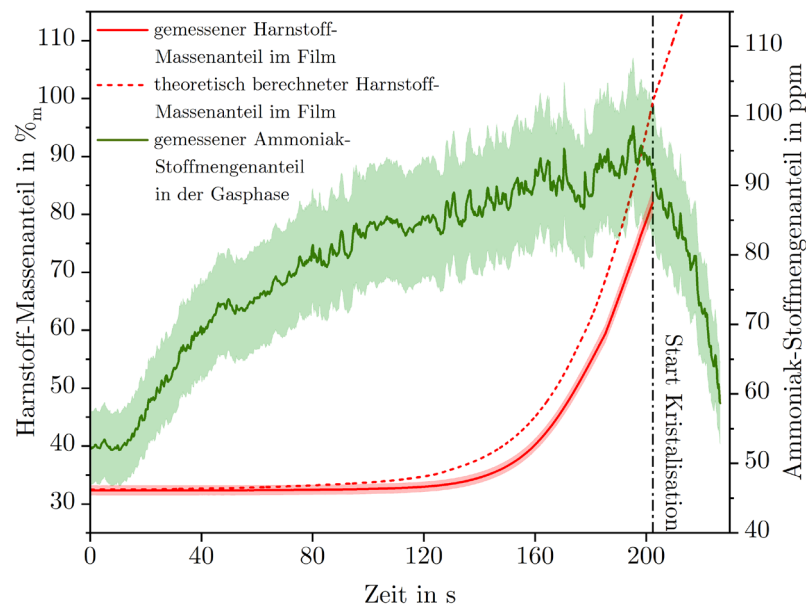


Abbildung 24: Ergebnis der Messung des Massenanteils des gelösten Harnstoffs, des Ammoniak-Stoffmengenanteils in der Gasphase in ppm und der Vergleich mit dem Massenanteil des gelösten Harnstoffs, wenn nur Wasser verdampfen würde.

Um die zeitliche Entwicklung der Harnstoff-Stoffmenge besser einordnen zu können, ist die rote, gestrichelte Kurve eingezeichnet. Sie zeigt die Entwicklung des Harnstoff-Massenanteils, die eintritt, wenn nur Wasser aus der HWL verdampfen würde. Die meisten Verdunstungsmodelle gehen davon aus, dass bei Temperaturen unter 150 °C keine nennenswerte Harnstoffverdunstung oder -zersetzung zu erwarten ist [64, 65]. Da der hier beobachtete Film bereits unter 100 °C kristallisiert, kann davon ausgegangen werden, dass die Hypothese, dass nur Wasser verdampft, hier zunächst angewendet werden kann. Zur



---

Berechnung des Massenanteils von Harnstoff wurde der bekannte, absolute Anfangswert konstant gehalten und prozentual auf das abnehmende Volumen der gesamten HWL bezogen. Das Volumen ist zu jedem Zeitpunkt bekannt, da der Film nicht aufreißt, der Durchmesser aufgrund des kalibrierten Abstandshalters konstant ist und die Filmhöhe gemessen wird. Der Vergleich der beiden roten Kurven zeigt, dass der mit 3P-FMLAS gemessene Massenanteil im Film unterschätzt wird. Es gibt zwei Möglichkeiten, warum diese Diskrepanz auftritt: Entweder haben die Messungen einen Genauigkeitsfehler, oder die Annahme des Modells, dass nur Wasser verdunstet, ist falsch. In diesem Fall müsste sich Ammoniak in der Gasphase oberhalb des Films befinden. Um dies zu überprüfen, wurde zusätzlich zur Messung der Zusammensetzung des Films auch der Stoffmengenanteil des Ammoniaks in der Gasphase bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messung sind ebenfalls in Abbildung 24 in Grün dargestellt. Die Auswertung der Gasphasenmessung erfolgte mittels einer gruppeninternen Software (LabView, V4) [66]. Die Unsicherheit der Ammoniakmessung von 10 % wird durch den grünen, transparenten Bereich um die Kurve angezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich bereits zu Beginn des Aufheizvorgangs Ammoniak über dem Film bildet und bis zur Kristallisation der HWL stetig ansteigt. Danach fällt der Ammoniak-Stoffmengenanteil sofort ab. Dies deutet darauf hin, dass nach der Verdampfung keine weitere Zersetzung des festen Harnstoffs stattfindet. Es ist also offensichtlich, dass bereits zu Beginn Harnstoff zersetzt wird, was der Annahme widerspricht, dass zunächst nur Wasser aus dem Film verdampft. Die Differenz zwischen dem gemessenen und dem berechneten Harnstoff-Massenanteil ist also darauf zurückzuführen, dass bei Temperaturen unter 150 °C nicht nur Wasser aus der HWL verdunstet.

Im Folgenden wurde erneut ein HWL-Film auf die metallische Oberfläche aufgetragen, um alle drei Filmparameter simultan während des Verdampfungsprozesses zu messen. Die verwendete Passscheibe weist eine Höhe von 0,28 mm auf und die HWL wurde mit 40 %<sub>m</sub> Harnstoff vorgemischt. Die Starttemperatur war auf 25 °C eingestellt. In Abbildung 25 sind die Ergebnisse dieser Messung dargestellt. Die Filmdicke ist in blau dargestellt und startet ausgehend von der initial eingestellten Höhe von 280 µm. Im Verlauf der Messung und mit steigender Temperatur nimmt die Filmhöhe dann aufgrund der Verdunstung kontinuierlich ab. Analog dazu nimmt der Massenanteil des gelösten Harnstoffs im Film (in rot) zu. Die mit 3P-FMLAS gemessene Temperatur ist in Schwarz dargestellt und im Vergleich zur Temperatur des Thermoelements (TE, schwarz, gestrichelt) aufgetragen.

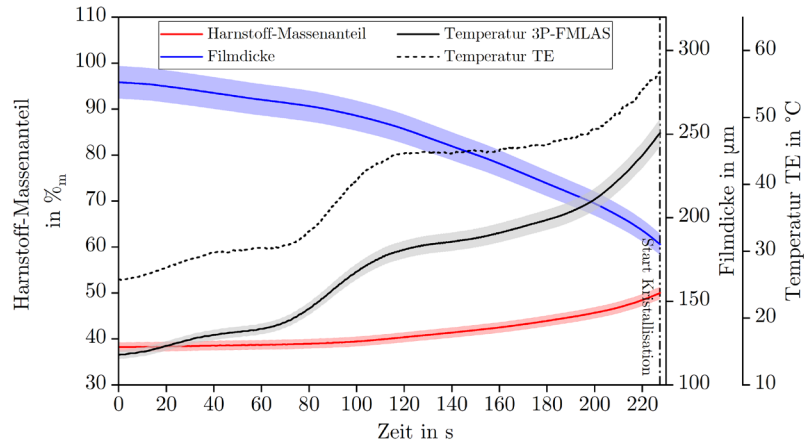


Abbildung 25: Messung eines verdampfenden Harnstoff-Wasser-Films mit 3P-FMLAS. Dargestellt sind der Massenanteil des gelösten Harnstoffs, die Filmdicke und die Temperatur sowie der Vergleich der mit einem Thermoelement gemessenen Temperatur.

Es ist auffällig, dass zwischen den beiden gemessenen Temperaturen ein nahezu konstanter Offset von 11 K vorliegt. Die Abweichung zwischen den beiden Temperaturen kann zum Teil durch die Verschiebung zwischen dem Thermoelement und dem Lasermesspunkt im Film erklärt werden. Die Heizpatronen, die den Körper der Messzelle aufheizen, sind seitlich in das Material eingebettet. Dies kann zu einer inhomogenen Temperaturverteilung in dem Film führen. Den größeren Einfluss hat vermutlich aber die Reflexion an der freien Filmoberfläche: Bei freien Filmen wird ein Teil des Laserstrahls von der Filmoberfläche reflektiert, wenn er in die flüssige Phase eintritt. Diese Reflexion trifft auch auf den Detektor und verfälscht die Absorptionsmessung. Um diesen Einfluss zu untersuchen und zu quantifizieren, wurde die Oberflächenreflexion wie in Abbildung 26 dargestellt gemessen.

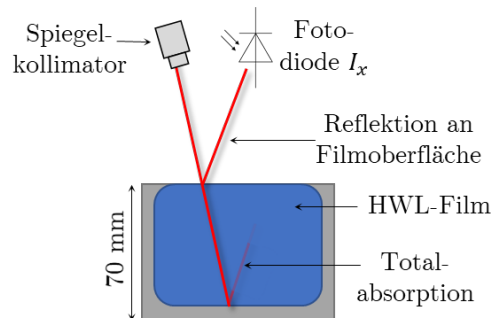


Abbildung 26: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung des Einflusses der Reflexion auf die Filmoberfläche.

Aufgrund der Höhe des Films von 70 mm kommt es im Film zu Totalabsorption und nur der Teil des Strahls, der von der Filmoberfläche reflektiert wird, wird von der Fotodiode erfasst. Die bei diesem Experiment ermittelte Intensität  $I_{x,\lambda}^{OR}$  wurde dann von der Roh-Intensität  $I_{x,\lambda}^{Roh}$  abgezogen:

$$I_{x,\lambda} = I_{x,\lambda}^{Roh} - I_{x,\lambda}^{OR} \quad 4.18$$

mit:  $\lambda = 1064 \text{ nm}, 2079 \text{ nm}, 2221 \text{ nm}, 2351 \text{ nm}$

---

Anschließend folgt die Bildung der Absorbanz und die Berechnung der Filmparameter nach Gleichung 3.13 und 4.17.

Der Abzug der Oberflächenreflexion wurde in der Messung, welche in Abbildung 25 dargestellt ist, bereits durchgeführt. Dass trotzdem ein Offset vorhanden ist, kann dadurch erklärt werden, dass eine relativ kleine Fotodiode mit einem aktiven Bereich von  $1 \text{ mm}^2$  verwendet wurde. Dadurch können bereits leichte Veränderungen in dem Winkel der Rückreflektion dazu führen, dass nur ein Teil des Laserstrahles detektiert wird. Insbesondere bei der Berechnung der Temperatur und des Harnstoff-Massenanteils führt solch eine kleine Veränderung zu großen Abweichungen. Dies liegt daran, dass  $T$  und  $w$  nichtlinear von der Absorption abhängen und durch die Lage im dreidimensionalen Raum bestimmt werden. Dadurch können kleine Abweichungen schon zu großen Winkeländerungen führen, die bei der Transformation in die Kugelkoordinaten (vergleiche Abbildung 17) zu großen Unterschieden in der Berechnung führen. Bei der Filmdickenauswertung hingegen ist der Einfluss, durch die lineare Abhängigkeit der Absorption, deutlich kleiner und im Vergleich zu den in Tabelle 4 aufgeführten Werten vernachlässigbar. Abhilfe könnte die Verwendung einer größeren Fotodiode schaffen, die auch im Hinblick auf eine spätere Anwendung im SCR Kontext die Robustheit des Mess-Systems erhöht.

Um den Einfluss der Oberflächenreflexion auf den gemessenen Harnstoff-Massenanteil zu quantifizieren, wurde anschließend noch eine weitere Messung mit destilliertem Wasser bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch die Verwendung von destilliertem Wasser ist der korrekte Wert von 0 % gelöstem Harnstoff gut bekannt und kann leicht mit dem gemessenen Wert verglichen werden. Da die Bedingungen bei Umgebungstemperatur ebenfalls sehr stationär sind, kann der Einfluss der Oberflächenreflexion in diesem Beispiel gut beobachtet werden. Abbildung 27 zeigt das Ergebnis dieser Messung. Zur besseren Orientierung sind zusätzlich horizontale, gestrichelte Linien bei dem bekannten Wert von 0 % gelöstem Harnstoff und bei 32,5 % eingezeichnet, was der in SCR-Systemen üblicherweise verwendeten Zusammensetzung von HWL entspricht.

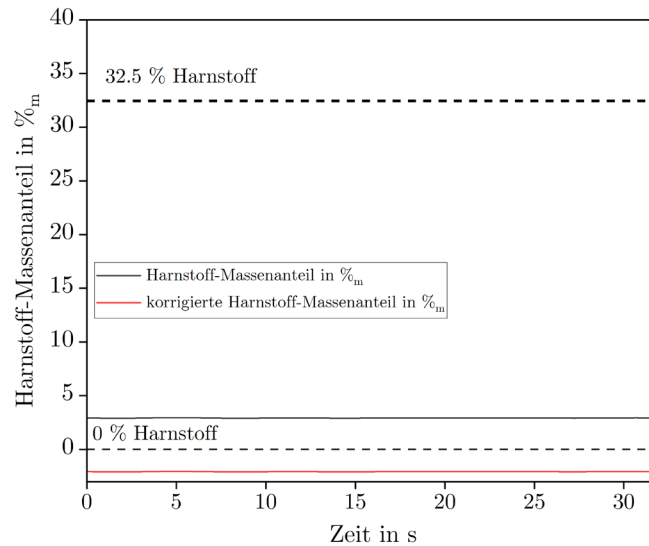


Abbildung 27: Messung des Massenanteils des gelösten Harnstoffs in einem freien Film aus destilliertem Wasser mit und ohne Korrektur der Oberflächenreflexion. Gestrichelte Linien zur besseren Orientierung; bei dem bekannten Wert von 0 % gelöstem Harnstoff und bei 32,5 %, was der in SCR-Systemen üblicherweise verwendeten Zusammensetzung von HWL entspricht.

Der gemessene Massenanteil des gelösten Harnstoffs ohne die Korrektur der Oberflächenreflexion ist in Schwarz dargestellt, die Messung mit der Korrektur in Rot. Der Massenanteil vor der Korrektur wird zunächst überschätzt. Dies widerspricht auf den ersten Blick den Erwartungen, da eine höhere Intensität auf dem Detektor eine geringere Absorption bedeutet und somit eine lineare Interpretation zu einer Unterschätzung des Harnstoff-Massenanteils durch die Oberflächenreflexion führt. Insbesondere die absoluten Werte der Intensitäten der verschiedenen Wellenlängen sind bei der Temperatur- und Massenauswertung aber von geringer Bedeutung. Die Berechnung der Stoffmenge erfolgt durch die gegenseitige Skalierung der drei Wellenlängen zueinander (siehe Abbildung 17). Ein linearer Zusammenhang zwischen detektierter Intensität und Stoffmenge kann daher nicht hergestellt werden. Nach der Korrektur der Oberflächenreflexion weicht der mit 3P-FMLAS gemessene Wert im Durchschnitt um 2,08 % über den gesamten Messzeitraum ab und liegt damit im erwarteten Bereich der maximalen Abweichung von 2,6 %, die im Kapitel 4.2 gezeigt wurde. Mit einer absoluten Abweichung von 2 % ist diese Messtechnik gut geeignet für eine reflektierende Messung der Stoffmenge von gelöstem Harnstoff.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine gleichzeitige Messung von Filmdicke, Filmtemperatur und Filmzusammensetzung eines verdampfenden Harnstoff-Wasser-Films, der eine raue Metalloberfläche benetzt, mit dem hier vorgestellten absorptionsbasierten Messansatz möglich ist. Der zukünftige Einsatz einer größeren Fotodiode wird dabei zusätzlich zu geringeren Fehlern und einer größeren Robustheit führen. Eine Messtechnik, die in der Lage ist, reflektive Messungen von dynamischen HWL-Filmen durchzuführen, ist besonders im Hinblick auf eine zukünftige Anwendung in einem SCR-Kontext wichtig. Darüber hinaus zeigte die gleichzeitige Messung der Gas- und Flüssigphase, dass sich bereits in der Anfangsphase der Filmverdunstung Ammoniak bildet. Dies ist von großer Bedeutung für weitere grundlegende Untersuchungen, die dem Verständnis der Verdunstungsprozesse dienen.

---

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Filme einer Harnstoff-Wasser-Lösung mittels Laserabsorptionsspektroskopie in der Abgasnachbehandlung charakterisiert. Die Charakterisierung gliedert sich dabei in zwei Schritte. Der erste Teil untersucht die Filmbildung durch Eindüsung einer HWL in einem generischen Heißgasprüfstand. Dazu wurde ein auf Absorptionsspektroskopie basierender Filmdickensensor entwickelt, aufgebaut und getestet. Mit diesem Sensor ist es möglich, HWL-Filme berührungslos und zeitlich hochdynamisch zu vermessen. Hier war es besonders wichtig das Augenmerk auf eine robuste Auslegung des Sensors zu richten, um in einer Prüfstands Umgebung mit hohen Temperaturen und begrenztem optischen Zugang messen zu können. Um die neue Messmethode zu validieren, wurde der Laser-basierte Sensor mit einem kommerziell erhältlichen konfokalen Liniensensor (CHRcodile CLS) verglichen. Um nachfolgend mit dem validierten Sensor Filme in einer generischen SCR-Umgebung wohldefiniert untersuchen zu können, war die Entwicklung und der Aufbau eines Prüfstands mit kontrollierbaren und reproduzierbaren Randbedingungen nötig. Die Geometrie des Prüfstands orientiert sich dabei ausgehend von dem verwendeten *AdBlue*-Düsenmodell an einem Windkanal nach Eiffel-Bauart um sicher zu stellen im Messgebiet ein voll entwickeltes, turbulentes Strömungsprofil vorzufinden. Darüber hinaus wurde sichergestellt, variabel einstellbare Temperaturen und Massenströme in einem für SCR-Anwendungen typischen Bereich erreichen zu können. Es wurde darauf geachtet, eine optische Zugänglichkeit zu ermöglichen, die die Anbringung verschiedenster Messtechniken erlaubt, ohne dabei die Strömungsführung zu beeinflussen. Durch eine anschließende Messung mittels Hitzdrahtanemometrie wurde gezeigt, dass im Messgebiet ein voll entwickeltes, turbulentes Strömungsprofil vorliegt. Nachfolgend wurden Messungen von Filmdicken an dem generischen Heißgasprüfstand durchgeführt. Dazu wurden systematisch die Parameter Temperatur, Geschwindigkeit und Eindüsungsmenge variiert. Zusätzlich wurden Filmmessungen bei konstanten Betriebsbedingungen wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Filmbildung in dem generischen Heißgasprüfstand zu zeigen. In allen Messungen zeigte sich dabei, dass die Filmbildung grundsätzlich nicht vermeidbar ist.

Da der im Film gebundene Harnstoff nur mit zeitlicher Verzögerung dem Prozess zur Verfügung gestellt werden kann, hat dies zur Folge, dass die Stickoxidkonversion reduziert und damit die Robustheit und Regelbarkeit von SCR-Systemen gemindert wird. Deshalb sind neben der Filmbildung auch die grundsätzlichen Prozesse der Verdampfung einer HWL von Interesse. Im SCR-Kontext beeinflussen sich die Filmparameter Filmdicke, Filmtemperatur und Massenanteil dabei in gegenseitiger Abhängigkeit, was die Entwicklung einer erweiterten Messmethode erforderlich macht. Diese Weiterentwicklung ist Gegenstand des zweiten Schrittes zur Charakterisierung der Filmbildung im SCR-Kontext. Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Filmdickensensor erweitert werden, um alle drei Filmparameter von dynamischen HWL-Filmen auf technischen Oberflächen simultan zu messen. Durch eine zusätzliche Messung der Gasphase über dem Film konnte zudem gezeigt werden, dass sich bereits in der

---

Anfangsphase der Filmverdunstung Ammoniak bildet. Dies ist von großer Bedeutung für weitere grundlegende Untersuchungen, die dem Verständnis der Verdunstungsprozesse dienen.

Um in Zukunft die Verdunstungsprozesse und Umwandlungsprozesse von HWL-Filmen besser verstehen zu können, wären weitere Untersuchungen anderer Moleküle ( $HNCO$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ) in der Gasphase über dem verdampfenden Film von Interesse. Idealerweise sollte dazu der Versuchsaufbau in einer abgeschlossenen Konfiguration aufgebaut werden, um den Einfluss der Umgebung auf die quantitative Bestimmung der Moleküle zu minimieren. Durch eine Variation der initialen Harnstoffkonzentration und der Verdampfungsrate, sollte eine Datenbank zum Abgleich mit numerischen Modellen aufgebaut werden.

Um die 3P-FMLAS Messung robuster zu gestalten, sollte eine Fotodiode mit einem größeren aktiven Bereich verwendet werden. Dadurch könnte der Fehler durch die Rückreflexion von der Filmoberfläche minimiert werden. Der derart modifizierte Sensor könnte dann an dem generischen SCR-Prüfstand eingesetzt werden, um alle drei Filmparameter während der Filmbildung durch Injektion einer HWL zu beobachten.

---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] “United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) (2015): Paris Agreement. United Nations, New York.”
- [2] P. Forzatti, “Present status and perspectives in de-NO<sub>x</sub> SCR catalysis,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 222, 1-2, pp. 221–236, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00832-8.
- [3] Votsmeier, Martin, et al. "Automobile exhaust control.", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 407-424.: Wiley, 2000.
- [4] *Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2007 über die Typp Genehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge (Text von Bedeutung für den EWR): Document 32007R0715*, 2007. Accessed: Jan. 31 2023. [Online]. Available: <http://data.europa.eu/eli/reg/2007/715/oj>
- [5] W. Brack, B. Heine, F. Birkhold, M. Kruse, and O. Deutschmann, “Formation of Urea-Based Deposits in an Exhaust System: Numerical Predictions and Experimental Observations on a Hot Gas Test Bench,” *Emiss. Control Sci. Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 115–123, 2016, doi: 10.1007/s40825-016-0042-2.
- [6] M. Börnhorst and O. Deutschmann, “Single droplet impingement of urea water solution on a heated substrate,” *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 69, pp. 55–61, 2018, doi: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2017.10.007.
- [7] A. Schmidt *et al.*, “Experimental Investigation of AdBlue Film Formation in a Generic SCR Test Bench and Numerical Analysis Using LES,” *Applied Sciences*, vol. 11, no. 15, p. 6907, 2021, doi: 10.3390/app11156907.
- [8] M. Koebel, M. Elsener, and M. Kleemann, “Urea-SCR: a promising technique to reduce NO<sub>x</sub> emissions from automotive diesel engines,” *Catalysis Today*, vol. 59, 3-4, pp. 335–345, 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00299-6.
- [9] L. Postrioti, G. Brizi, C. Ungaro, M. Mosser, and F. Bianconi, “A methodology to investigate the behaviour of urea-water sprays in high temperature air flow for SCR de-NO<sub>x</sub> applications,” *Fuel*, vol. 150, pp. 548–557, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.02.067.
- [10] S. Grout, J.-B. Blaisot, K. Pajot, and G. Osbat, “Experimental investigation on the injection of an urea–water solution in hot air stream for the SCR application: Evaporation and spray/wall interaction,” *Fuel*, vol. 106, pp. 166–177, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.09.022.
- [11] F. Birkhold, U. Meingast, P. Wassermann, and O. Deutschmann, “Analysis of the Injection of Urea-Water-Solution for Automotive SCR DeNO<sub>x</sub>-Systems: Modeling of Two-Phase Flow and Spray/Wall-Interaction,” in *SAE Technical Paper Series*, 2006.
- [12] Y. Liao, R. Furrer, P. Dimopoulos Eggenschwiler, and K. Boulouchos, “Experimental investigation of the heat transfer characteristics of spray/wall interaction in diesel selective catalytic reduction systems,” *Fuel*, vol. 190, pp. 163–173, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.11.035.
- [13] Y. Liao, P. Dimopoulos Eggenschwiler, D. Rentsch, F. Curto, and K. Boulouchos, “Characterization of the urea-water spray impingement in diesel selective catalytic

- 
- reduction systems,” *Applied Energy*, vol. 205, pp. 964–975, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.08.088.
- [14] C. Mundo, M. Sommerfeld, and C. Tropea, “Droplet-wall collisions: Experimental studies of the deformation and breakup process,” *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 21, no. 2, pp. 151–173, 1995, doi: 10.1016/0301-9322(94)00069-V.
- [15] A. Munnannur, M. Chiruta, and Z. G. Liu, “Thermal and Fluid Dynamic Considerations in Aftertreatment System Design for SCR Solid Deposit Mitigation,” in 2012.
- [16] A. Nishioka *et al.*, “A Study of a New Aftertreatment System (2): Control of Urea Solution Spray for Urea-SCR,” in 2006.
- [17] G. H. Shahariar and O. T. Lim, “A Study on Urea-Water Solution Spray-Wall Impingement Process and Solid Deposit Formation in Urea-SCR de-NO<sub>x</sub> System,” *Energies*, vol. 12, no. 1, p. 125, 2019, doi: 10.3390/en12010125.
- [18] G. M. H. Shahariar and O. T. Lim, “Investigation of urea aqueous solution injection, droplet breakup and urea decomposition of selective catalytic reduction systems,” *J Mech Sci Technol*, vol. 32, no. 7, pp. 3473–3481, 2018, doi: 10.1007/s12206-018-0651-5.
- [19] A. Spiteri *et al.*, “Comparative analysis on the performance of pressure and air-assisted urea injection for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>,” *Fuel*, vol. 161, pp. 269–277, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.08.061.
- [20] A. Spiteri, “Experimental investigation of the injection process in urea-SCR deNO<sub>x</sub> exhaust gas aftertreatment systems,” ETH Zurich, 2016.
- [21] V. O. Strots, S. Santhanam, B. J. Adelman, G. A. Griffin, and E. M. Derybowski, “Deposit Formation in Urea-SCR Systems,” *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, vol. 2, no. 2, pp. 283–289, 2009, doi: 10.4271/2009-01-2780.
- [22] S. Sadashiva Prabhu, N. S. Nayak, N. Kapilan, and V. Hindasageri, “An experimental and numerical study on effects of exhaust gas temperature and flow rate on deposit formation in Urea-Selective Catalytic Reduction (SCR) system of modern automobiles,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 111, pp. 1211–1231, 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.09.134.
- [23] L. Xu *et al.*, “Laboratory and Engine Study of Urea-Related Deposits in Diesel Urea-SCR After-Treatment Systems,” in *SAE Technical Paper Series*, 2007.
- [24] R. Pan, C. Brocksieper, J. B. Jeffries, T. Dreier, and C. Schulz, “Diode laser-based standoff absorption measurement of water film thickness in retro-reflection,” *Appl. Phys. B*, vol. 122, no. 9, 2016, doi: 10.1007/s00340-016-6524-7.
- [25] A. Schmidt *et al.*, “Diode Laser Based Film Thickness Measurement of DEF,” in *Imaging and Applied Optics 2018 (3D, AO, AIO, COSI, DH, IS, LACSEA, LS&C, MATH, pcAOP)*, Orlando, Florida, LM3C.3.
- [26] H. Yang, J. Shi, M. Su, W. Wu, and X. Cai, “Simultaneous measurement of film thickness, temperature, and mass fraction of urea-water-solutions by multi-wavelength laser absorption spectroscopy,” *The Review of scientific instruments*, vol. 88, no. 5, p. 53102, 2017, doi: 10.1063/1.4982254.
- [27] M. Lubnow, T. Dreier, C. Schulz, and T. Endres, “Simultaneous measurement of liquid-film thickness and solute concentration of aqueous solutions of two urea derivatives using NIR absorption,” *Applied optics*, vol. 60, no. 32, pp. 10087–10093, 2021, doi: 10.1364/AO.440465.



- 
- [28] W. Wu *et al.*, “Simultaneous measurement of liquid film thickness and temperature on metal surface,” *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, vol. 257, p. 119804, 2021, doi: 10.1016/j.saa.2021.119804.
- [29] H. Yang *et al.*, “Development of a two-line DLAS sensor for liquid film measurement,” *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, vol. 224, p. 117420, 2020, doi: 10.1016/j.saa.2019.117420.
- [30] H. M. Kittel, I. V. Roisman, and C. Tropea, “Splash of a drop impacting onto a solid substrate wetted by a thin film of another liquid,” *Phys. Rev. Fluids*, vol. 3, no. 7, 2018, doi: 10.1103/PHYSREVFLUIDS.3.073601.
- [31] A. Schmidt *et al.*, “Laser based measurement of water film thickness for the application in exhaust after-treatment processes,” *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 71, pp. 288–294, 2018, doi: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2018.04.013.
- [32] A. Schmidt, S. van der Kley, and S. Wagner, “Optically accessible generic exhaust gas test bench for the investigation of fundamental SCR-relevant processes,” *Applied optics*, vol. 59, no. 23, pp. 6953–6958, 2020, doi: 10.1364/AO.397574.
- [33] S. van der Kley, G. Goet, A. Schmidt, V. Einspieler, and S. Wagner, “Multiparameter Determination of Thin Liquid Urea-Water Films,” *Applied Sciences*, vol. 11, no. 19, p. 8925, 2021, doi: 10.3390/app11198925.
- [34] C. K. Lambert, “Perspective on SCR NO<sub>x</sub> control for diesel vehicles,” *React. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 6, pp. 969–974, 2019, doi: 10.1039/C8RE00284C.
- [35] T. V. Johnson, “Review of Vehicular Emissions Trends,” *SAE Int. J. Engines*, vol. 8, no. 3, pp. 1152–1167, 2015, doi: 10.4271/2015-01-0993.
- [36] M.-F. Hsieh and J. Wang, “Development and experimental studies of a control-oriented SCR model for a two-catalyst urea-SCR system,” *Control Engineering Practice*, vol. 19, no. 4, pp. 409–422, 2011, doi: 10.1016/J.CONENGPRAC.2011.01.004.
- [37] S. Sebelius, T. T. Le, L. J. Pettersson, and H. Lind, “Identification of urea decomposition from an SCR perspective; A combination of experimental work and molecular modeling,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 231, pp. 220–226, 2013, doi: 10.1016/J.CEJ.2013.06.124.
- [38] Y. Miao, L.-D. Chen, Y. He, and T. Kuo, “Study of SCR cold-start by energy method,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 155, 1-2, pp. 260–265, 2009, doi: 10.1016/J.CEJ.2009.07.054.
- [39] Bai, Chengxin, and A. D. Gosman, “Mathematical Modelling of Wall Films Formed by Impinging Sprays,” in *SAE Transactions*, pp. 782–796. Accessed: Feb. 9 2023. [Online]. Available: <http://www.jstor.org/stable/44736317>
- [40] D. Kuhnke, *Spray wall interaction modelling by dimensionless data analysis*. Aachen: Shaker, 2004.
- [41] N. Kettmann, *Aufbereitung von Harnstoff-Wasser-Lösung für die Selektive Katalytische Reduktion: Bildung von Wandfilmen und Folgeprodukten*, 1st ed. Düren: Shaker Verlag, 2020.
- [42] D. Chatzikyriakou, S. P. Walker, G. F. Hewitt, C. Narayanan, and D. Lakehal, “Comparison of measured and modelled droplet–hot wall interactions,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 29, no. 7, pp. 1398–1405, 2009, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2008.02.012.

- [43] R. ROGÓŻ, P. JAWORSKI, Ł. KAPUSTA, and A. TEODORCZYK, “The influence of the injection frequency on the urea selective catalytic reduction systems performance,” *Combustion Engines*, vol. 170, no. 3, pp. 73–77, 2017, doi: 10.19206/CE-2017-311.
- [44] F. Birkhold, U. Meingast, P. Wassermann, and O. Deutschmann, “Modeling and simulation of the injection of urea-water-solution for automotive SCR DeNO<sub>x</sub>-systems,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 70, 1-4, pp. 119–127, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.12.035.
- [45] M. Koebel *et al.*, “NO<sub>x</sub> Reduction in the Exhaust of Mobile Heavy-Duty Diesel Engines by Urea-SCR,” *Topics in Catalysis*, 30/31, pp. 43–48, 2004, doi: 10.1023/B:TOCA.0000029726.38961.2b.
- [46] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 2*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [47] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press, 2011.
- [48] B. S. K. Lo H. Ghafouri-Shiraz, “Distributed feedback laser diodes: principles and physical modeling,” *Choice Reviews Online*, vol. 34, no. 10, 34-5699-34-5699, 1997, doi: 10.5860/choice.34-5699.
- [49] F. K. Kneubühl and M. W. Sigrist, *Laser*, 6th ed. Stuttgart: Teubner, 2006.
- [50] Christian Mann, “Entwurf und Charakterisierung von Quantenkaskadenlasern,” Dissertation, Freiburg (Breisgau), 2004. Accessed: Feb. 8 2023. [Online]. Available: <http://d-nb.info/972110755>
- [51] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, “Quantum cascade laser,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 264, no. 5158, pp. 553–556, 1994, doi: 10.1126/science.264.5158.553.
- [52] M. C. Drake, T. D. Fansler, A. S. Solomon, and G. A. Szekely, “Piston Fuel Films as a Source of Smoke and Hydrocarbon Emissions from a Wall-Controlled Spark-Ignited Direct-Injection Engine,” in *SAE Technical Paper Series*, 2003.
- [53] J. M. Porter, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson, “Mid-infrared laser-absorption diagnostic for vapor-phase fuel mole fraction and liquid fuel film thickness,” *Appl. Phys. B*, vol. 102, no. 2, pp. 345–355, 2011, doi: 10.1007/s00340-010-3942-9.
- [54] R. S. Dwyer-Joyce, P. Harper, and B. W. Drinkwater, “A Method for the Measurement of Hydrodynamic Oil Films Using Ultrasonic Reflection,” *Tribology Letters*, vol. 17, no. 2, pp. 337–348, 2004, doi: 10.1023/B:TRIL.0000032472.64419.1f.
- [55] T. Reddyhoff, R. Dwyer-Joyce, and P. Harper, “Ultrasonic measurement of film thickness in mechanical seals,” *Sealing Technology*, vol. 2006, no. 7, pp. 7–11, 2006, doi: 10.1016/S1350-4789(06)71260-0.
- [56] G. Grabbert and R. Bonitz, *Verweilzeituntersuchungen als Mittel zur Modellierung des Impuls-, Stoff- und Wärmetransports in welligen Rieselfilmen: Die Modellierung*, 1st ed. Freiberg: Technische Universität Bergakademie Freiberg, 1999.
- [57] A. S. Telles and A. E. Dukler, “Statistical Characteristics of Thin, Vertical, Wavy, Liquid Films,” *Ind. Eng. Chem. Fund.*, vol. 9, no. 3, pp. 412–421, 1970, doi: 10.1021/i160035a018.
- [58] Castrejón-García, R. & Castrejón-Pita, Rafael & Martín, G.D. & Hutchings, I.M., “The shadowgraph imaging technique and its modern application to fluid jets and drops,” in *Revista mexicana de física. 2011*, pp. 266–275.

- 
- [59] R. M. Katona, R. Kelly, and S. Tokuda, Sandia National Lab. (SNL-NM), Albuquerque, NM (United States), Sep. 2020. [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/1820299>
- [60] S. van der Kley, J. Emmert, A. Schmidt, A. Dreizler, and S. Wagner, “Tomographic spectrometer for the temporally-resolved 2D reconstruction of gas phase parameters within a generic SCR test rig,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 38, no. 1, pp. 1703–1710, 2021, doi: 10.1016/j.proci.2020.09.009.
- [61] F. Stritzke, S. van der Kley, A. Feiling, A. Dreizler, and S. Wagner, “Ammonia concentration distribution measurements in the exhaust of a heavy duty diesel engine based on limited data absorption tomography,” *Optics express*, vol. 25, no. 7, pp. 8180–8191, 2017, doi: 10.1364/OE.25.008180.
- [62] A. N. Bashkatov and E. A. Genina, “Water refractive index in dependence on temperature and wavelength: a simple approximation,” in 2012, pp. 393–395.
- [63] Filmetrics KLA Corporation, *Brechungsindexdatenbank* [Online]. Available: <https://www.filmetrics.de/refractive-index-database> (accessed: Apr. 11 2023).
- [64] M. Stein *et al.*, “A reduced model for the evaporation and decomposition of urea–water solution droplets,” *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 70, pp. 216–225, 2018, doi: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2018.02.005.
- [65] T. J. Wang, S. W. Baek, S. Y. Lee, D. H. Kang, and G. K. Yeo, “Experimental investigation on evaporation of urea-water-solution droplet for SCR applications,” *AIChE J.*, vol. 55, no. 12, pp. 3267–3276, 2009, doi: 10.1002/aic.11939.
- [66] Steven Wagner, “Ortsaufgelöste in situ Bestimmung absoluter CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Profile in laminaren Gegenstromflammen mittels Diodenlaser-und Cavity-Ring-down Spektroskopie,” Ruprecht-Karls-University Heidelberg, Heidelberg, 2011.

---

## Anhang

---

### Veröffentlichung I

Laser based measurement of water film thickness for the application in exhaust aftertreatment processes

# Laser Based Measurement of Water Film Thickness for the Application in Exhaust After-treatment Processes

Anna Schmidt<sup>1</sup>, Benjamin Kühnreich<sup>1</sup>, Hannah Kittel<sup>2</sup>, Cameron Tropea<sup>2</sup>, Ilia V. Roisman<sup>2</sup>, Andreas Dreizler<sup>3</sup>,  
Steven Wagner<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>High Temperature Process Diagnostics, Technische Universität Darmstadt, Germany

<sup>2</sup>Fluid Mechanics and Aerodynamics, Technische Universität Darmstadt, Germany

<sup>3</sup>Reactive Flows and Diagnostics, Technische Universität Darmstadt, Germany

\*corresponding author: [wagner@rsm.tu-darmstadt.de](mailto:wagner@rsm.tu-darmstadt.de) 0049-6151-1628925

**Keywords:** selective catalytic reduction, film thickness, spectroscopy, water

## Acknowledgments:

The German Science Foundation, DFG, supported this work within the Collaborative Research Centre “Transregio SFB/TRR 150”.

## Abstract

In this work, an absorption based laser sensor for the investigation of dynamically changing liquid film thicknesses is developed and validated. For the wavelength selection of the single-ended, fibre-coupled, diode-laser sensor, near-infrared spectra of liquid water are measured at various thicknesses and temperatures. To reduce the influence of the film temperature, the evaluation is supported by a calibration procedure. Unknown film thicknesses of up to 440  $\mu\text{m}$  could then be measured. To adapt the sensor to particular boundary conditions of different systems, the single-ended setup can be changed to a transmissive configuration. The sensor is validated in both configurations against a commercially available chromatic confocal resonance (CHR) sensor. A comparison with respect to the CHR sensor leads to an accuracy of 2.8  $\mu\text{m}$  and a precision of 3.9 % of the new laser based sensor.

## Introduction

The formation and development of thin liquid films over time plays a major role in many industrial processes and in numerous research sectors, for example falling film evaporation and distillation, coating, printing, wetting or cleaning of solid surfaces. In mechanical seals and other lubricated components, the surveillance and measurement of the oil film is crucial for monitoring the aging and the functionality of components [1] [2]. The knowledge of liquid film thickness is also relevant for the investigation of downsizing issues of internal combustion engines, like pool fires [3] [4] [5], arising when gasoline impinges and forms a film on the piston head, where it burns under non-ideal conditions which leads to higher pollutant concentrations. For the numerical simulation of pool fires, the thickness of the gasoline film on the piston is an important input parameter. Similarly essential is the liquid film analysis in the selective catalytic reduction (SCR). SCR catalysis is used to reduce  $\text{NO}_x$  concentration in Diesel exhaust gas. A 32.5 %<sub>mass</sub> urea-water solution (UWS, AdBlue® or DEF) is injected into the exhaust gas, where it reacts to  $\text{NH}_3$  and reduces  $\text{NO}_x$  to  $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . During transient driving conditions, the injected UWS can wet the wall and later carbonize to solid deposits. For a comprehensive understanding of the carbonisation and the reaction between wall, film and exhaust, not only the film thickness, but also the urea concentration in the film and the film temperature have to be determined [6] [7].

Due to the fact that the investigation of film thickness of diverse liquids is that important, multiple techniques have been developed over the past few years [8] [9] [10] [11]. One of these techniques is based on non-invasive robust ultrasonic sensors [1] [2], where the transit time of short acoustic pulses is measured to determine the thickness of the liquid. Also, several optical and laser based techniques have been developed. For example, laser induced fluorescence (LIF) [8] [12] [13] [14], Raman spectroscopy [10], internal reflection [15] or direct absorption spectroscopy [16] [9] have all been used to measure film thickness.

From this diverse selection of techniques currently only laser absorption spectroscopy has the potential to measure concentration, thickness and temperature of the film simultaneously. Here a proof of concept of an approach based on Pan et al. [11] to measure the thickness of free liquid films is presented. We extended the concept of Pan et al. with a calibration and validated this approach with a chromatic line scan sensor (CHR sensor) as an independent measurement technique. The calibration has the decisive advantage that temperature and concentration changes of UWS no longer influence the film thickness measurement. This is especially important, since the exhaust temperature in real SCR systems rises up to 500 °C, resulting in continuous heating of the films and a concentration increase of the urea. To be able to investigate the formation of AdBlue films in harsh environments such as SCR-systems in the future, the concept of direct absorption spectroscopy in combination with a calibration needs to be further developed. In a first step, we present a laser-based sensor that can measure water films without dependence on temperature.

## Instrument design

### Measurement technique

Laser absorption spectroscopy, utilizing a tuneable diode laser is based on the Beer-Lambert Law (Eq. 1.). Here, the attenuation of light is a function of the incident light intensity  $I_0$ , the path length or film thickness  $\delta$ , the temperature-dependent line strength  $S(T)$ , the number density  $n$  and the normalized line shape function  $\phi(v - v_c, T, p)$  at the central frequency  $v_c$ , which is a function of temperature ( $T$ ) and pressure ( $p$ ). To avoid wavelength independent influences and to ensure robustness, a second wavelength is used, yielding the Beer-Lambert Law given in Eq.2. Rearranging Eq.2 allows the thickness of the absorbing media to be calculated (Eq. 3). In general, this requires detailed knowledge of the wavelength ( $v$ ) dependent absorption coefficient and the absorption influencing species concentration. The problem at this point is, that the absorption coefficient varies as soon as the fluid under investigation changes for example due to concentration differences. Thus, measurement in transient systems such as SCR systems is not possible. In order to avoid this problem, the absorption coefficient is replaced by the calibration constants  $a$  and  $b$  (e.g. Figure 7) determined by a previous calibration measurement. Hence a direct relation between measured intensities and liquid film thickness can be established (Eq. 4). The calibration constants describe the straight line equation that connects the individual measuring points of different film thicknesses. "a" refers to the slope of the line and "b" is the offset of the line which refers to the roughness of the surface beneath the film. To minimize the influence of the surface quality, a flat gold mirrors is used as reflective target.

$$I(v) = I_0(v) \cdot \exp[-S(T) \cdot n \cdot \phi(v - v_c, T, p) \cdot \delta] = I_0(v) \cdot \exp[-\alpha(v, T) \cdot \delta] \quad \text{Eq. 1}$$

$$\ln\left(\frac{I(v_1)}{I_0(v_1)}\right) - \ln\left(\frac{I(v_k)}{I_0(v_k)}\right) = \delta(v_1, v_k) [\alpha(v_k, T) - \alpha(v_1, T)] \quad \text{Eq. 2}$$

$$\delta(v_1, v_k) = \frac{\ln\left(\frac{I(v_1)}{I_0(v_1)}\right) - \ln\left(\frac{I(v_k)}{I_0(v_k)}\right)}{[\alpha(v_k, T) - \alpha(v_1, T)]} \quad \text{Eq. 3}$$

$$\delta = a \cdot \ln\left(\frac{I(v_1) \cdot I_0(v_k)}{I_0(v_1) \cdot I(v_k)}\right) + b \quad \text{Eq. 4}$$

Nonetheless, the calibration can be influenced by concentration and temperature changes for a certain wavelength combination ( $v_k, v_1$ ). For this reason, the wavelength combination must be chosen carefully and the independence from temperature and concentration has to be demonstrated. For a proof of concept, the influence of solvents on the absorption can be neglected by measuring film thickness of pure water. Since film formation in SCR processes is associated with changes in urea concentrations, such an investigation is necessary in a subsequent step.

## Cell for wavelength selection and calibration

Prior to its operation under real process conditions, the wavelengths of the lasers must be selected and the sensor has to be calibrated. The wavelength selection is conducted based on FTIR (Fourier transform infrared) spectrometer measurements. The calibration cell design is suitable for measurements in transmission and in single-ended mode and compatible with the FTIR. For the calibration measurements in the single-ended configuration the cell is equipped with a reflective target. The cell shown in Figure 1 consists of a window (3) and a reflective target (5). Between window and target, a metal spacer (4) is placed. The spacer defines the thickness of the liquid layer. For transmission measurements, the reflective target (5) can be replaced with a second window. The thickness of the spacers is manually measured with a micrometre with an accuracy of 1  $\mu\text{m}$ .

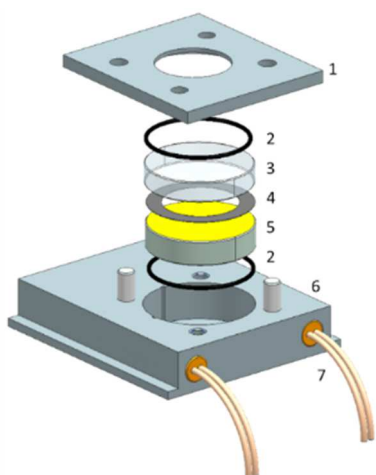


Figure 1: The calibration cell consists of a top (1), which is protected by an O-seal (2), a sapphire window ( $1^\circ$  wedged) (3), a calibrated spacer (4), a reflective target (which can be substituted by an additional window for FTIR measurements) (5). The cell body (6) can be heated with cartridges (7).

## Wavelength selection

The selection of the wavelength for the liquid film thickness sensor is a central part of the measurement technique. For selecting the wavelength, the same cuvette as in the calibration measurements is used and the infra-red transmission spectrum of water is recorded. Figure 2 shows the transmission spectra of pure water taken with an FTIR spectrometer (Bruker Vertex 80v) with liquid film thicknesses ranging from 0.05 mm to 0.44 mm ( $T = 294 \text{ K}$ ). The strongest absorption appears between 1400 nm and 1500 nm, therefore a wavelength of 1441 nm is chosen as one of two wavelengths needed to obtain the highest possible sensitivity. The other wavelength (1654 nm) is chosen to be off-resonant, but still with some dependence on the film thickness. In addition to the thickness correlation, the wavelength combination (1441 nm/1654 nm) is also cross-checked with respect to the temperature sensitivity using FTIR spectra. The expected gas temperature in a real SCR system is about 500  $^\circ\text{C}$ , while liquid temperature of UWS is below 135  $^\circ\text{C}$ . Therefore, a series from 20  $^\circ\text{C}$  to 90  $^\circ\text{C}$  with a thickness of 0.25 mm is recorded. During this measurement the FTIR is not flushed with nitrogen or evacuated because the design of the calibration cell with heater requires an open setup. Thus waterlines appear on the spectra derived from ambient water in the gas phases. This water has no influence on the measurement, since we are investigating relative changes in the spectra which are caused by temperature. Figure 3 shows that the spectrum exhibits a reversal point around 1441 nm, where the transmission is independent of the temperature. The second wavelength at 1654 nm is also independent of temperature changes at an off-resonant position. Thus,  $\text{H}_2\text{O}$  film thicknesses can be measured without knowledge the temperature of the liquid.

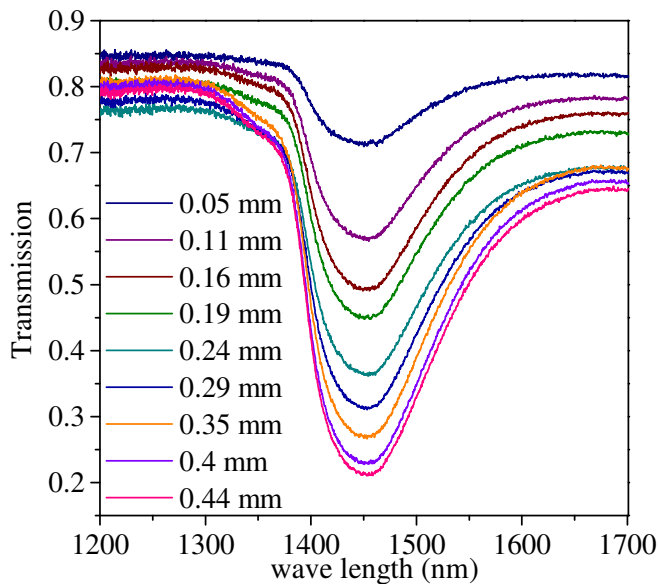


Figure 2: FTIR spectra of liquid H<sub>2</sub>O films with different thicknesses.

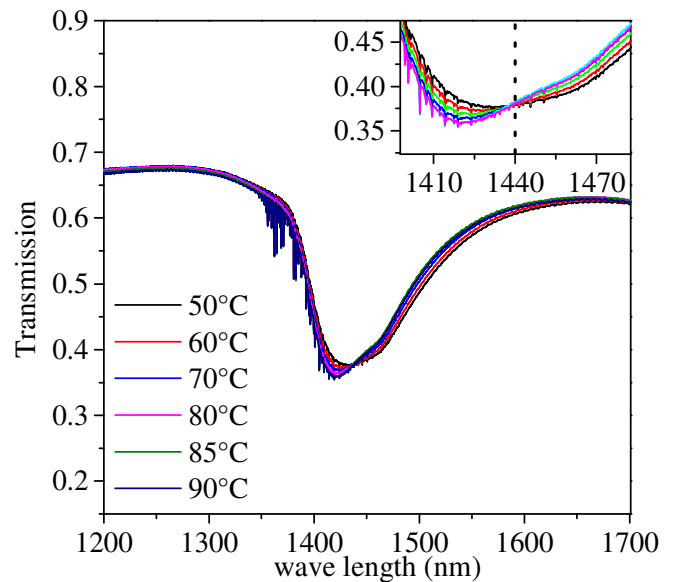


Figure 3: FTIR spectra of liquid H<sub>2</sub>O films at different temperatures.

### 101 **Sensor head**

102 The sensor head concept is a single-ended design, in which transmitting and detecting parts of the spectrometer are integrated into  
 103 a single sensor head. Thus, only a small optical access of some millimetres is required and the conditions of how the film is formed  
 104 or evaporation processes remain almost unaffected. Two DFB diode lasers (NEL) are used in the spectrometer. A principle scheme  
 105 of the sensor is shown in Figure 4 (right). The fibre-coupled lasers are combined in a fibre-coupler and collimated using a fibre-  
 106 coupled GRIN-lens (Graded index). After leaving the GRIN lens, the laser light strikes a beam splitter which focuses 3 % of the  
 107 light onto a first photodiode ( $I_0$ ). The remaining light passes through the beam splitter and is guided onto the film by a deflection  
 108 mirror. The light is then reflected back and focused on the second detector ( $I_x$ ) via mirrors. The spot size of the laser beam at the  
 109 film is approximately 1 mm<sup>2</sup>. Thus, the measured thickness is a spatial average of the area covered by the spot size. To increase the  
 110 robustness of the sensor, an off-axis parabolic mirror is used as a focusing mirror. An aperture prevents further reflections from  
 111 reaching the detector, such as those from windows in the process interface. For the validation measurements, the single-ended  
 112 configuration of the sensors is rearranged to a transmission configuration (Figure 4, left), where the film signal detector ( $I_x$ ) is placed  
 113 below the liquid film. This rearrangement is necessary due to space limitations of the validation test rig. Further, the possibility of  
 114 two different configurations, leads to a higher flexibility in the application of the sensor. For the detection of laser intensities, the  
 115 different wavelengths are time multiplexed to obtain a temporal separation of the two wavelengths. Both lasers are alternatively  
 116 switched on and off with a 1.6 kHz repetition rate. An average of 16 single measurements result in a 100 Hz temporal resolution of  
 117 the sensor. The photodiode signal is amplified using a trans-impedance amplifier and detected with an analog-to-digital converter  
 118 (National Instruments PCI-6289).



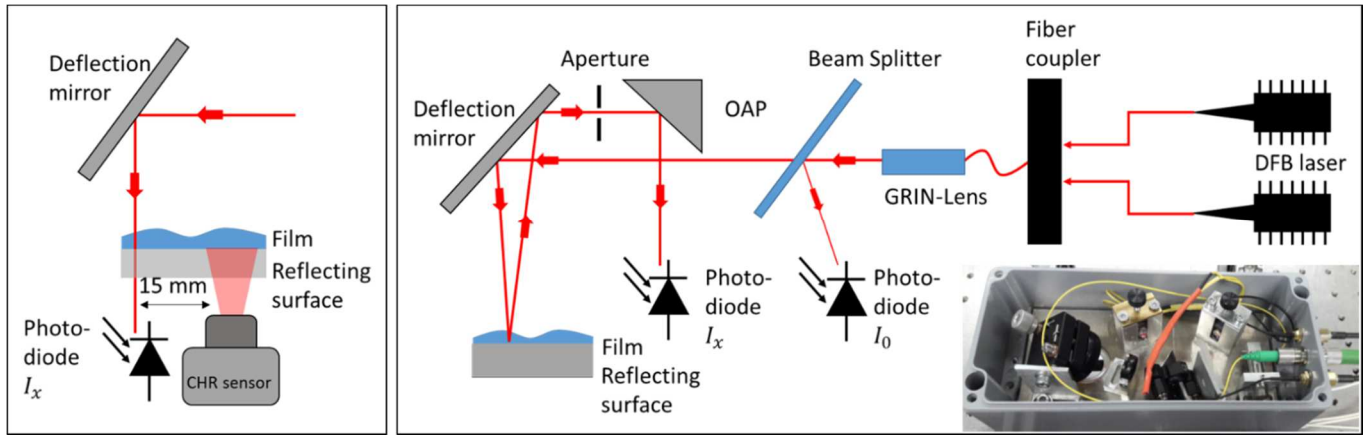


Figure 4: Left: Basic sensor head design for the transmission configuration. The photodiode  $I_x$  is located below the film. Right: Design of the sensor for the single-ended configuration. Light from the lasers is guided through a fibre coupler and a GRIN-lens to the liquid film. A beam splitter reflects 3 % of the light onto the reference detector, while the reflected film signal is focused with an off-axis-parabolic mirror on a second photodiode.

## Error sources and Calibration

### Error sources

The measurement principle is based on detecting absolute signal intensities, which are then referenced to the film thickness using a calibration. To characterise the robustness of the calibration procedure, the influence of the absolute signal intensity and the influence of the surface roughness on the measured intensity ratio  $\ln(I(v_1) \cdot I_0(v_k) / I_0(v_1) \cdot I(v_k))$  are investigated. All pre-calibration tests are performed with the single-ended configuration, which is more susceptible to the different disturbances than the transmission design. To verify how disturbances in a real system affect the measuring accuracy, a deliberate misalignment of the sensor is made, which reduces the intensity of the signal from the laser beam, which is reflected back from the film and focused on the detector to measure  $I_x$ . Such signal reductions are, for example, caused by thermal distortion or by poorly reflective materials. The signal intensity dependence is tested with a constant film thickness probe of 0.2 mm. Figure 5 shows the effects of different intensity bursts. “Signal Intensity” describes the amplitude of the mean over both wavelengths which is detected by the photo diode  $I_x$ . The horizontal line marks the initial state of the signal, before deliberately misaligning the sensor head. A maximum intensity drop of 57 % causes only a deviation of 7.7 % of the measured film thickness. Assuming typical intensity fluctuations in real applications of up to 10 %, the sensor is rather robust. This measurement also allows to quantify the contribution of the intensity fluctuations to the total sensor uncertainty.

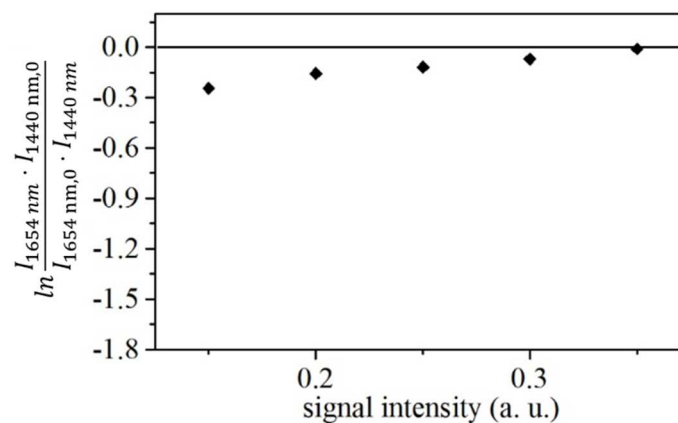


Figure 5: Results of the signal variation due to the misalignment of the sensor head. The horizontal line marks the initial state of the signal, “signal intensity” describes the amplitude of the mean over both wavelengths. The deviations induced during the measurement of the raw signal are at maximum 7.7%.

To ensure, that the beam is focused on the centre of the detector during the measurement after traversing the film, an adjustment is done with a laser in the visible range. Due to this adjustment before the measurement, the sensor can also be mounted at different heights above the system, which leads to a higher flexibility.

Furthermore, there is the possibility that laser light, which is reflected at the film surface, reaches the detector and thus falsifies the measurement. To avoid this, an aperture is combined with an OAP, to ensure that a large part of unwanted reflections is blocked (Figure 6). The peculiarity of the off-axis-parabolic mirror is, that only light that hits the OAP at a certain angle is focused on the photodiode. As a result, it acts in addition to the aperture as a shield against reflections from the film surface. If unwanted reflections reach the detector despite these precautions, the influence of this background is very small. The refractive index of the two wavelengths differs by only 0.34 %. Due to the quotient formation, this offset is thus minimized. Together with the design measures for covering, the influence is therefore low in comparison to the uncertainty and can thus be neglected.

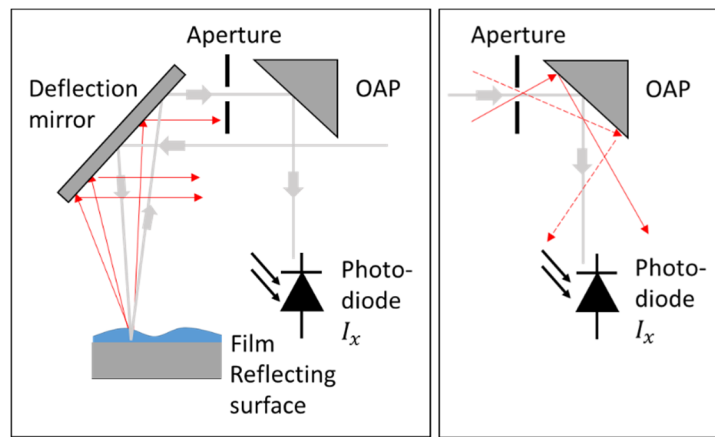


Figure 6: Beam path of required reflections (grey) and unwanted reflections (red) and their shielding by OAP and aperture.

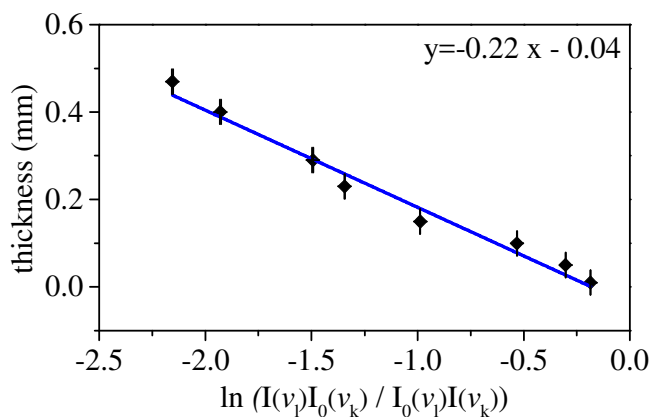
The influence of the surface quality of the reflecting wall is investigated using different reflective targets with a surface roughness between 1  $\mu\text{m}$  (flat gold mirror) and 50  $\mu\text{m}$  (scratched aluminium). The roughness of the surface beneath the film changes the quality of the back reflection. Thus, a rough surface can yield different film thicknesses in the laser probed area with variations in the order of the surface roughness. Large differences in the surface roughness leads to real variations in the film thickness, which are hard to distinguish from optical and electrical signal variations. Thus, flat gold mirrors are used as reflective targets to minimize the influence of the surface quality. In real applications, however, rougher surfaces are expected. The specific reflection properties of different materials lead to an intensity referencing of the reflective wall. To take the specific reflection properties into account, the offset of the line "b" is redetermined, containing now the information about the rougher surface in the conversion of the film thickness. This term is derived from signal intensity ratios measured for a dry reflective wall (Eq. 6).

$$\delta = a \cdot \ln \frac{I(v_l) \cdot I_0(v_k)}{I_0(v_l) \cdot I(v_k)} + b \quad \text{Eq. 5}$$

$$b = \left( \ln \frac{I(v_l) \cdot I_0(v_k)}{I_0(v_l) \cdot I(v_k)} \right)_{t=0} \quad \text{Eq. 6}$$

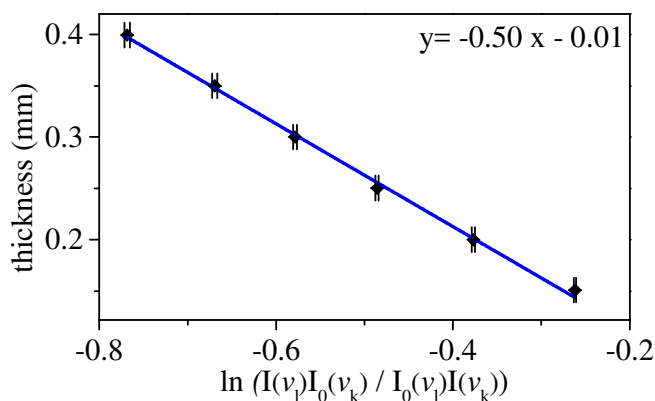
168 **Calibration**

169 The sensor characteristic is calibrated by measuring  $\ln(I(v_1) \cdot I_0(v_k) / I_0(v_1) \cdot I(v_k))$ .



170  
171 Figure 7: Calibration measurement for the single-ended setup and linear fit to the data.

172  
173 The validation measurements in comparison to a chromatic confocal resonance probe are performed with the laser sensor in the  
174 transmission configuration, where the laser light traverses the film and is focused on a detector beneath the film. Thus, the  
175 transmission setup requires its own calibration. For this purpose, within the calibration cell the reflective target is replaced by a  
176 second sapphire window. Figure 8 shows the result of the calibration in the transmission configuration. Comparing the single-ended  
177 and the transmission calibration, the single-ended slope equals 2.06 times the transmission slope. With an expected value of 2, the  
178 deviation of 3 % is within acceptable error margins.



179  
180 Figure 8: Calibration measurement for the transmission setup and linear fit to the data.

181  
182 **Validation**

183 To demonstrate the validity of the measurement method and the calibration, the sensor is compared to an absolute film thickness  
184 sensor which utilizes a different measurement technique. The reference sensor is based on the chromatic confocal resonance (CHR)  
185 principle (Precitec CHRocodile CLS).

186 **CHR Sensor**

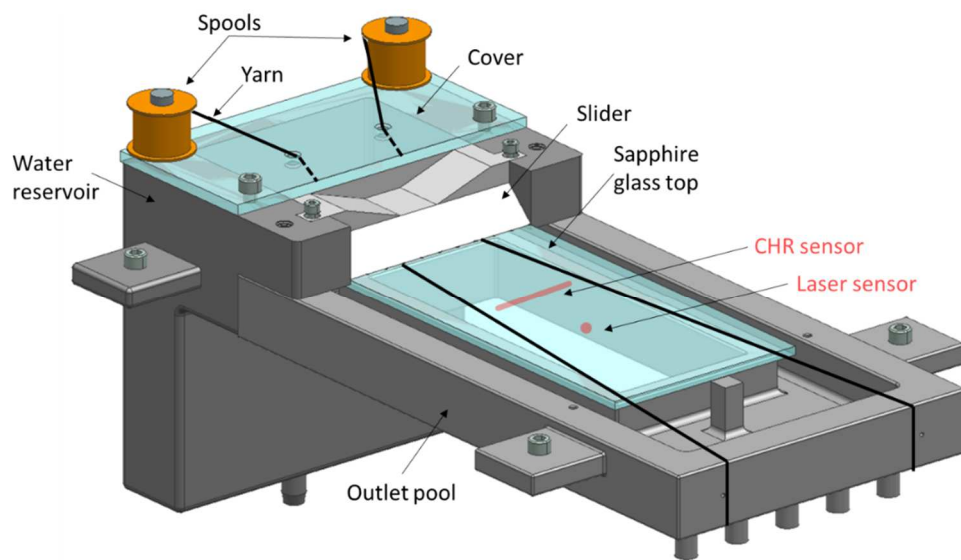
187 The CHR sensor emits white light from an internal LED, which is guided through a multimode fibre with strong chromatic  
188 aberration. As a result, different wavelengths are focussed at varying distances from the focusing lens of the sensor. For film  
189 thickness measurements, the substrate has to be transparent and the refractive index of the desired substrate and the liquid have to  
190 be known. When the white light beam illuminates a substrate or the surface of a liquid film, a certain wavelength is reflected,

191 depending primarily on the distance to the sensor's lens. The sensor resolves the spectrum of the reflected light and determines the  
192 thickness of the film from the spectral spacing of the dominating wavelengths and the speed of light in the liquid film. The measuring  
193 range is determined by the lens (CHR 1) and ranges from 75  $\mu\text{m}$  to 1.35 mm, with a temporal resolution of the data acquisition of  
194 200 Hz. In the validation experiments, the lens limits the axial resolution to 80 nm with an accuracy of 300 nm [17]. The CHR-  
195 Sensor is not suitable for harsh environments such as SCR processes, since a measurement of a film thickness less than 500  $\mu\text{m}$   
196 requires a positioning of the CHR sensor a few mm above the film. Therefore, a comparison to results of the new laser-based sensor  
197 must be performed in well-defined and controlled conditions using a generic test-rig for liquid film generation.

## 198 **Experimental setup**

199 The film generator is optimized to provide ideal conditions for the CHR sensor. The substrate is fabricated from sapphire glass to  
200 insure a sufficient difference in refraction index between the liquid and the substrate. A water film is generated by using a custom  
201 made film generating unit. The liquid is transported by a pump from a larger reservoir to the container in the rear part of the film  
202 generating unit (Figure 9). There, liquid is collected until the container is filled. Driven by gravity, the liquid flows over an edge  
203 onto the sapphire substrate. The liquid is guided between two yarn threads to generate a uniform film. To generate different film  
204 thicknesses, the liquid mass flow can be varied, and the entire measurement can be tilted by a defined angle. To ensure a constant  
205 film thickness, a control software regulates the pump. The set point of the regulation software is the film thickness monitored by  
206 the CHR sensor during the experiments. [18] The film thickness can be set to any value between 100  $\mu\text{m}$  and 450  $\mu\text{m}$ . The standard  
207 deviation of the film thickness is less than 3 %. The angle of inclination is set to 10°.

208 The CHR sensor is placed orthogonally below the transparent substrate of the film generating unit and points upwards, such that the  
209 light of the sensor first passes the substrate and subsequently the liquid film. The film thickness is measured simultaneously at  
210 192 points along a line of 1.91 mm and at a frequency of 200 Hz.



211  
212 Figure 9: Generic film generating unit for liquid water films, showing measurement points of both sensors. Dependent on the configuration, the  
213 probe volume of the laser-based sensor is displaced 15 or 50 mm downstream the CHR sensor.

214  
215 For the validation measurements, the newly developed sensor is applied to the characterisation of the film on the generating unit in  
216 both, the single-ended and the transmitting configurations. The sapphire substrate is transparent for the infrared light of the sensor.  
217 Therefore, in the single-ended configuration of the sensor, a gold mirror is placed directly underneath the substrate next to the CHR-  
218 sensor as a reflective target. This setup had the advantage of measuring with the sensor in the desired configuration, but also the  
219 drawback to necessarily measure 50 mm downstream of the CHR sensor due to the limited space within the setup. Using the

transmitting configuration of the sensor, the displacement from the CHR sensor is reduced to 25 mm. The different measuring points yield different film conditions, which must be considered when evaluating the measurement results. The diverging yarns result in a thinner film downstream because the surface, to which the water film extends, increases with a constant mass flow. In addition, the ripple of the film increases with a greater distance from the water inlet, causing the measurement to be disturbed.

## Results and Discussion

For the first set of experiments the film thickness is set to selected constant values. The film thicknesses measured by the laser sensor are compared to the CHR sensor in Figure 10. The deviation of the slope from the ideal one-on-one relation is 3 % which is consistent with the deviation of the coefficient of determination  $R^2 = 0.97$  of the calibration. Error bars are one standard deviation from 20 independent laser measurements for each film thickness. At a film thickness of 200  $\mu\text{m}$  the standard deviation is about 2  $\mu\text{m}$  corresponding to 1 % of the measured value and well within the uncertainties of the calibration. At an elevated film thickness of 440  $\mu\text{m}$  the standard deviation is approximately 44  $\mu\text{m}$ .

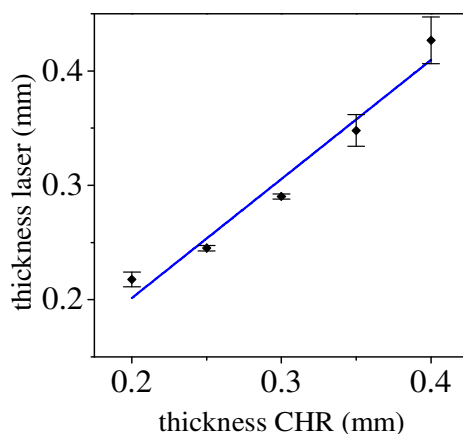
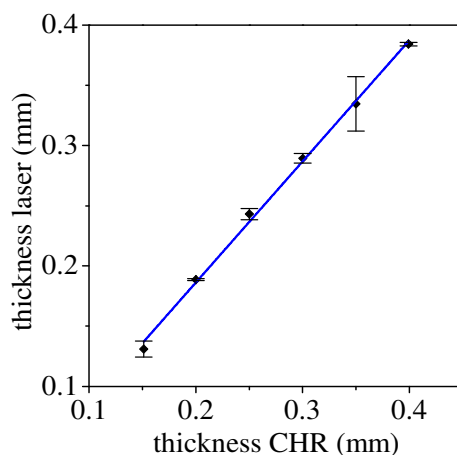


Figure 10: Comparison of the film thickness measurement CHR-reference sensor and laser sensor in the single-ended setup and linear fit to the data.

The apparent uncertainties up to a film thickness of 0.3 mm can be explained by the precision of the laser sensor. For films thicker than 0.3 mm, ripples on the film's surface influence the measurements and lead to larger uncertainties. This effect increases with larger distances from the water inlet and with larger film thicknesses. The geometry of the CHR sensor prevents the reflective target from being placed closer than 50 mm such that increasingly stronger ripples influence the probe volume of the laser-based sensor. Despite the decreasing apparent precision due to the surface ripples of the film, the deviation of the two measurement techniques is in average 3 %, which shows the comparability of both measurement techniques.

In order to reduce the axial distance between the CHR sensor and the probed location of the laser sensor, the transmission configuration of the sensors is used. The photodiode housing ( $\varnothing 5$  mm) has smaller dimensions than the reflecting mirror ( $\varnothing 25$  mm). Consequently, the distance between the two measuring points is reduced to 25 mm. With this setup, the experiment of the constant film thickness measurement is repeated (Figure 11). For this measurement, the laser sensor underestimates the layer thickness compared to the layer thickness determined by the CHR by about 14  $\mu\text{m}$ . The standard deviation of 20 independent measurements is 6.7  $\mu\text{m}$ . The precision of the transmission setup with a maximum deviation of 22  $\mu\text{m}$  is 50 % smaller than the single-ended assembly, which scales with the absorption path of the light through the liquid. Figure 11 includes a linear fit to the experimental data. The slope deduced from the linear fit is 1.006 and deviates by only 0.6 % from the value measured with the CHR sensor. In comparison, the single-ended configuration has a considerably larger uncertainty with a deviation of 3.9 %. This is presumably a consequence of the dual path through the liquid, which increases the influence of the differences in the distance of the measurement

251 point from the CHR sensor. In both configurations, the comparison with the CHR measurements confirm the validation for both  
252 setups within the ranges of measurement uncertainties. Thus, depending on the boundary conditions, the sensor can be configured  
253 in transmission or single-ended mode, without losses in precision or accuracy.



254  
255 Figure 11: Comparison between film thickness measurement using the CHR-reference sensor and the laser sensor in transmission mode with a  
256 linear fit added to the data.

257  
258 To examine whether a continuous change in the film thickness can be accurately captured by the laser sensor, a temporally  
259 decreasing film thickness is investigated. The thickness is detected simultaneously with the CHR sensor and the laser sensor in the  
260 transmission configuration. The experiment starts with a film thickness of 0.40 mm, which then decreases continuously to 0.15 mm  
261 within 25 seconds by reducing the flow rate. Figure 12 shows the results of this measurement. The data of the laser sensor follows  
262 the measurements of the CHR sensor, with an underestimation of the film thickness as it decreases. This is a consequence of the  
263 probed volume located further downstream. Thus, the sensor observes an effect of thinning of the film downstream of the CHR  
264 sensor and not an inaccuracy of the laser sensor. Furthermore, the laser sensor successfully follows variations arising from the  
265 regulation of the pump (Figure 12 at 30 s).

266 Adjusting smaller values than 0.15 mm results in film breakup and rivulet formation and leads to termination of the CHR sensor  
267 signals, which is seen at the 44 s time stamp in Figure 12. Consequently, the pump also stops operation and the film disappears.  
268 This process is monitored by the laser sensor showing a decrease of the film thickness approaching zero approximately 1 s after the  
269 data acquisition of the CHR sensor stops.

270 The temporal resolution of the laser sensor is 100 Hz, which is sufficient for resolving temporal variations in the film thickness,  
271 such as the breaking up of the film at 44 seconds (Figure 12). The deviation of the laser sensor reading from the CHR sensor results  
272 averaged over the complete waveform shown in Fig. 12 is 8.7  $\mu\text{m}$ , with a precision of 2.8  $\mu\text{m}$ . As already mentioned, the ripple of  
273 the film increases with distance from the water inlet, which leads to the fact that the volume probed by the laser sensor is significantly  
274 more unstable compared to the CHR measuring point. Since these ripples have a frequency of approximately 15 Hz, and the temporal  
275 resolution of the laser sensor is 100 Hz, the signal fluctuations caused by a wavy film are constant within one laser scan. The  
276 smoother curve of the CHR sensor is a consequence of the measuring point closer to the water inlet (less ripples), the average over  
277 all pixels along the CHR line (area average) as well as the average in time of 200 consecutive measurements (resulting in an effective  
278 1 Hz sampling rate). In order to better ensure the comparability of both sensors, the data of the laser sensor is averaged, resulting in  
279 an effective time resolution of 1 Hz. Although the ripple of the film affects the laser measurement, it is shown by the validation  
280 experiment that the laser sensor is capable of measuring dynamic film thicknesses in a range of 0.40 mm to 0.15 mm with good  
281 accuracy.

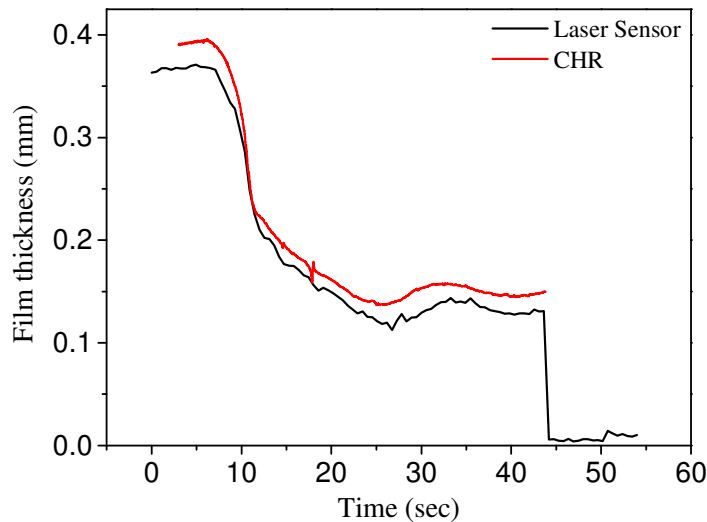


Figure 12: Time series of a continuous decreasing of the film thickness.

## Conclusions

A sensor for the laser-based determination of film thickness was developed, calibrated and validated. Depending on the requirements, the sensor can be used in two configurations, which leads to a higher flexibility in its applications. The first setup was based on the single-ended design, where transmitting and detecting parts of the spectrometer are included in one single sensor head. The laser beam was guided from the sensor head onto the film, where it was reflected from the wall under the film and detected in the sensor head. In a second configuration, the sensor was rearranged to a transmission setup, where the film signal detector was placed below the liquid film. The measurement principle of both configurations combines direct laser absorption spectroscopy with a calibration such that material specific properties are included in the calibration and do not affect the results. A specific line selection for water ensures, that the film thickness measurement is not influenced by temperature fluctuations. In addition, the choice of the aperture and the OAP in combination with the ratio of two wavelengths guarantee, that the beam which was partially reflected from the film surface do not disturb the measurement. Background emissions are covered by the calibration, where the calibration constant “b” contains information about background emission. Also, the distance between the sensor and the film is variable. We demonstrated the calibration for both sensor configurations (single-ended and transmitting mode) with a maximum uncertainty of 4 %. In addition, the influence of the surface quality of the reflecting wall has been considered by adding an additional offset term  $b_2$  to the equation used to determine film thickness.

For validation, the laser sensor’s data of both configurations were compared to a CHR sensor in a range from 150  $\mu\text{m}$  to 440  $\mu\text{m}$ . We showed a validation for stationary films as well as transient films, where the thickness varied over time. The laser sensor reading deviates at maximum 3.9 % from the data recorded by the CHR-sensor. In addition, the sensor has a high precision of 2.8  $\mu\text{m}$ .

In summary, we present a new approach that combines the principles of absorption spectroscopy with a calibration, exhibiting the decisive advantage of temperature insensitivity. Through this approach it is possible to measure in transient systems in which the temperature varies. We validate our approach in two configurations against a commercially available CHR Sensor. In future applications, the measured fluids can be extended to Diesel exhaust gases, fuels and oil.

- [1] R. Dwyer-Joyce, Harper, P. and Drinkwater B.W., A Method for the Measurement of Hydrodynamic Oil Films Using 263 Ultrasonic Reflection, *Tribology Letters*, 2004.
- [2] T. Reddyhoff, R. Dwyer-Joyce und P. Harper, Ultrasonic measurement of film thickness in mechanical seals, *Sealing Technology*, 2006.
- [3] M. Drake, Fansler, T.D., Solomon, A.S. and Szekely, G.A., Piston Fuel Films as a Source of Smoke and Hydrocarbon 265 Emissions from a Wall-Controlled Spark-Ignited Direct-Injection Engine., 2003.
- [4] H. Foucart, Habchi, C., Le Coz, J.F. and Baritaud, T, Development of a Three Dimensional Model of Wall Fuel Liquid Film for Internal Combustion Engines, 1998.
- [5] J. Porter, Jeffries J.B. and Hanson, R.K., Mid-infrared laser-absorption diagnostic for vapor-phase fuel mole fraction and liquid fuel film thickness, *Applied Physics B*, 2010.
- [6] S. Grout, Blaisot, J.-B., Pajot, K. and Osbat, G., Experimental investigation on the injection of an urea–water solution in hot air stream for the SCR application. Evaporation and spray/wall interaction, *Fuel*, 2013.
- [7] H. Dong, S. Shuai and J. Wang, Effect of Urea Thermal Decomposition on Diesel NO<sub>x</sub>-SCR Aftertreatment Systems, 2008.
- [8] M. Alonso, P. Kay, P. Bowen, S. Sapsford and S. Sapsford, A laser induced fluorescence technique for quantifying transient liquid fuel films utilising total internal reflection, *Exp Fluids*, 2010.
- [9] H. Yang, Greszik, D., Dreier, T. and Schulz, C., Simultaneous measurement of liquid water film thickness and vapor temperature using near-infrared tunable diode laser spectroscopy., *Appl. Phys*, 2010.
- [10] D. Greszik, H. Yang, T. Dreier and C. Schulz, Measurement of water film thickness by laser-induced fluorescence and 280 Raman imaging, *Appl. Phys. B*, 2011.
- [11] R. Pan, Daun, K.J., Dreier, T. and Schulz, C, Uncertainty quantification and design-of-experiment in absorption-based aqueous film parameter measurements using Bayesian inference., *Applied optics*, 2017.
- [12] D. Schubring, Shedd, T.A., and Hurlburt, E.T., Planar laser-induced fluorescence (PLIF) measurements of liquid film thickness in annular flow. Part II. Analysis and comparison to models., *International Journal of Multiphase Flow*, 2010.
- [13] F. Schulz, Samenfink, W., Schmidt, J. and Beyrau, F., Systematic LIF fuel wall film investigation., *Fuel*, 2010.
- [14] A. Schagen and Modigell, M., Local film thickness and temperature distribution measurement in wavy liquid films with a laser-induced luminescence technique., *Exp Fluids*, 2007.
- [15] T. Shedd and Newell, T.A, Automated optical liquid film thickness measurement method., *Review of Scientific Instruments*, 1998.



- [16] H. Yang, Shi, J., Su, M., Wu, W. and Cai, X., Simultaneous measurement of film thickness, temperature, and mass fraction of urea-water-solutions by multi-wavelength laser absorption spectroscopy, *Review of Scientific Instruments*, 2017.
- [17] P. Lücke, Last, A. and Mohr, J., *Mikrooptische Sensoren nach dem chromatisch konfokalen Messprinzip*, Karlsruhe: Institut für Mikrostrukturtechnik des Forschungszentrums, 2006.
- [18] H. M. Kittel, I. V. Roisman and C. Tropea, “Drop impact onto an inclined falling film of different liquids,” in *9th World Conference on Experimental Heat Transfer*, Brazil, 2017.
- [19] A. Mouza, Vlachos, N.A., Paras, S.V. and Karabelas, A.J., Measurement of liquid film thickness using a laser light absorption method., *Experiments in Fluids*, 2000.
- [20] R. Pan, Brocksieper, C., Jeffries, J.B., Dreier, T. and Schulz, C., Diode laser-based standoff absorption measurement of water film thickness in retro-reflection., *Appl. Phys. B*, 2016.

310

311

---

## Veröffentlichung II

Optically accessible generic exhaust gas test bench for the investigation of fundamental SCR-relevant processes

# 1 Optically Accessible Generic Exhaust Gas Test Bench for the 2 Investigation of Fundamental SCR-relevant Processes

3 Anna Schmidt, Sani van der Kley, Steven Wagner\*

4 *Technical University of Darmstadt, Department of Mechanical Engineering, Reactive Flows and Diagnostics, Otto-Berndt-Str. 3, 64287*  
5 *Darmstadt, Germany*

6 \*corresponding Author: [wagner@rsm.tu-darmstadt.de](mailto:wagner@rsm.tu-darmstadt.de)

7 **Keywords:** exhaust gas, laser diagnostic, selective catalytic reduction, film thickness, spectroscopy

8 „Funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) – Projektnummer 237267381 – TRR  
9 150“.

10  
11 **Abstract:** In this work, a generic exhaust gas test bench is introduced on which reproducible experiments can be performed to  
12 gain a deeper understanding of processes during exhaust gas aftertreatment of internal combustion engines. We present the design,  
13 initial flow characterization as well as tomographic measurement results of gaseous water distributions. The aim of the  
14 development was to provide a generic geometry as well as highly reproducible process boundary conditions for numerical  
15 simulation of exhaust aftertreatment phenomena. The presented initial measurements are intended to demonstrate the qualification  
16 of the test bench for extensive experimental characterization ranging from measurements of the spray injection, film evaporation  
17 and reaction kinetics to the highly complex multi-phase flow conditions during selective catalytic reduction (SCR) processes  
18 which are characterized by high mass flows and temperatures, pronounced transients and a corrosive atmosphere.

## 19 1. Introduction

20 One major goal regarding the decrease of emissions is the reduction of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ). Compliance with corresponding  
21 regulations can no longer be achieved by internal combustion engine modifications alone, but a combination of in-engine and  
22 downstream measures [1]. The selective catalytic reduction (SCR) is a state-of-the-art method for the minimization of  $\text{NO}_x$  from  
23 diesel exhaust gas. Within SCR systems a 32.5 %<sub>mass</sub> aqueous urea solution (DEF or AdBlue) is injected into the process where it  
24 is gradually converted to ammonia ( $\text{NH}_3$ ) at the present high temperatures. In a subsequent step,  $\text{NO}_x$  is catalytically reduced from  
25 the exhaust gas by  $\text{NH}_3$  forming molecular nitrogen ( $\text{N}_2$ ) and water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [2]. So far, the application of the SCR technology  
26 fulfills present regulations, but its full potential must be exploited in order to guarantee compliance with increasingly stricter  
27 regulations [3]. Undesirable process effects include the film formation on the walls of the exhaust system during the injection of  
28 the liquid urea solution for which the thickness of the film which is formed is a key parameter [4]. The wetting of exhaust tract  
29 surfaces lowers the overall robustness and performance of the gas aftertreatment system. The flow of the liquid film into the  
30 catalytic converter can cause a partial or total blockage and, as the amount of ammonia supplied to the catalytic converter is  
31 reduced, the effectiveness of the urea dosing strategy is deteriorated [5]. Furthermore, under the present elevated temperatures and  
32 residence times, solid deposits can be formed resulting in an increase in pressure drop over the exhaust pipe [5]. The highly  
33 complex phenomena of spray-wall-interaction are not yet understood sufficiently and are therefore the subject of ongoing  
34 experimental research [5–11]. Experimental studies have been performed, only addressing spray characteristics [13, 14] or  
35 deposits [4, 7, 15–17]. Also numerical studies exist investigating these phenomena [4, 17–20]. All the mentioned studies  
36 examined individual effects such as the impact of individual droplets or the behavior of urea-water sprays. However, a  
37 comprehensive understanding of SCR processes cannot be gained by the synopsis of the studies since the environments under  
38 which the experiments were performed, such as geometries and operation conditions, differed severely.

39 To further optimize SCR systems and increase the fundamental understanding, a systematic investigation of the general context of  
40 spray-wall-interaction must be performed. Not only the individual effects but also the correlation between spray characteristics,  
41 gas phase parameter and film formation need to be examined. An exhaust gas test bench is required on which reproducible  
42 experiments can be performed with well-known boundary conditions. On the one hand, this test bench must be able to meet the  
43 conditions of an SCR-system and provide access for measurement technology. On the other hand, it must be designed to facilitate  
44 numerical simulations in order to deliver a systematic and comprehensive database.

45 In this work, we introduce a framework for the systematic and fundamental investigation of SCR relevant processes on a generic  
46 test bench. In an initial step, flow orthogonal velocity profiles and 2D-distributions of gaseous water were measured to show first  
47 characterization.

## 48 2. Experimental Setup

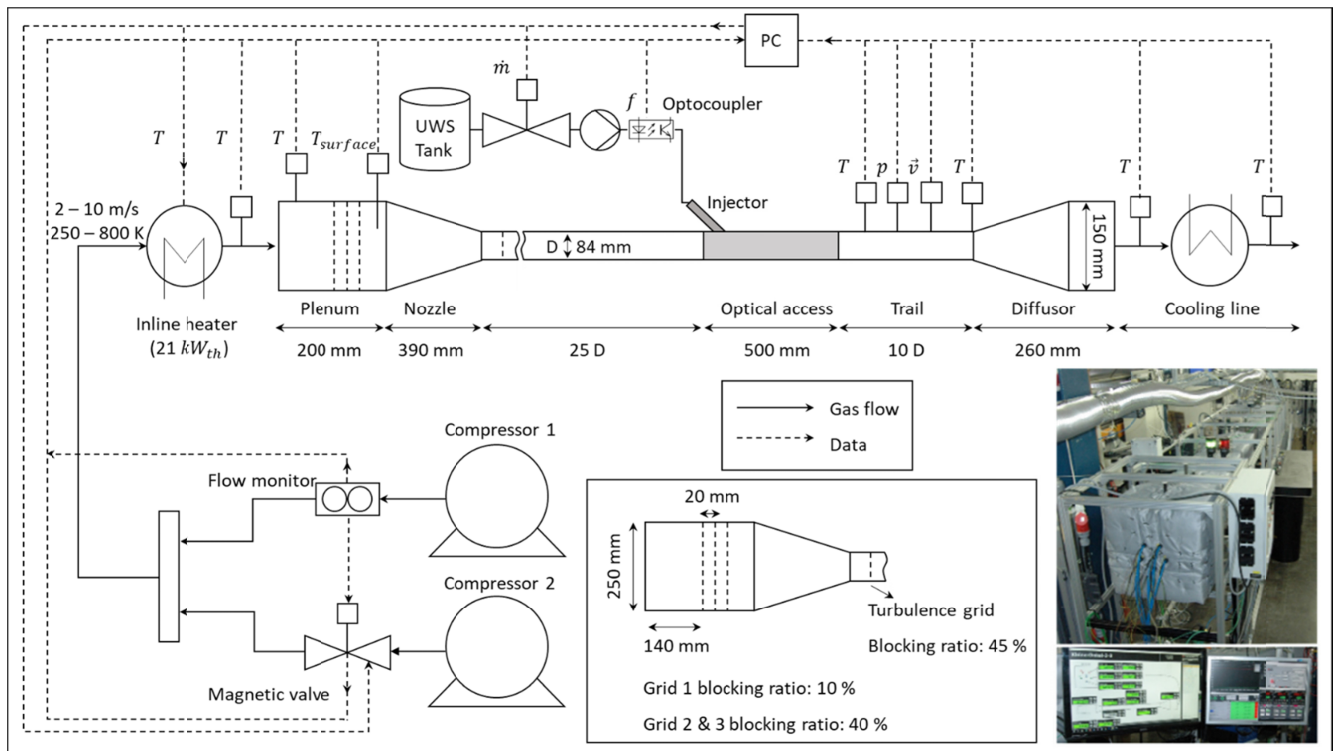
### 49 2.1 Generic test bench

50 In this study a generic test bench is presented that aims for closing the gap between laboratory-scale spray chambers [9] and real  
51 exhaust aftertreatment systems [21]. The test rig is designed to provide an exhaust flow with a specific velocity and temperature  
52 profile at the desired location of measurement. All measurements presented in this paper were performed with dry air (dew point  
53 of 255 K) as exhaust flow but is readily replaceable by artificial exhaust gas mixtures in future applications. In the center region,

54 the channel has a square cross section of 84 x 84 mm as to enable the use of commercially available injection nozzles while  
 55 guaranteeing that the side walls of the channel are not wetted by the injection of urea water solution (UWS). In the present design  
 56 stage, the gas flow velocities can be set between 1 and 10 m/s and gas temperatures of up to 800 K within 5 K increments can be  
 57 reached at the measurement section. The schematic layout of the test bench is shown in fig. 1. A redundant system of two  
 58 compressors and a flow monitor assure a constant supply with air. In case of a malfunction of one of the compressors, the flow  
 59 monitor in combination with a magnetic valve, releases a secondary line to prevent any damage of the heating elements. The inlet  
 60 gas flow is heated through six inline heaters with a total thermal output of 21 kW<sub>th</sub>. A plenum (25 cm x 25 cm) with three grids  
 61 and a following nozzle (contraction ratio of 8.7, angle of 11.8 °) generate a homogeneous temperature and velocity profile at the  
 62 measuring volume while a turbulence grid with a blocking ratio of 45 % as well as a quadratically flow path (2.1 m) of 25 D  
 63 length ensure a fully developed turbulent block profile at the measuring section. The injection port is located at the top of the  
 64 channel directly upstream of the measurement volume and 25 D downstream of the inlet. The design enables the implementation  
 65 of a wide range of injection nozzle types such that, by replacing the adapter plate different angles, distances as well as positions  
 66 relative to the measurement section can be realized. In the presented case, a one hole, pressure assisted injection nozzle from  
 67 Cummins (S5.3) was used with a maximum mass flow of 11.7 kg/h, and a spray angle of 50 °, operated at 9 bar at a frequency of  
 68 1 Hz. The injector is cooled as to avoid nozzle clogging with urea, which would alter the spray characteristics.

69 Sensors for recording temperature, pressure and speed ensure the monitoring of the test bench parameters. The temperature  $T$  is  
 70 monitored at various positions by means of thermocouples (0.5 mm, type K). No thermocouple is mounted into the inlayed pipe  
 71 upstream of the measurement chamber in order to prevent a flow disturbance at the measurement region. The pressure  $p$ , needed  
 72 for the spectroscopic evaluation of the gas composition, is measured with a piezo sensor while velocity  $\vec{v}$  is set by a mass flow  
 73 controller (Bronkhorst, IN-FLOW) and monitored by a cylindrical vane wheel sensor (Höntzsch, ZS25) designed to measure  
 74 within an aerosol at temperatures of up to 800 K, located directly downstream of the measurement region. Following the  
 75 diagnostics section, the flow is expanded and guided by a U-turn pipe into the cooling section. Here, the hot gas flow is diluted  
 76 and cooled by a variable mass flow (maximum 1000 m<sup>3</sup>/hour) of compressed air. The cooling mass flow is adapted to the  
 77 operation velocity at the measurement region, to prevent repercussion from the compressed air injection to the measurement  
 78 volume.

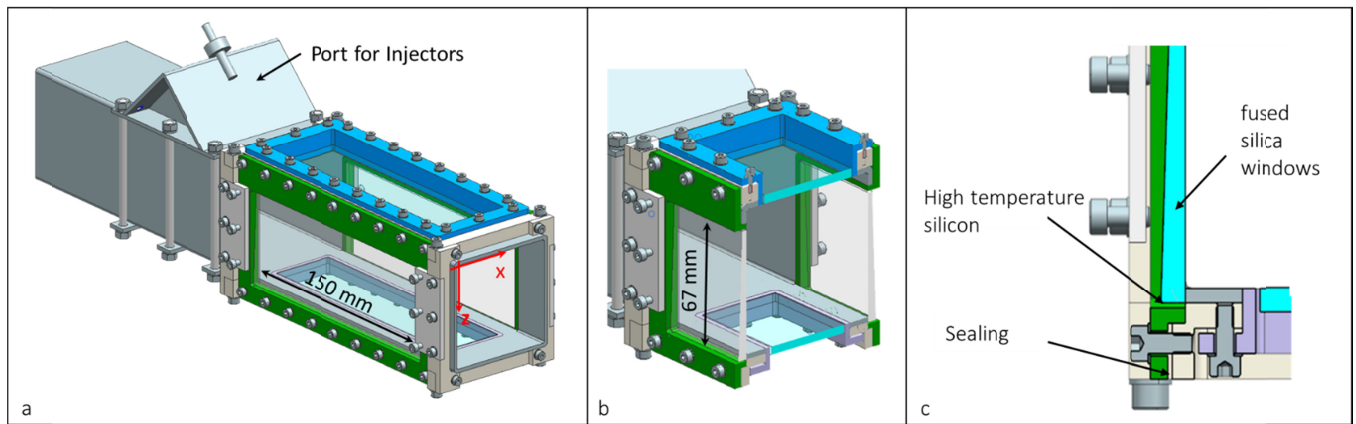
79 The channel design allows for a Reynold numbers range from 10,000 to 100,000 depending on temperature and flow speed. The  
 80 initial measurements presented in this work are performed with ambient air as exhaust flow. The pre-dried air has a relative  
 81 humidity of 6.2 % at an inlet temperature of 294 K (dew point 255 K).



82  
 83 Fig. 1: Schematic layout of the generic exhaust gas test bench, starting with the air supply unit (bottom left). The compressed air is heated until the limit of about  
 84 800 K at the optical section. The plenum and the inflow nozzle are designed with integrated turbulence grids to prepare the flow. At the measuring section the flow  
 85 will be a fully developed turbulent block profile. The injection is placed close to the optical section where the investigation of the SCR phenomena takes place.  
 86 Finally, the hot gas flow will be released in the exhaust section.

87

89 The aim of the presented flow channel is the investigation of the spray characteristics, film thickness and gas composition during  
 90 the SCR aftertreatment process of exhaust gas mixtures for which various laser-based sensors will be used (absorption,  
 91 fluorescence, velocimetry, anemometry). For this purpose, an optically accessible measurement chamber was developed (see Fig.  
 92 2) through which the process (spray injection, film evaporation, film evolution, gas boundary layer) can be monitored from each  
 93 direction in space and in all regions of interest simultaneously. To prevent flow disturbances or separation, the chamber is  
 94 designed as a continuous part of the entire channel with removeable windows made from fused silica (GVB, FS03, 4 mm, 2°). The  
 95 major advantage of this material is its high transmission in the range of the used wavelengths and its robustness against thermal  
 96 stresses. Thermal stresses unavoidably occur when the cold UWS solution is injected into the hot gas flow of up to 800 K, leading  
 97 to a sudden cooling of the main components consisting of fused silica and the stainless steel. Due to severe differences in thermal  
 98 expansion coefficients of both materials, a high-temperature silicone (Ulfalux, Thermo-Gum) which remains elastically within the  
 99 temperature range is needed to glue in the windows into the stainless-steel masks to compensate for thermal stresses and prevent  
 100 material failure (see Fig 2 b and c). Another main advantage of this design is that edges in the inner surfaces can be avoided in  
 101 order not to disturb the flow behavior such that a comparability to the results of the numerical studies is guaranteed. The optical  
 102 section and the upstream injection region were designed to ensure a high degree of flexibility. It offers an easy adaptability of the  
 103 injection nozzle position, injection angle and replaceability of the window material as well as the overall measurement segment  
 104 geometry. Furthermore, the windows can be replaced with different types of metals (materials or surface roughness) to simulate  
 105 the effects arising from the wetting of metal walls by the spray.



106  
 107 Fig 2: Isometric view (a), section through the isometric view and plan view (c) of the optically accessible measurement section.  
 108

### 109 3. Method and Instrumentation

110 For the initial characterizations of the exhaust flow channel, two different measurement methods were used. These methods were  
 111 selected to measure the distribution of the main parameters of interest (velocity  $\vec{v}$ , gas mole fraction  $q$  and temperature  $T$ ) to gain  
 112 an initial impression about the achieved boundary condition. In this section a brief overview about these methods is given.

#### 113 3.1 Velocity field measurement

114 The aim of the flow guidance within the channel is to generate a fully developed turbulent flow at the measuring section. For a  
 115 verification, Hot wire anemometer measurements with a calibrated hot wire sensor of 1.25 mm length from *the Institute of Fluid*  
 116 *Mechanics and Aerodynamics* from the Technical University of Darmstadt were carried out for verification. With this method,  $\vec{v}$   
 117 is determined by keeping the heating rate of the heated wire stable by adjusting the heating current which correlates with gas  
 118 phase velocity at room temperature. A 2D flow field of the plane normal to the flow direction was gained by traversing the sensor  
 119 to 289 individual measurement points with a distance of 5 mm in each direction in space. For this purpose, a translation stage with  
 120 a position accuracy of 2  $\mu\text{m}$  was used and the flow rate was set to 5 m/s at 293 K.

#### 121 3.2 Laser absorption tomography measurements

122 Direct tunable diode laser absorption spectroscopy (dTDLAS) offers the possibility to measure absolute gas species concentration  
 123 in harsh environments and is based on the Beer-Lambert Law:

$$I(v, t) = I_0(v, t) \cdot Tr(t) \cdot \exp \left[ - \sum_{i,j} S_j(T_i) \cdot \phi_j(v - v_{0,j}, T_i, p) \cdot \frac{q \cdot p}{k_b T_i} \cdot L_i \right] + E = I_0(v, t) \cdot Tr(t) \cdot \exp(-\alpha L_i) + E \quad (1)$$

124 Here, the attenuation of light  $I$ , is a function of the incident light intensity  $I_0$ . For further assessment and details about the different  
 125 parameters see [22]. In most cases, and especially in real SCR systems, the mole fraction as well as temperature distribution are

126 inhomogeneous. Therefore, the line-of-sight dTDLAS measurements cannot be evaluated directly from a single beam, to extract  
 127 the species parameters of interest – mole fraction  $q$  and temperature  $T$ . The absorbance  $\alpha$  is the result of superposed local  
 128 absorption coefficient ( $\kappa$ ) spectra where  $x$  is the spatial coordinate along the beam path and is defined as

$$\alpha(\nu) = \int_0^{\delta} \kappa(\nu, x) dx. \quad (2)$$

129 An efficient method to perform the background subtraction and determine the  $\alpha(\nu)$  spectra from a dTDLAS measurement signal  
 130 is described in [23]. As to gain reconstructed local  $\kappa$  spectra from path-integrated  $\alpha$  spectra, a tomographic inversion must be  
 131 performed. For this, the linear hyperspectral absorption tomography (LHAT) as described in [24] was utilized. In the Bayesian  
 132 framework prior knowledge of physical boundary conditions such as structural correlations can be incorporated into the inversion  
 133 procedure and a square-exponential prior was applied (see [25]). Subsequently, the species parameters can be evaluated by a  
 134 nonlinear spectroscopic fit.

135 The tomographic spectrometer consists of two emitter and detector units each and allows for the arrangement of two orthogonal  
 136 laser sheets [25]. Laser light is supplied by one single infrared laser (Eblana EP 1392-DM-B) operated at 1392 nm and led through  
 137 a fiber splitter. In the emitter units, the collimated beam is then widened in one direction through a laser line generator lens, firstly  
 138 collimated and, subsequently -within the detector units- focused by a plano-concave cylindrical lens before being re-collimated by  
 139 a plano-convex cylindrical lens and led onto the pixel array of a line scan camera. Due to the utilization of line scan cameras as  
 140 detectors (Sensors Unlimited, SUI 512 LDV and SUI 1024 LDH in vertical and horizontal direction, respectively) a parallel beam  
 141 arrangement with approximately 1300 projections was realized. Additionally, the housings of each unit were purged with nitrogen  
 142 to minimize parasitic water absorption outside of the exhaust flow channel.

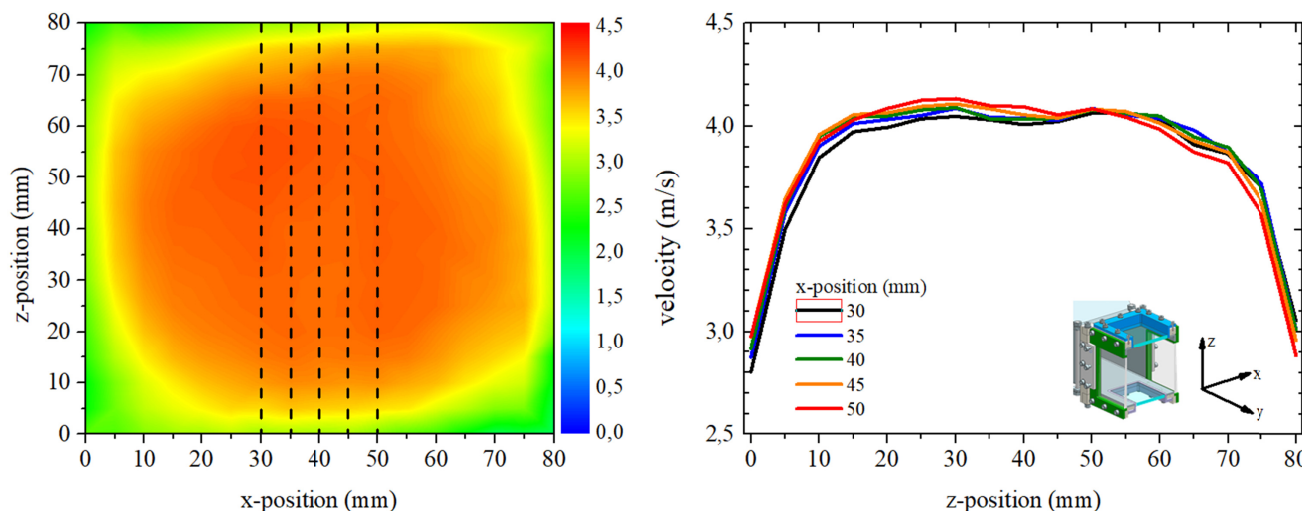
143 Tomographic measurements were performed 510 mm downstream of the injection at an image frame rate of 49 Hz during a 1 Hz  
 144 water injection at an injection flow rate of 500 g/h for inline heater temperatures  $T_{inline} = 410, 570$  and  $720$  K and bulk flow  
 145 velocities  $u_{bulk} = 3$  m/s and  $5$  m/s.

## 146 4. Results and Discussion

### 147 4.1 Velocity Field Measurements

148 Fig. 3, left shows the result of the velocity field measurement 25 D downstream of the inlet and perpendicular to the flow  
 149 direction. On the right side, vertical profiles with fixed  $x$  coordinates are plotted along the  $z$  coordinate. Since each measuring  
 150 point was measured for a duration of 10 s, the measuring time for one plane amounted to approximately 4 hours, including the  
 151 time for traversing. During this time, a drift of the sensor occurred, which was corrected in the shown results. Nevertheless, the  
 152 fully developed turbulent pipe flow can be identified, which is characterized by a steep gradient at the edge regions and a nearly  
 153 constant velocity in the central part of the channel. The measurement confirms that the measures for generating such a profile  
 154 were successful.

155



156  
157

158 Fig. 3: Velocity field measurements after 25 D inlayed pipe and perpendicular to the flow direction: Left: 2D distribution interpolated from individual  
 159 measurement points; right: Vertical profiles for  $x = 50, 45, 40, 35$  and  $30$  mm.

160

162 Raw data was phase-averaged over 10 injection cycles with respect to the last injection point in time. Additionally, a tomographic  
 163 signal-to noise ratio was applied as to determine local reconstruction results within the image with low reliability due to low water  
 164 mole fractions [25]. Results are therefore shown with phase-averaged data, the application of a lower SNR limit and within the  
 165 geometrically predetermined reconstruction area where both laser beam sheets overlap ( $17 \text{ mm} \leq x \leq 67 \text{ mm}$ ;  $0 \text{ mm} \leq y \leq$   
 166  $68 \text{ mm}$ ).

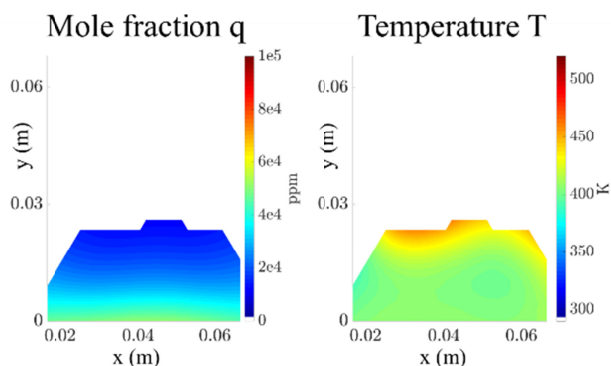


Fig. 4: Reconstruction of water mole fraction  $q$  (left) and temperature  $T$  (right) for operation point  $T_{inline} = 570 \text{ K}$  and  $u_{bulk} = 3 \text{ m/s}$  (time step 12  $\approx$  220 ms after injection). Exemplary reconstruction for vapor boundary layer dominated distributions.

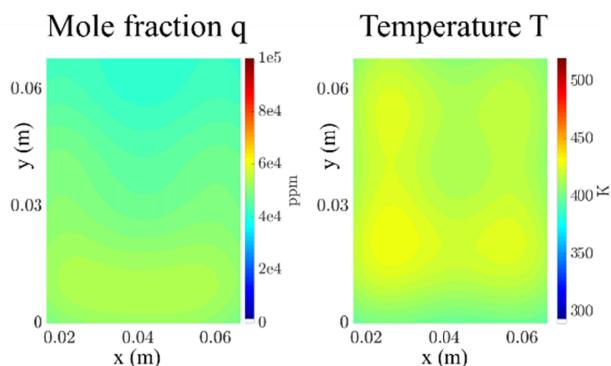


Fig. 5: Reconstruction of water mole fraction  $q$  (left) and temperature  $T$  (right) for operation point  $T_{inline} = 570 \text{ K}$  and  $u_{bulk} = 3 \text{ m/s}$  (time step 6  $\approx$  100 ms after injection). Exemplary reconstruction for spray cone features.

167 The injection of liquid water leads to several processes such as spray breakup, the entrainment and evaporation of spray droplets  
 168 as well as spray impingement on the channel floor and film formation and evaporation. During the measurements of all operation  
 169 points two distinct distribution features were recognizable: the presence of a vapor boundary layer (see Fig. 4) on the one hand  
 170 and an evaporated spray-induced feature on the other hand (see Fig. 5). The majority of time steps exhibit a water vapor boundary  
 171 layer that is characterized by high mole fractions at the channel bottom. The reconstructed mole fraction decreases with further  
 172 distance to the channel bottom such that a proportion of the reconstruction cannot be seen as reliable due to the low water content  
 173 in the hot and dry bulk flow. Correspondingly, an inverse temperature distribution was present where the lowest temperatures  
 174 were reconstructed in the channel bottom and the highest in the vicinity of the hot bulk flow.

175 The spray-induced water droplets were carried and evaporated by the hot gas flow and form a spray vapor cone prior to passing  
 176 the measurement plane. The traversing of this spray cone feature is characterized by a severely higher water mole fraction content  
 177 and consequently a larger area with reliable reconstruction results. An exemplary reconstruction of a spray cone feature is  
 178 depicted in Fig. 4 where its center of mass is in proximity to the channel bottom. The corresponding temperature distribution  
 179 shows a decreasing temperature trend in the channel wall direction.

## 180 5. Conclusion

181 The design and initial characterization of a generic exhaust gas test bench was presented on which reproducible experiments can  
 182 be carried out to gain a deeper understanding of SCR related processes such as film evaporation, reaction kinetics and the highly  
 183 complex multi-phase flow conditions. First experiments were able to show that the flow guidance creates a fully developed  
 184 turbulent flow at the measuring section. In addition, further experiments were carried out with a tomographic spectrometer for  
 185 the temporally resolved 2D reconstruction of gas phase parameters. It could be shown that the optically accessible section is well  
 186 suitable for complex laser-based sensors. In the future, both the spray and the film thickness of the UWS can be examined using  
 187 the time shift method [26] and FMLAS [10, 11], respectively. Additionally, tomographic gas phase measurements can be  
 188 expanded to include other chemical species of interest such as  $\text{NH}_3$  and  $\text{HNCO}$ .

## 189 References

- 190 [1] A. Schmitt, "Beitrag zur  $\text{NO}_x$  Emissionsminderung für Niedrig-Emissions-Fahrzeuganwendungen mittels Selektiver-Katalytischer-Reduktion," Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2013.
- 191 [2] M. Koebel, M. Elsener, and M. Kleemann, "Urea-SCR: a promising technique to reduce  $\text{NO}_x$  emissions from automotive  
 192 diesel engines," *Catalysis Today*, vol. 59, 3-4, pp. 335–345, 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00299-6.
- 193 [3] A. Nishioka *et al.*, "A Study of a New Aftertreatment System (2): Control of Urea Solution Spray for Urea-SCR," in 2006.
- 194 [4] A. Munnannur, M. Chiruta, and Z. G. Liu, "Thermal and Fluid Dynamic Considerations in Aftertreatment System Design  
 195 for SCR Solid Deposit Mitigation," in 2012.
- 196 [5] W. Brack, B. Heine, F. Birkhold, M. Kruse, and O. Deutschmann, "Formation of Urea-Based Deposits in an Exhaust  
 197 System: Numerical Predictions and Experimental Observations on a Hot Gas Test Bench," *Emiss. Control Sci. Technol.*, vol.  
 198 2, no. 3, pp. 115–123, 2016, doi: 10.1007/s40825-016-0042-2.
- 199 [6] C. Mundo, M. Sommerfeld, and C. Tropea, "Droplet-wall collisions: Experimental studies of the deformation and breakup  
 200 process," *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 21, no. 2, pp. 151–173, 1995, doi: 10.1016/0301-9322(94)00069-  
 201 V.
- 202

- 203 [7] Y. Liao, P. Dimopoulos Eggenschwiler, D. Rentsch, F. Curto, and K. Boulouchos, "Characterization of the urea-water spray  
204 impingement in diesel selective catalytic reduction systems," *Applied Energy*, vol. 205, pp. 964–975, 2017, doi:  
205 10.1016/j.apenergy.2017.08.088.
- 206 [8] S. Grout, J.-B. Blaisot, K. Pajot, and G. Osbat, "Experimental investigation on the injection of an urea–water solution in hot  
207 air stream for the SCR application: Evaporation and spray/wall interaction," *Fuel*, vol. 106, pp. 166–177, 2013, doi:  
208 10.1016/j.fuel.2012.09.022.
- 209 [9] G. H. Shahariar and O. T. Lim, "A Study on Urea-Water Solution Spray-Wall Impingement Process and Solid Deposit  
210 Formation in Urea-SCR de-NO<sub>x</sub> System," *Energies*, vol. 12, no. 1, p. 125, 2019, doi: 10.3390/en12010125.
- 211 [10] A. Schmidt *et al.*, "Diode Laser Based Film Thickness Measurement of DEF," in *Imaging and Applied Optics 2018 (3D,*  
212 *AO, AIO, COSI, DH, IS, LACSEA, LS&C, MATH, pcAOP)*, Orlando, Florida, LM3C.3.
- 213 [11] A. Schmidt *et al.*, "Laser based measurement of water film thickness for the application in exhaust after-treatment  
214 processes," *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 71, pp. 288–294, 2018, doi:  
215 10.1016/j.ijheatfluidflow.2018.04.013.
- 216 [12] Y. Liao, R. Furrer, P. Dimopoulos Eggenschwiler, and K. Boulouchos, "Experimental investigation of the heat transfer  
217 characteristics of spray/wall interaction in diesel selective catalytic reduction systems," *Fuel*, vol. 190, pp. 163–173, 2017,  
218 doi: 10.1016/j.fuel.2016.11.035.
- 219 [13] A. Spiteri *et al.*, "Comparative analysis on the performance of pressure and air-assisted urea injection for selective catalytic  
220 reduction of NO<sub>x</sub>," *Fuel*, vol. 161, pp. 269–277, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.08.061.
- 221 [14] L. Postriotti, G. Brizi, C. Ungaro, M. Mosser, and F. Bianconi, "A methodology to investigate the behaviour of urea-water  
222 sprays in high temperature air flow for SCR de- NO<sub>x</sub> applications," *Fuel*, vol. 150, pp. 548–557, 2015, doi:  
223 10.1016/j.fuel.2015.02.067.
- 224 [15] L. Xu *et al.*, "Laboratory and Engine Study of Urea-Related Deposits in Diesel Urea-SCR After-Treatment Systems," in  
225 *SAE Technical Paper Series*, 2007.
- 226 [16] V. O. Strots, S. Santhanam, B. J. Adelman, G. A. Griffin, and E. M. Derybowski, "Deposit Formation in Urea-SCR  
227 Systems," *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, vol. 2, no. 2, pp. 283–289, 2009, doi: 10.4271/2009-01-2780.
- 228 [17] S. Sadashiva Prabhu, N. S. Nayak, N. Kapilan, and V. Hindasageri, "An experimental and numerical study on effects of  
229 exhaust gas temperature and flow rate on deposit formation in Urea-Selective Catalytic Reduction (SCR) system of modern  
230 automobiles," *Applied Thermal Engineering*, vol. 111, pp. 1211–1231, 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.09.134.
- 231 [18] L. Nocivelli, G. Montenegro, Y. Liao, P. D. Eggenschwiler, J. Campbell, and N. Rapetto, "Modeling of Aqueous Urea  
232 Solution Injection with Characterization of Spray-wall Cooling Effect and Risk of Onset of Wall Wetting," *Energy*  
233 *Procedia*, vol. 82, pp. 38–44, 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.11.880.
- 234 [19] F. Birkhold, U. Meingast, P. Wassermann, and O. Deutschmann, "Analysis of the Injection of Urea-Water-Solution for  
235 Automotive SCR DeNO<sub>x</sub>-Systems: Modeling of Two-Phase Flow and Spray/Wall-Interaction," in *SAE Technical Paper*  
236 *Series*, 2006.
- 237 [20] J. Y. Kim, S. H. Ryu, and J. S. Ha, "Numerical Prediction on the Characteristics of Spray-Induced Mixing and Thermal  
238 Decomposition of Urea Solution in SCR System," in *ASME 2004 Internal Combustion Engine Division Fall Technical*  
239 *Conference*, Long Beach, California, USA, 2004, pp. 165–170.
- 240 [21] F. Stritzke, S. van der Kley, A. Feiling, A. Dreizler, and S. Wagner, "Ammonia concentration distribution measurements in  
241 the exhaust of a heavy duty diesel engine based on limited data absorption tomography," *Optics express*, vol. 25, no. 7, pp.  
242 8180–8191, 2017, doi: 10.1364/OE.25.008180.
- 243 [22] O. Diemel, J. Pareja, A. Dreizler, and S. Wagner, "NO mole fraction measurement in a plasma-heated auto ignition test rig  
244 using a 5.2 μm interband cascade laser," in *Imaging and Applied Optics 2016*, Heidelberg, LM3G.6.
- 245 [23] J. Emmert, S. J. Grauer, S. Wagner, and K. J. Daun, "Efficient Bayesian inference of absorbance spectra from transmitted  
246 intensity spectra," *Optics express*, vol. 27, no. 19, pp. 26893–26909, 2019, doi: 10.1364/OE.27.026893.
- 247 [24] S. J. Grauer, J. Emmert, S. T. Sanders, S. Wagner, and K. J. Daun, "Multiparameter gas sensing with linear hyperspectral  
248 absorption tomography," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 10, p. 105401, 2019, doi: 10.1088/1361-6501/ab274b.
- 249 [25] S. van der Kley, J. Emmert, A. Schmidt, A. Dreizler und S. Wagner, "Tomographic spectrometer for the temporally resolved  
250 2D reconstruction of gas phase parameters within a generic SCR test rig," in *Proceedings of the Combustion Symposium,*  
251 *2019*.
- 252 [26] W. Schäfer and C. Tropea, "Time-shift technique for simultaneous measurement of size, velocity, and relative refractive  
253 index of transparent droplets or particles in a flow," *Applied optics*, vol. 53, no. 4, pp. 588–597, 2014, doi:  
254 10.1364/AO.53.000588.



---

## Veröffentlichung III

**Experimental Investigation of AdBlue Film Formation in a Generic SCR Test Bench and Numerical Analysis Using LES**

## Article

# Experimental Investigation of AdBlue Film Formation in a Generic SCR Test Bench and Numerical Analysis Using LES

Anna Schmidt <sup>1</sup>, Matthias Bonarens <sup>1</sup>, Ilia V. Roisman <sup>2</sup>, Kaushal Nishad <sup>1</sup>, Amsini Sadiki <sup>1</sup>, Andreas Dreizler <sup>1</sup>, Jeanette Hussong <sup>2</sup> and Steven Wagner <sup>1,\*</sup>

- <sup>1</sup> Institute for Reactive Flows and Diagnostics, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany; aschmidt@rsm.tu-darmstadt.de (A.S.); bonarens@rsm.tu-darmstadt.de (M.B.); nishad@ekt.tu-darmstadt.de (K.N.); sadiki@ekt.tu-darmstadt.de (A.S.); dreizler@rsm.tu-darmstadt.de (A.D.)
- <sup>2</sup> Institute for Fluid Mechanics and Aerodynamics, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany; roisman@sla.tu-darmstadt.de (I.V.R.); hussong@sla.tu-darmstadt.de (J.H.)
- \* Correspondence: wagner@tu-darmstadt.de

**Abstract:** In this work, an experimental investigation of AdBlue film formation in a generic selective catalytic reduction (SCR) exhaust gas test bench is presented. AdBlue is injected into a generic SCR test bench resulting in liquid film formation on the lower wall of the channel. The thickness of this liquid film is measured using a film thickness sensor based on absorption spectroscopy. Simultaneously, the wall temperature at the measurement point is monitored, which allows for examining correlations between the evolution of the film thickness and the temperature of the wetted wall. The velocity of the airflow in the channel and the initial wall temperature are varied in the experiments. Correspondingly, the measurements are performed during different thermodynamic regimes, including liquid film deposition and boiling. Repeated measurements have also shown that the film thicknesses are reproducible with a standard deviation of 3.4 %. LES-based numerical simulations are compared to the experimental results of the film thickness during the early injection stage. Finally, a numerical analysis is performed to analyze the AdBlue droplet impingement and subsequent film-formation dynamics.

**Keywords:** film thickness; selective catalytic reduction; laser diagnostic; spectroscopy; spray-wall interaction; LES; evaporation; urea decomposition

**Citation:** Schmidt, A.; Bonarens, M.; Roisman, I.V.; Nishad, K.; Sadiki, A.; Dreizler, A.; Hussong, J.; Wagner, S. Experimental Investigation of AdBlue Film Formation in a Generic SCR Test Bench and Numerical Analysis Using LES. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 6907. <https://doi.org/10.3390/app11156907>

Academic Editor: Johannes Kiefer

Received: 26 May 2021

Accepted: 22 July 2021

Published: 27 July 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

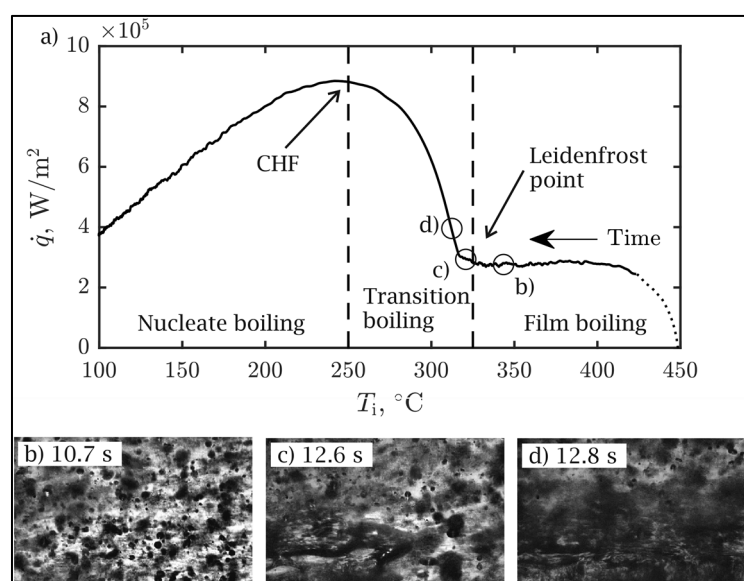
Increasing sensibilities regarding environmental pollution and the health hazards due to emission from diesel or gasoline engines require advanced and further optimized pollutant reduction strategies.

Particularly interesting is the reduction of nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>) emissions based on selective catalytic reduction (SCR) as a state-of-the-art method for the minimization of NO<sub>x</sub> in combustion exhaust gas. In SCR systems, nitrogen oxides are catalytically reacted with ammonia (NH<sub>3</sub>) to form molecular nitrogen (N<sub>2</sub>) and water (H<sub>2</sub>O). Ammonia is chosen as the reducing agent because it selectively reacts with nitrogen oxide instead of being oxidized by oxygen [1]. It must be supplied to the process and adjusted to the flow rate of the exhaust gas and its nitrogen oxide content. For safety considerations, however, ammonia is not carried in vehicles as pure liquid. Instead, it is generated within the exhaust gas system. For this purpose, urea–water solution (32.5 wt. % urea, often referred to as diesel exhaust fluid (DEF) or AdBlue) is injected into the hot exhaust flow. By thermal decomposition and subsequent hydrolysis of the intermediate product, isocyanic acid (HNCO), it is processed to ammonia and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) [2]. To ensure optimal operation of the SCR system, ammonia must be formed and distributed homogeneously before it enters the catalytic converter, which inhibits further homogenization [3].

Although de-NO<sub>x</sub> SCR has been widely adopted, it still has significant shortcomings. In practice, AdBlue is atomized and injected into the process as a spray. Wetting of the walls of the exhaust system during the injection of the liquid urea solution is an especially undesirable and efficiency-reducing process that can compromise its robustness. The liquid film can flow into the catalytic converter and block it upon the formation of solid byproducts under given adequate temperature and residence time [4]. Furthermore, as the film formation influences the amount of ammonia supplied to the catalytic converter, it affects the effectiveness of the urea dosing strategy.

The hydrodynamics of drop and spray impact are governed by inertia, surface tension and viscosity. The phenomena of drop impact onto a dry wall and the edge of the film flow generated by spray impact are also influenced by the substrate wettability and morphology. The outcomes of a single drop impact in the isothermal case include mainly rebound, deposition, prompt or corona splash. If the drop velocity is above the splashing threshold [5] the impact leads to the generation of a number of secondary drops. Several comprehensive reviews of the state-of-the-art of the phenomena and modeling in the field of spray and drop impact can be found in the literature [6–9].

In the case of spray or drop impact onto a hot substrate, the flow is influenced significantly by the microphysical thermodynamic processes caused by liquid evaporation and boiling [10,11]. The heat flux at the substrate interface during spray impact also depends significantly on the thermodynamic or hydrodynamic regime of the interaction. An example of the boiling curve for the evolution of the heat flux over the target temperature, is shown in Figure 1a. If the wall temperature is higher than the Leidenfrost point, the impinging liquid drop rebounds from the substrate since a thin vapor layer between the wall and the spreading liquid prevents wall wetting, as shown in Figure 1b. At lower temperature, as illustrated in Figure 1c,d some wetted spots of boiling liquid appear on the hot substrate [12]. Their relative area increases in time as soon as the substrate is cooled by the spray. At some wall temperature the substrate is completely wetted by the liquid. At this point, the heat flux reaches its maximum, the critical heat flux (CHF) [13,14]. This point is marked as CHF in Figure 1a. For even lower substrate temperatures a continuous, fluctuating liquid film is created and expanded. If the temperature significantly exceeds the saturation temperature, the flow in this film is influenced by nucleate boiling, leading to the generation of many small bubbles. These bubbles can significantly enhance the splash and formation of the secondary spray.



**Figure 1.** (a) Phenomena of spray impact regimes at different wall temperatures, plotted against the measured heat flux of the wall. (b) Picture of drop rebounds from the wall with a temperature higher

than Leidenfrost point. (c,d) Pictures of wetted spots of boiling liquid with a wall temperature below Leidenfrost point. With permission from [11].

In an SCR system, multiple phenomena occur simultaneously. First, a spray is injected into a turbulent flow. The individual droplets in the spray do not only interact with the gas flow, but also with each other, and with the walls of the SCR system. When the spray impinges on the surface, there are various scenarios that depend mainly on the wall temperature and the droplet velocity (see Figure 1) [5]. Under appropriate operating conditions, these droplets can form a closed film and/or leave solid deposits behind. These processes are strongly interconnected. For example, the AdBlue injection causes a decrease in the wall- and gas temperature due to spray cooling. The lower temperature in return then influences the spray wall interaction.

Previous studies analyzed individual phenomena such as the urea film formation as a result of the spray-wall interaction and single-droplet-wall interaction [4,5,15–28] to better understand the hydrodynamic processes occurring in the SCR systems. Other studies examine the consequences of wall films in SCR systems, in particular the formation of solid deposits [27–29]. Nevertheless, a comprehensive understanding of film formation in SCR systems cannot be achieved by examining individual phenomena only.

To the knowledge of the authors, the transient properties of AdBlue films, from single droplets to separated wetted regions, and to the formation of a closed film and its subsequent drying, have not yet been investigated in detail under generic conditions. The test rig used for the study presented here is designed to facilitate numerical simulations. Thus, the experimental results are well suited to validate numerical simulations. In the future, solvers validated in this way may be used to investigate further operating points and effects numerically as well.

The joint work consisting of experiments on a test rig infrastructure suited for numerical simulations and the validation of such simulations with the experimental results is intended to contribute to understanding film-formation properties as a consequence of all individual phenomena in a generic SCR context.

In order to aid design and optimization of SCR systems using computational fluid dynamics (CFD) based numerical analyses, accurate modeling of the film dynamics and deposit formation is particularly essential. Therefore, the proper numerical description of the AdBlue injection and the subsequent spray-wall interaction plays a key role for determining the result of the AdBlue impingement. For numerical modeling and analysis, Reynolds-averaged Navier–Stokes (RANS) based techniques have been widely adopted [4,15,23,30–32] with limitations describing highly unsteady processes. As discussed above, the interaction of spray droplets with the system walls are governed by the properties of the incident droplets (e.g., size, velocity and incident angle) and the wall properties. Using these parameters, various impact regimes are demarcated in the literature based on comprehensive experimental data [33,34]. The spray wall interaction model adopted in this work is based on a study by Kuhnke [35], in which the spray regimes are defined by means of two dimensionless parameters,  $T^*$  and  $K$ , describing the wall temperature and the incident droplet characteristics, respectively. The effect of flow rate and temperature of the hot cross-flow on the spray dynamics within the generic SCR system were investigated using large eddy simulation (LES) [22,23]. A hybrid LES-RANS approach has been applied in [36]. In this contribution and in the literature, however, the behavior of the AdBlue wall films is rather scarcely considered. In order to compare to the experimental results of the time-resolved formation of liquid AdBlue films, characteristic properties of a selected operation point were numerically simulated in this study.

The main objective of the present paper, however, is the experimental characterization of impact of an AdBlue spray onto a solid wall. The evolution of the thickness of the film produced by spray impact is measured using a laser-based optical system at various operating conditions. The parameters varied in these experiments include the initial gas temperature and velocity. In Section 2, the experimental setup is

described, including the generic SCR test bench used for the investigations [37] and the measurement techniques deployed. In Section 3, experimental results obtained under characteristic process conditions are addressed, including the time-resolved formation of liquid films due to the AdBlue injection. Once the film thickness reached a steady state, the injection was stopped and the drying of the film by the hot cross-flow was measured. Section 4 deals with the adopted numerical methodology and simulation setup. Subsequently, the simulation results are presented in Section 5 and compared to the experimental data with detailed numerical analyses of spray-wall impingement dynamics. In Section 6, the paper is summarized with concluding remarks.

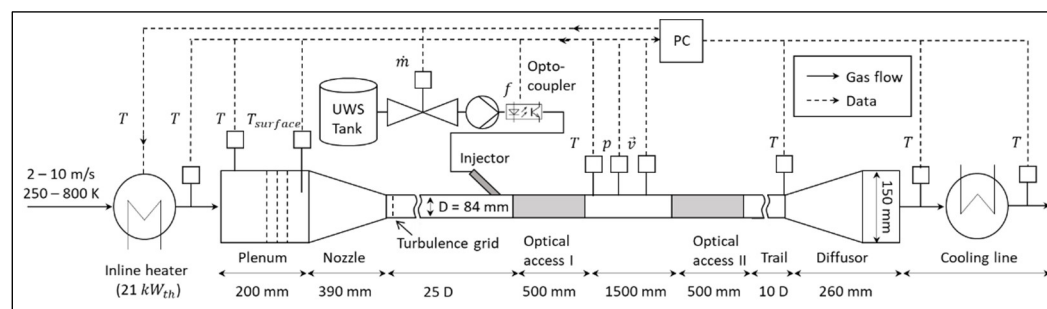
## 2. Experimental Setup and Methods

In order to investigate film-formation phenomena in an SCR environment, a generic test bench was set up in previous work [37]. It was designed to meet operational conditions typically found in SCR systems, allowing performance of reproducible experiments with well-defined boundary conditions. This was needed to deliver a systematic and comprehensive database for the validation of numerical simulations.

To achieve a fully developed turbulent velocity profile in the optically accessible measurement region, the test rig consists of a wind tunnel in which the heated gas first flows into a plenum and is then accelerated through a nozzle. In the plenum, three grids ensure a homogeneous temperature profile. A turbulence grid downstream from the nozzle increases the degree of turbulence (Figure 2). To achieve a fully developed turbulent block velocity profile at the measurement section, it is located 25 D downstream from the nozzle. By the well-defined turbulent inlet boundary conditions at inlet to the measurement section, the numerical domain is reduced (Section 4.2).

The test bench includes two optical accesses. All measurements discussed in this study were conducted in the upstream test section. Both test sections are designed such that the processes of interest (spray injection, film evaporation, film evolution) can be monitored through windows from each direction perpendicular to the direction of flow. To prevent flow disturbances or separation, the measurement chambers are designed without edges. For the experiments presented here, the lower window was replaced by a stainless-steel plate on which the AdBlue film is to be formed. The AdBlue injector is mounted upstream of the optical access. A one-hole, pressure-assisted injection nozzle (Cummins S5.3) with a maximum mass flow of 11.7 kg/h and a spray angle of 50° was used, operated at 9 bar and an injection frequency of 1 Hz. The injector is continuously cooled during operation to avoid nozzle clogging with solid urea, which would alter the spray characteristics.

The generic test bench provides a gas flow of a specific velocity and temperature similar to diesel exhaust. The gas flow velocities can be set between 1 and 15 m/s and gas temperatures of up to 700 K with 5 K increments that can be reached in the measurement section. Sensors for recording temperature, pressure and velocity allow for monitoring the process parameters. The temperature of the gas flow and the AdBlue mass flow can be controlled via custom software. All measurements presented in this study were performed with dry air (dew point of 255 K). Between the individual measurements, the optical chamber was thoroughly cleaned to ensure reproducible initial conditions.



**Figure 2.** Schematic layout of the generic exhaust gas test bench. The plenum, the inflow nozzle and the 25 D-long inlayed pipe are designed with integrated turbulence grids to prepare the flow. The injection is placed close to the “optical access I”, where the reported measurements took place.

### 2.1. Operating Points

Measurements were conducted at a total of seven different operating conditions (Table 1), covering three velocities and three temperatures. The quantity of AdBlue injected at the respective operating points was defined by means of a feeding factor,  $\alpha$ , which sets the injected amount of ammonia ( $\dot{n}_{\text{NH}_3}$ ) in relation to the amount of nitrogen oxides ( $\dot{n}_{\text{NO}_x}$ ) that would be contained in exhaust flow. The measurements, however, were carried out with dried air. If the feeding factor equals unity, the stoichiometric demand for a complete reduction of nitrogen oxides is supplied. The feeding factor is computed based on the volume flow ( $\dot{V}_{\text{Exhaust}}$ ), gas temperature ( $T$ ) and the pressure ( $p$ ) (Equation (1)). It was assumed that there is a balanced ratio of NO and NO<sub>2</sub> and that two ammonia molecules are formed per urea molecule ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ), corresponding to complete decomposition;  $\varphi$  denotes the volume fraction of NO and NO<sub>2</sub> respectively. To compute the molar exhaust gas flux ( $\dot{n}_{\text{Exhaust}}$ ) from the measured volumetric flow rate ( $\dot{V}_{\text{Exhaust}}$ ), the ideal gas law was used, where  $R$  stands for the universal gas constant.

The investigated operating points included cases with stoichiometric AdBlue injection ( $\alpha = 1$ ) and double- and triple-stoichiometric cases.

$$\alpha = \frac{\dot{n}_{\text{NH}_3}}{\dot{n}_{\text{NO}_x}} = \frac{0.65}{M_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}} \cdot \frac{\dot{m}_{\text{AdBlue}} \cdot R \cdot T}{p \cdot \dot{V}_{\text{Exhaust}} \cdot (\varphi_{\text{NO}} + \varphi_{\text{NO}_2})} \quad (1)$$

The gas temperature covers the range typical for SCR systems, with 180 °C representing the lower limit for the hydrolysis of isocyanic acid [38]. In addition, ammonium nitrate is deposited in the catalyst at temperatures well below 200 °C [2]. The velocities are chosen to be similar to gas flow rates in diesel exhaust and cover a wide range of Reynolds numbers.

**Table 1.** Operating conditions considered in this study.

No.	$\alpha$	$T/^\circ\text{C}$	$\bar{v}/\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\dot{m}_{\text{Air}}/\frac{\text{kg}}{\text{h}}$	$\dot{m}_{\text{DEF}}/\frac{\text{g}}{\text{h}}$	Reynolds Number
C1	1	180	6.5	129	697	$17.6 \times 10^3$
C2	1	250	3	51	278	$6.8 \times 10^3$
C3	1	250	6.5	111	604	$14.8 \times 10^3$
C4	1	250	10	171	929	$22.3 \times 10^3$
C5	1	350	6.5	94	507	$11.0 \times 10^3$
C6	2	250	6.5	111	1208	$14.8 \times 10^3$
C7	3	250	6.5	111	1812	$14.8 \times 10^3$

### 2.2. Film Thickness Measurement

The film thickness sensor used for the presented experiments was developed in previous work [39] and is based on the Beer–Lambert Law (Equation (2)), which relates

the attenuation of light of intensity  $I$  to the incident light intensity  $I_0$ ; the path length through an absorbing medium, which is geometrically related to the film thickness  $\delta$ ; the absorption coefficient  $\kappa$ , which is a function of wavelength  $\nu$ ; the film temperature  $T$  and wavelength-independent transmission losses  $Tr$ . The indices  $l$  and  $k$  represent the different wavelengths.

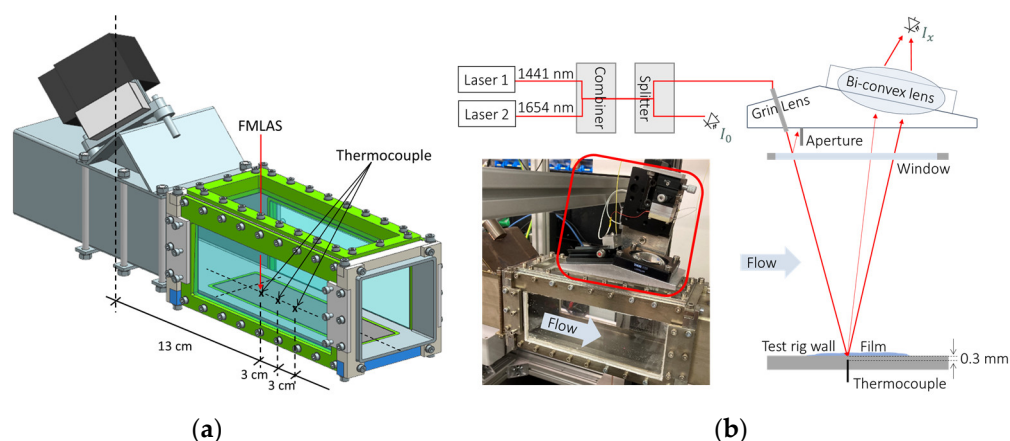
$$I(\nu_i) = I_0(\nu_i) \cdot \exp[-\kappa(\nu_i, T) \cdot \delta] \cdot Tr(i = l, k) \quad (2)$$

The robustness of the sensor is increased using a second wavelength. In this way, it is ensured that wavelength-independent transmission losses ( $Tr$ ) do not influence the measurement. The absorption coefficient  $\kappa$  is a wavelength-dependent material-specific constant that varies with temperature and concentration differences. Therefore,  $\kappa$  is replaced by the calibration constants  $a$  and  $b$  determined by a previous, one-time calibration measurement. In this way, a direct relation between the intensities before and after passing the film,  $I$  and  $I_0$ , and the liquid film thickness  $\delta$  can be established (Equation (3)).

$$\delta = a \cdot \ln \frac{I_l \cdot I_{k,0}}{I_{l,0} \cdot I_k} + b \quad (3)$$

In a previous work wavelengths of 1441 and 1654 nm were selected, which ensure that cross-sensitivities to temperature and urea concentration only have minimal influence on the measurement [40].

The sensor used in the present study is depicted in Figure 3b. Since the sensor is a single-ended transceiver, it requires only one optical access from opposite the wetted wall. This allows the film to be deposited on a stainless-steel surface, comparable to the system walls of a real SCR system. The measurement point is located in the center of the channel, 13 cm downstream from the injection nozzle (see Figure 3a). As seen in Figure 3b, light of both wavelengths is time-multiplexed and guided through a glass fiber directly to the optical access. In this way, the free path of the beam is minimized. It is decoupled with a graded index (GRIN) lens and passed through the film and reflected at the bottom wall of the channel, and the returned beam is detected by a photodiode, delivering the intensity  $I_x$ . A prior splitting of 1% of the signal allows measurement of reference intensity  $I_0$  that quantifies the intensity before the beam passes the film. Together with the calibration, the four measured intensities allow computation of the thickness of the investigated liquid film.



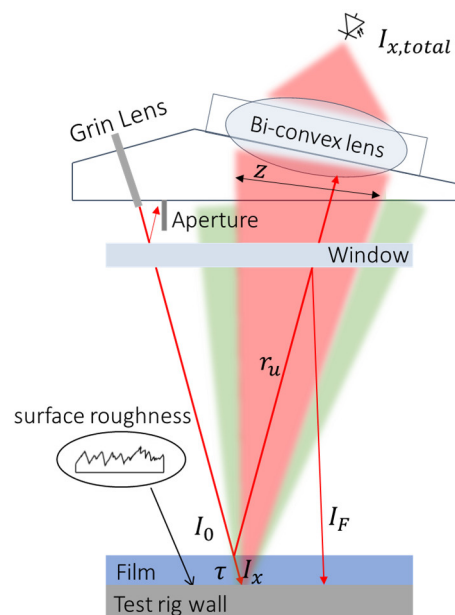
**Figure 3.** (a) Measurement section with location of film thickness measurement and thermocouples. (b) Film thickness sensor as a schematic view and mounted on top of the optical access of the SCR test rig.

To ensure comparability between the individual measurements, the injection of AdBlue was started 30 s after the start of the measurement and continued at 1 Hz

repetition rate for 330 s. The measurements were stopped after all liquid was evaporated and solid deposits had formed.

### 2.3. Error Estimation

Various influencing factors contribute to error in the measurement of the film thickness. Especially during the transition of the laser beam from one medium to another, reflections lead to falsify the measurement. During measurements on the test rig, reflections occur at the interfaces of the glass and when entering the liquid film. Furthermore, the laser beam is diffusely back-reflected from the test rig wall. Figure 4 illustrates reflections of first order and diffuse laser reflections originating from surface roughness. Shown in green is the portion of the diffused laser beam that is not detected by the sensor.



**Figure 4.** Different reflections from the laser beam when entering the channel and the diffuse reflection from the channel wall.  $I_{x,total}$ : intensity of the laser beam focused on the detector,  $I_x$ : intensity transmitted through the film,  $I_r$ : intensity reflected from the film surface,  $I_0$ : intensity before transmitting through the film,  $I_w$ : intensity reflected from the window surface,  $\tau$ : part of the transmitted and not absorbed light,  $z$ : portion of the diffuse radiation that is focused onto the detector.

In particular, the portion  $r$  of the laser light that is reflected at the film surface has a large impact in the measurement error and is discussed in detail below.

The intensity of the laser beam focused on the detector  $I_{x,total}$  is composed of the intensity transmitted through the film  $I_x$ , which is diffusely reflected back, and the intensity reflected from the film surface  $I_r$ . Using Equation (3), the relative error due to the reflection on the film surface for both wavelength  $l$  and  $k$  can be calculated with Equation (4):

$$\Delta\delta_{r,rel} = \left| 1 - \frac{\kappa \cdot \ln \frac{(I_{x,l} + I_{r,l}) \cdot I_{0,k} + b}{(I_{x,k} + I_{r,k}) \cdot I_{0,l}}}{\kappa \cdot \ln \frac{I_l \cdot I_{k,0}}{I_{l,0} \cdot I_k} + b} \right| \quad (4)$$

where  $I_0$  indicates the intensity of the laser before it passes through the film and  $r$  denotes the proportion of the light that is reflected back by the film surface. Hence,  $I_r$  is given in Equation (5). For angles of incidence up to  $30^\circ$ , the proportion  $r$  of light reflected from the film is 2.6%.



$$I_r = r \cdot I_0 \quad (5)$$

Only a portion  $z$  of the diffuse radiation  $I_x$  is focused by the bi-convex lens onto the detector;  $z$  is an important factor, since the error due to  $I_r$  increases proportionally as  $z$  decreases.  $I_x$  can be calculated according to Equation (6) with  $\tau$  describing the part of the light that is transmitted through the film and not the one which is absorbed;  $\tau$  is known from the spectra measured in [40].

$$I_x = z \cdot (1 - r) \cdot \tau \cdot I_0 \quad (6)$$

With Equations (5) and (6) and the assumption for simplification that the offset factor  $b$  is zero and  $I_{0,l}$  is equal to  $I_{0,k}$ , the error can be estimated with Equation (7).

$$\Delta\delta_{r,rel} \approx \left| 1 - \frac{\ln\left(\frac{(1-r) \cdot \tau_l + r}{(1-r) \cdot \tau_k + r}\right)}{\ln\left(\frac{\tau_l}{\tau_k}\right)} \right| \quad (7)$$

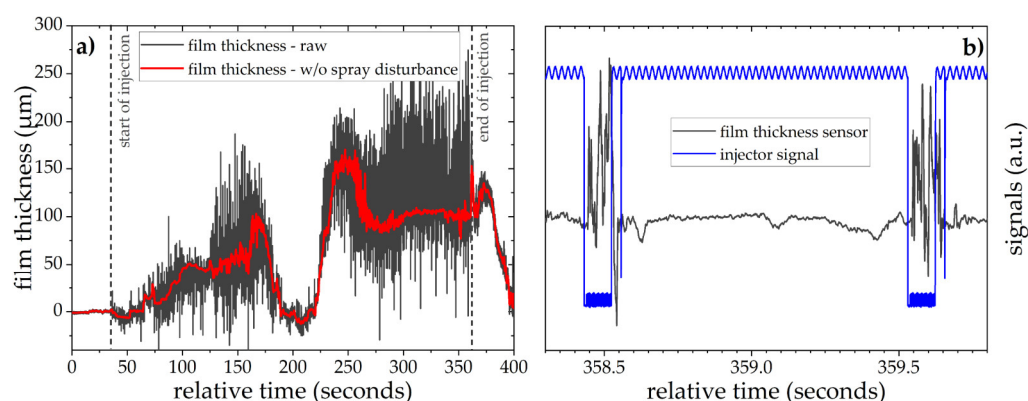
Further errors are caused by reflections on the window surface ( $I_w$ ), fluctuations in signal intensity resulting from instabilities in the laser intensity and an increase of the urea concentration in the film during the measurement. The influence of urea concentration on film measurement was investigated in [40]. Another major influencing factor would be the roughness of the test rig surface. However, this can be compensated for by establishing an offset determination before each measurement. An overview of all maximum quantified errors is shown in Table 2 for a film thickness of 100  $\mu\text{m}$ .

**Table 2.** Overview of all quantified errors.

Film thickness	100 $\mu\text{m}$
Reflection on film surface $\Delta\delta_{r,rel}$	4.9%
Reflection on window surface $I_w$	1.6%
Fluctuations in signal intensity	1.5%
Urea concentration	1.2%
Maximum total errors	9.2%

#### 2.4. Spray Disturbance

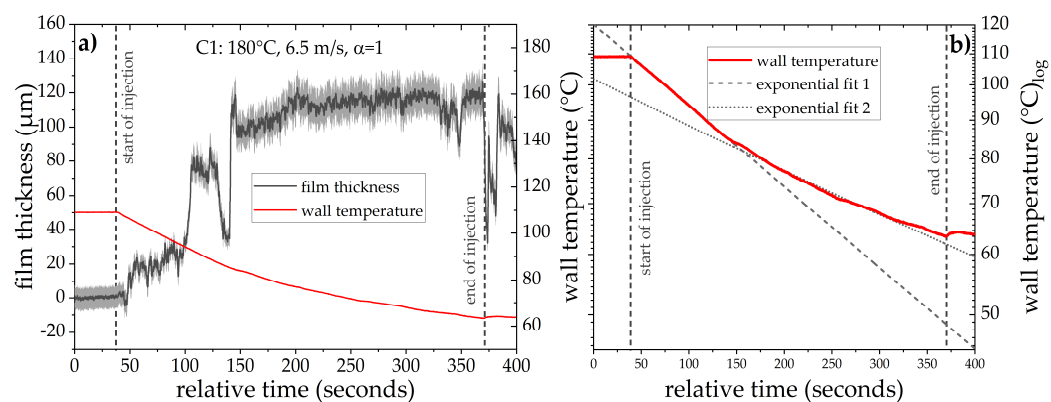
The measurement point, 13 cm downstream from the injection, was chosen so that a film forms at this location at each operating point. This causes the laser beam to pass through the spray when AdBlue is injected, resulting in a deflection of the laser beam and a disturbance of the measurement signal. In order to be able to reliably trace this disturbance to the spray droplets, the opening time of the injector was also recorded with an optocoupler. Each time the injector opens, the voltage signal drops. With this it was possible to superimpose both signals. Figure 5 (left) shows the raw signal of the film thickness in black, and the start and the end of the injection of AdBlue. In the area where spray is injected, the signal has significant interference. Figure 5 (right) shows a closeup of the same film signal and additionally the signal of the optocoupler. Each time the injector opens, the film signal is disturbed. The disturbance starts when the injector opens and continues until shortly after it closes, which can be explained by the spatial offset between the measurement point and the nozzle. The droplets flying through the measuring area reflect the laser beam and the remaining signal arriving at the  $I_x$  detector does not contain accurate information about the film. To compensate for this effect, this time frame was excluded from further processing. The result is shown in Figure 5 (left, red line).



**Figure 5.** (a) Raw signal of the film thickness in black, the start and the end of AdBlue injection, and the film signal without spray disturbance in blue. (b) Section of film signal and the signal of the optocoupler for two arbitrary injection events.

### 3. Experimental Results

In this section, the results of the film thickness measurements are presented. A special focus is on the first operating point C1 ( $180\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $6.5\text{ m/s}$  and  $\alpha = 1$ ). Figure 6a shows the results of a single measurement at this operating point; on the ordinate on the left, the film thickness (black) is plotted in  $\mu\text{m}$ , on the ordinate on the right, the wall temperature (red) is given in  $^\circ\text{C}$ . The wall temperature is measured with a thermocouple that is positioned  $0.3\text{ mm}$  beneath the surface at the same location as the film thickness measurement. The elapsed time is plotted on the abscissa. The measurement results shown were taken at a frequency of  $140\text{ Hz}$ .



**Figure 6.** (a) Film thickness (black) of AdBlue at  $180\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $6.5\text{ m/s}$ ,  $\alpha = 1$  and wall temperature (red) measured at the same location  $0.3\text{ mm}$  below the surface. The dashed vertical lines marked the beginning and end of AdBlue injection, the uncertainty is indicated in gray. (b) Wall temperature compared to exponential fit.

In postprocessing, the interference of the measurement signal by the spray is removed (Figure 5). The lasers are modulated with a top-heat profile at  $140\text{ Hz}$ . Two phases of the modulated laser signal are thereby averaged and a moving average is then applied after calculating the film thickness to minimize noise. The effective measurement rate after averaging is  $14\text{ Hz}$ .

For all measurement points, the injection starts  $30\text{ s}$  after the beginning of the measurements, as indicated in the plot by a dashed vertical line. The injection is stopped after  $330\text{ s}$  and also marked by a dashed vertical line. Before starting the injection, the wall is not wetted and a constant signal of the clean stainless-steel surface is measured. This constant signal is used for the in situ determination of the offset-signal quantified by the calibration constant  $b$  (Equation (3)).

After the beginning of the injection, the film thickness increases over time. Particularly noticeable is the decrease in the film thickness in the time range between 100 and 150 s and the subsequent increase, just before it reaches a quasi-steady state. This can be explained by the observation that droplets, driven by the flow, ran through the measuring area. At temperatures below the Leidenfrost point, separated spots of boiling liquid appear on the hot wall. Their relative area increases in time while the wetted substrate is cooled by the spray. The single drops flow together until a closed film is formed and the heat flux reaches its maximum [12]. Depending on the operating point, this effect varies in intensity.

After the AdBlue injection is ended, the film thickness initially drops abruptly. This is to be expected because the film evaporates and is simultaneously drawn out of the measurement chamber due to the high temperature and shear flow. Particularly interesting is the time range between 380 and 400 s in which the film thickness increases again. This is a result of the gradual drying of the film in the direction of flow. The remaining film at the phase boundary between liquid urea–water solution and solid deposit is pushed forward. Subsequently, the film evaporates completely and only solid deposits remain.

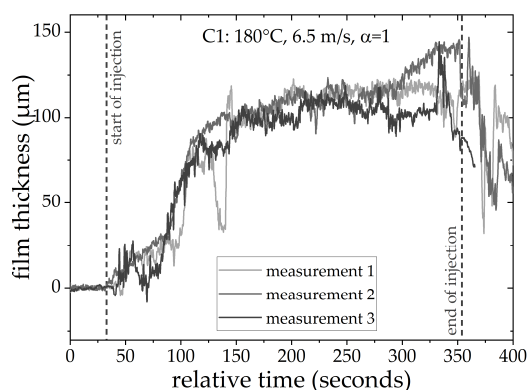
Immediately after the start of injection, an apparent “negative” film thickness can be seen. This can be explained with the observation that, at the beginning of the injection, the wall temperature is very high. Since AdBlue is injected at 1 Hz, deposits can form and dissolve between individual spray impacts at the beginning of the measurement. Since the sensor was not designed to measure deposits, it provides the unphysical result of a negative film. In order to verify this hypothesis, another measurement was carried out in which the injection was stopped after 20 cycles. In a subsequent examination, it was found that deposits had already formed. For the remainder of the measurement, however, this effect played a subordinate role, since the deposits only formed locally and appeared to be dissolved as soon as a continuous film was present [41].

To better understand the influence between film formation, wall temperature and heat flux, the wall temperature in Figure 6b is plotted logarithmically. Two exponential fits were fitted to the curve in the time prior to the formation of a closed film and afterwards. It is evident that the exponent at which the wall temperature changes coincides with formation of a quasi-stationary film. This effect was expected, as the heat flux reaches its maximum, when the substrate is completely wetted by the liquid. Here, the distinct change in the exponent indicates the transition from spray cooling (separated wetted regions) to pool boiling (closed film). Spray cooling causes a stronger cooling of the wall than a closed liquid film. The timing of the regime change is reflected in both the wall temperature and the film measurements. However, there is an offset of about 13 s between the apparent stagnation of the film thickness (ca. 140 s) and the change in the wall cooling rate (ca. 153 s). This time offset can be explained by the measurement location 0.3 mm below the surface, which leads to a low-pass filtered measurement of the wall temperature.

In order to investigate the reproducibility of these findings, three repeated independent measurements were conducted at this operational point (C1) Table 1. In Figure 7, the results of these measurements are compared. All three measurements show similar behavior in terms of film buildup, convergence towards a quasi-stationary thickness and decrease of film thickness.

In the first phase of spray cooling, in which a closed film has not yet formed, deviations were observed between the three individual measurements. These differences are a result of the 0 D measurement, which can only provide information on the film thickness within an area of 1 mm<sup>2</sup> area, while the spray impacts on an area of 84 mm × 100 mm. During the initial phase of AdBlue injection, single droplets are formed. Driven by the shear flow, they move in the flow direction. The thickness measured during this phase therefore depends on whether a droplet initially forms in the investigated area or not. The location at which droplets form and their movement paths is different during each

individual measurement, which explains the differences. Nevertheless, the standard deviation after convergence (200–300 s) of the film thickness is 3.4% and thus below the maximum specified error (see Table 2). Despite the differences in the spray cooling phase, the cooling rate through spray cooling show a good comparability with a standard deviation of 5.5% in relation to the gradient of the wall temperature.



**Figure 7.** Repeated measurements of the first operating point C1 (180 °C, 6.5 m  $3 \frac{m}{s}$ ,  $\alpha = 1$ ). The dashed vertical lines marked the beginning and end of AdBlue injection.

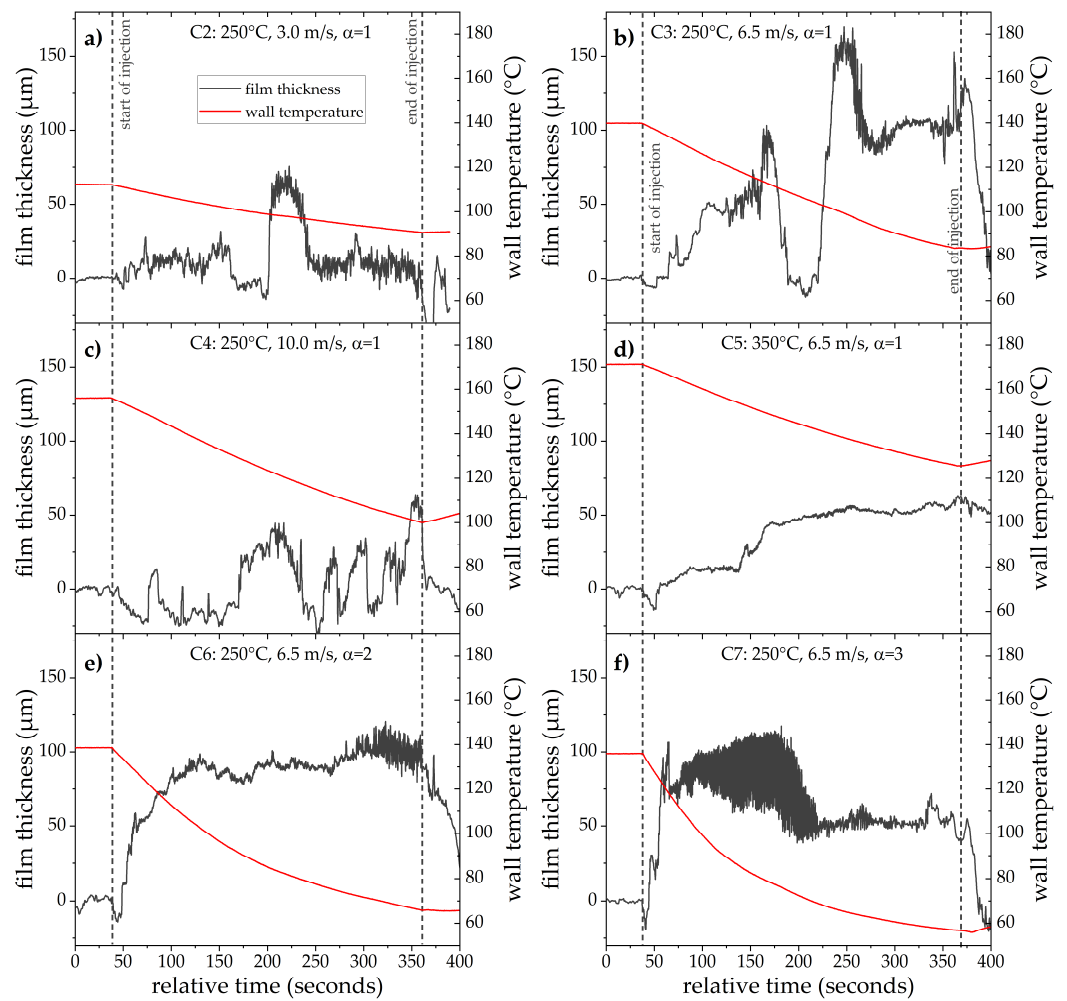
The remaining six operating points are shown in Figure 8. As a supplement, the deposition after the experiments at the corresponding operation conditions is shown in Figure 9.

All seven cases show different film-formation behavior, which is also evident in the deposits. The formation of a quasi-stationary film as in case 1 (Figure 6a) can be also seen in the cases 2, 3, 6 and 7 (Figure 8a,b,e,f). For the two hyperstoichiometric cases (case 6 and 7, Figure 8e,f), the increased mass flux of impinging spray leads to an enhanced wall cooling. Together with the larger mass flow of AdBlue, a closed film forms almost initially at the start of the injection.

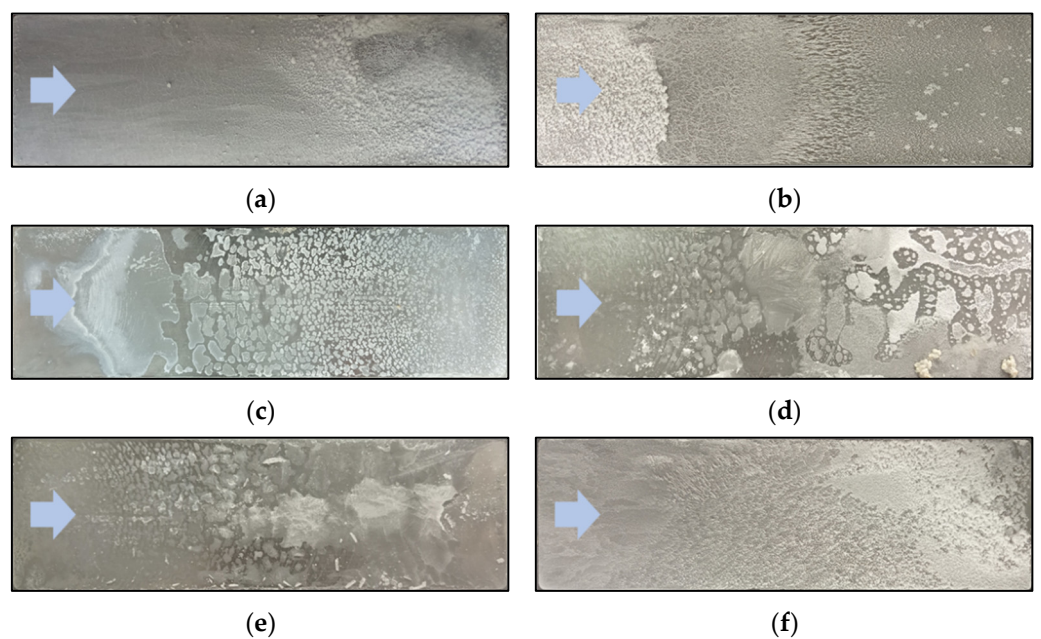
In the second case (Figure 8a), the lower convection velocity results in lower heat transfer by convection, which reduces the initial wall temperature compared to case 3. In both cases, the gas temperature is 250 °C and the wall temperature is constant before the injection starts, but the velocity is 3 m/s, which is much lower than the 6.5 m/s used for case 3. In addition,  $\alpha$  is proportional to the volume flow of the gas (see Equation (1)), which leads to less AdBlue being injected in absolute terms in case 2 compared to case 3. After 250 s, a quasi-stationary film forms, which is about ten times thinner (11  $\mu\text{m}$ ) than the film in case 3 (105  $\mu\text{m}$ ).

In contrast to case 3 at 250 °C, 6.5 m/s and  $\alpha = 1$  (Figure 8b) where a quasi-stationary film is formed at 250 s, such a behavior is not seen in case 4 (Figure 8c) of the same temperature but different velocity. In case 4 (Figure 8c), in contrast, the shear flow over the film is strongly increased with 10 m/s, which also clearly influences the film formation.

For case 5, which has the highest temperature of 350 °C, the film grows steadily without showing any sharp gradient in height. After stopping the injection, however, the film thickness does not decrease, unlike in all other cases. Since the wall temperature is so high, the urea deposits liquefy and melt, so that a film can still be seen after the injection. Only after the channel is switched off and cooled do solid deposits form (see Figure 9e), which are also clearly distinguishable from the deposits in the other cases.



**Figure 8.** Film thickness measurements (black) of AdBlue and wall temperature (red) measured at the same location 0.3 mm below the surface. The dashed vertical lines marked the beginning and end of AdBlue injection. Measurements were performed at operation points listed as follows: (a) 250 °C, 3  $\frac{m}{s}$ ,  $\alpha = 1$ ; (b) 250 °C, 6.5  $\frac{m}{s}$ ,  $\alpha = 1$ ; (c) 250 °C, 10  $\frac{m}{s}$ ,  $\alpha = 1$ ; (d) 350 °C, 6.5  $\frac{m}{s}$ ,  $\alpha = 1$ ; (e) 250 °C, 6.5  $\frac{m}{s}$ ,  $\alpha = 2$ ; (f) 250 °C, 6.5  $\frac{m}{s}$ ,  $\alpha = 3$ .





(g)

**Figure 9.** Deposits after the end of AdBlue injection and evaporation of the water: (a) 180 °C, 6.5  $\frac{m}{s}$ ,  $\alpha = 1$ ; (b) 250 °C, 3  $\frac{m}{s}$ ,  $\alpha = 1$ ; (c) 250 °C, 6.5  $\frac{m}{s}$ ,  $\alpha = 1$ ; (d) 250 °C, 10  $\frac{m}{s}$ ,  $\alpha = 1$ ; (e) 350 °C, 6.5  $\frac{m}{s}$ ,  $\alpha = 1$ ; (f) 250 °C, 6.5  $\frac{m}{s}$ ,  $\alpha = 2$ ; (g) 250 °C, 6.5  $\frac{m}{s}$ ,  $\alpha = 3$ .

#### 4. Numerical Methodology and Simulation Setup

Additionally, numerical simulations were carried out. For this purpose, case 1 was selected, which was also discussed in more detail in the Section 3 and was also measured repeatedly.

In the present work, an Eulerian–Lagrangian-based large eddy simulation (LES) approach is applied to describe the turbulent two-phase flow of AdBlue injection into an air environment, spray dynamics, spray–wall interaction and AdBlue film formation in the experimentally investigated SCR system. Accordingly, the turbulent carrier phase is captured by following the LES framework in which the filtered governing equations of mass, momentum energy and species are solved. In particular, the one-equation subgrid scale (SGS) model is adopted to capture the flow turbulence using the open source CFD software OpenFOAM v1612+ (OpenCFD Ltd., Reading, UK) [42]. More details about the LES and respective model formulation in the OpenFOAM version used can be found in [26]. The AdBlue injection and subsequent spray dynamics processes are described by a Lagrange–particle-tracking method as designed in [43,44]. In this work, instead of using spray atomization models, parcels with predefined droplet size distribution are injected, while the secondary breakup is neglected owing to its minimal influence [43,44] due to the low Weber number ( $We$ ) of the droplets as also shown later in the results obtained. Since the AdBlue consists of 67.5 wt.% of water and 32.5 wt.% urea, which exhibit significant different thermophysical properties, the liquid phase (both spray droplet and wall film) needs to be described by a multicomponent approach. Especially, the evaporation of AdBlue droplet has peculiar characteristics as demonstrated in [43]. Thereby, owing to considerably higher volatility, water evaporates first followed by urea [45]. More details about the adopted multicomponent droplet evaporation model are reported in [43,44].

For SCR systems, the injector nozzles are operated with very moderate injection pressure in the narrow exhaust duct leading to intense spray–wall impingement and film formation. Therefore, a reliable description of spray–wall impingement, wall film formation and subsequent multicomponent film transport dynamics are highly imperative. A short description of the adopted models follows.

##### 4.1. Spray–Wall Impingement

As pointed out above, in this work the applied spray–wall interaction model is based on Kuhnke [35] in which the spray regimes are defined by means of two dimensionless parameters,  $T^*$  and  $K$ , describing the wall temperature and the incident droplet characteristics, respectively:

$$T^* \equiv \frac{T_w}{T_{sat}} \quad (8)$$

where  $T^*$  represents the dimensional temperature,  $T_w$  is the wall temperature and  $T_{sat}$  the saturation/boiling point temperature of liquid:

$$K = We^{\frac{5}{8}} La^{\frac{1}{8}}, We = \frac{\rho V_n^2 d}{\sigma}, La = \frac{\rho \sigma d}{\mu^2} \quad (9)$$

where  $K$  represents the kinematic parameter of droplet as function of Weber- and Laplace number, with  $\rho, \sigma$  and  $\mu$  being the droplet density, surface tension and viscosity, respectively.  $V_n$  is the droplet velocity normal to the wall with diameter  $d$ . This way, various regimes such as rebound, splashing, deposition and thermal breakup can be defined in a  $K - T^*$  diagram, as suggested by Kuhnke [35].

#### 4.2. Thin Film Governing Equations

In OpenFOAM, the wall film is described by the so-called thin film approach, in which the governing equations for mass, momentum, energy and species are solved in a 2D-auxiliary mesh along the wall where spray-wall interactions take place. Considering AdBlue as an incompressible liquid and following the thin film approximation, the continuity equation can be rewritten as function of film thickness,  $\delta$ , by considering single face area:

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} + \nabla \cdot (\delta U_f) = S_{\text{imp}} + S_{\text{evap}} \quad (10)$$

where the first term on the left side expresses the transient evolution of the film thickness while the second term accounts for the convective contribution with the film velocity,  $U_f$ . The two terms on the right side represent the source term due to spray impingement and mass transfer during the film evaporation, respectively. The term  $S_{\text{imp}}$  can have both negative and positive contribution depending on whether the impact results in a deposition or impingement-induced film breakup. It can be defined as:

$$S_{\text{imp}} = \frac{4\pi\rho}{3A\rho_f\Delta t} \sum_{i=1}^{N_d} r_i^3 \quad (11)$$

where  $\rho_f$  is film density,  $A$  the face area,  $\Delta t$  the time step and  $N_d$  the number of interacting droplets with radius  $r_i$ . In order to describe the transport of AdBlue wall film that contains more than one component, a species transport equation needs to be solved for  $Y_k$  species. This yields:

$$\frac{\partial \delta Y_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\delta Y_k U_f) = S_{\text{imp},k} + S_{\text{evap},k} \quad (12)$$

where the source terms due to spray impingement and evaporation in the right side are related to individual species  $k$ . Generally, the energy balance in the film consists of heat exchange both with the carrier phase and the wall together with contribution from the impinging spray,  $S_H$ :

$$\frac{\partial \delta H}{\partial t} + \nabla \cdot (\delta H U_f) = J_g - J_w + S_H \quad (13)$$

where the quantity  $J_g$  is the heat exchange between the film and the gas phase owing to both temperature gradient and evaporation, and  $J_w$  the heat exchange with the wall. The momentum transport in the film can be expressed as:

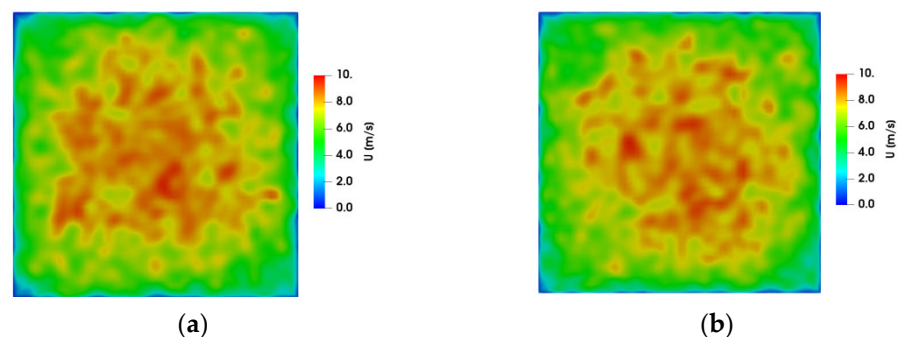
$$\frac{\partial \delta U_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\delta U_f U_f) = \frac{1}{\rho_f} \nabla (\delta P_f) - \tau_f + \tau_w + \delta g_t + S_U \quad (14)$$

where the essential contributions are represented in the right side by the source term due to the pressure gradient, the shear force along the film free surface (gas side), the shear force along the wall-film interface, the gravitational force and finally the source term due to the spray impingement on the film, respectively. The reader can find more details of this model in [35].

The effect of the substrate wettability is not considered in the present computational model. The geometry of the total wetted spot is possibly not precise. Nevertheless, the dynamics of the liquid film in the spray impact region is considered accurately in the model. Therefore, the evolution of the film thickness in this region should be predicted correctly.

#### 4.3. Numerical Setup

In order to assess the predictive capability of the adopted numerical framework and to subsequently carry out numerical sensitivity studies, the generic SCR channel is discretized by fully conformal hexahedral mesh with ca. 1.7 M control volumes. As pointed out in [46], instead of considering the extended 25 D (see Section 2), only 1 D channel length is considered while the fully turbulent inlet boundary condition is insured by a digital filtered inlet method, as proposed by Klein et al. [46]. This allows downsizing the computational domain and thereby reduces considerably the computational cost. The resulting turbulent inlet velocity profile for the case 1 (C1) is depicted in Figure 10 for two arbitrary instances suggesting a fully developed inflow condition. The AdBlue spray is represented by approximately 600,000 computational parcels for each injection event. The simulations are performed on the 2xIntel® Xeon® Platinum 9242 Processor (3.8 GHz) using domain decomposition method available in OpenFOAM. Thereby, the computational time for 1 s of physical time with one injection event is estimated at approximately 255 CPU hours for the C1 configuration. In this way, by running a parallel computation with 60 processors, the simulation of 1 s of physical time takes ca. 4:15 h. Considering the associated computational cost and the fact that AdBlue film buildup takes relatively longer physical time with many subsequent injection events (50–100), the present numerical study is carried out only for the C1 configuration.



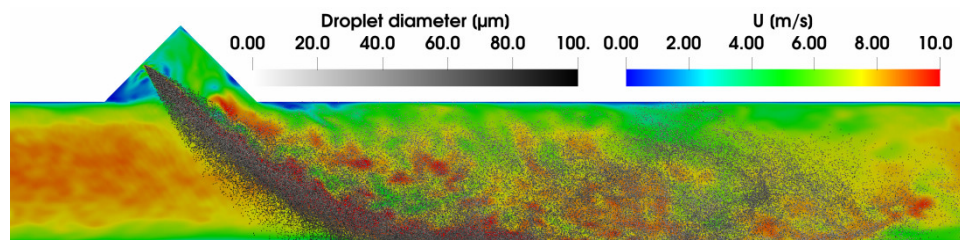
**Figure 10.** The two instances of inlet boundary conditions based on the digital filtered method [46] at: (a) 1 sec; (b) 2 sec.

### 5. Numerical Results and Experimental Validation

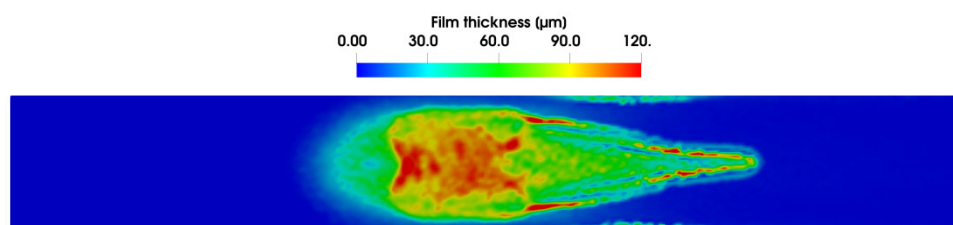
As already stated in the previous section, the AdBlue injected at moderate pressure results in a weakly atomized spray that interacts with the SCR wall boundary especially the lower SCR wall. The spray dynamic is monitored in terms of the spray morphology, the droplet velocity and size, the spray–wall interaction and the liquid wall–film formation and subsequent evolution. The spray profile obtained is depicted in Figure 11, where it is superposed by the carrier gas velocity profile. Due to their lower momentum, the smaller droplets generally are carried away by the turbulent cross-flow while the larger droplets are responsible for the intense wall impingement events. These result in an AdBlue wall film whose formation and subsequent evolution are observed in Figure 12 in terms of film thickness. The film dynamic includes the accumulation of impinging droplets and the subsequent transport of formed wall film primarily due to impingement pressure unless there is a gravity force component tangent to a possibly inclined wall plane. The thickness of the wall film is higher towards the spray front due to continuous



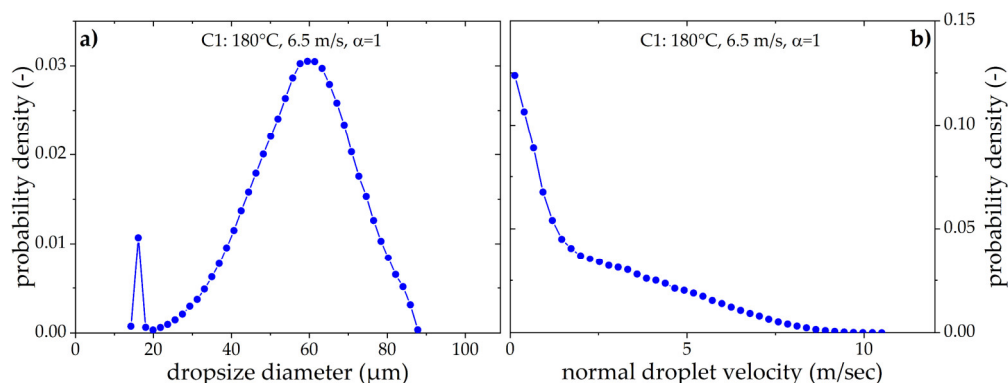
accumulation of impinged mass. To further quantify the spray–wall interaction, the impinging droplet size and corresponding velocity (normal to the wall) distribution are plotted in Figure 13, suggesting reasonably that larger-sized droplets (Sauter mean diameter~63  $\mu\text{m}$ ) with lower normal velocity impinge on the wall. Furthermore, these droplets feature low We-number (Figure 14, left) and relatively small La-number (Figure 14, right), which are responsible for the deposition of the impinging droplets and formation of Adblue wall film, as also reported in [34,35].



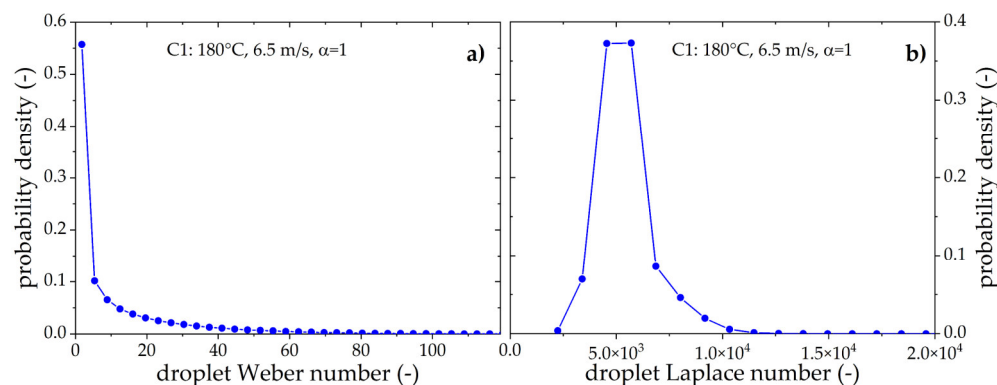
**Figure 11.** Injection and resulting spray dynamics in configuration C1: jet injection, evaporating spray convection by turbulent cross-flow, droplet–wall interaction, film formation and transport.



**Figure 12.** Formation and evolution of Adblue thin film in configuration C1.

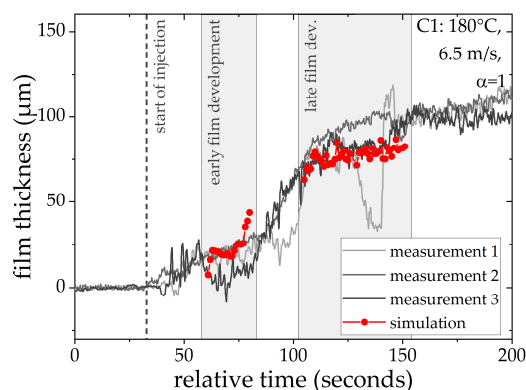


**Figure 13.** Distribution of impinging droplets: (a) diameter size and (b) velocity normal to the wall.



**Figure 14.** Distribution of impinging droplets: (a) Weber number and (b) Laplace number.

In order to evaluate the predictability of the numerical methodology adopted, the evolution and buildup of the AdBlue wall film are compared against the experimental film thickness obtained for case 1 (C1) shown in Figure 15, especially during the early and late injection phase. The result shows reasonably good agreement with experiment for the measurement location. The continuous buildup of AdBlue wall film in the early film development phase is well captured by both experiment and numerical simulation but for only 21 injection events due to limited computational time. To gain more insight into the process evolution while further assessing the predictive capability of the suggested numerical model, a simulation is performed with an initial wall film thickness of 50  $\mu\text{m}$  corresponding to a late injection stage for configuration C1. The film is allowed to further build during the next series of injections. The resulting evolution of the AdBlue wall film is compared with the experiment for only 35 injection events. Considering the complex nature of spray–wall interaction and liquid film buildup, the simulated result exhibits a similar trend to the experiment for film thickness evolution. The good agreement observed clearly demonstrates not only the predictive capability of the present numerical method, but also confirms its potential to simulate complex spray–wall-interaction phenomena as encountered in a SCR–DeNO<sub>x</sub> system.



**Figure 15.** Comparison of AdBlue film thickness evolution during early and late injection stage for the configuration C1.

## 6. Conclusions

In this work, film thicknesses were successfully measured with a sensor system based on absorption spectroscopy in a highly dynamic high-temperature process mimicking SCR conditions. The film measurement was performed directly after spray injection, on a rough surface and in situ of a hot gas flow. It was shown that reproducible film thicknesses with a standard deviation of 3.4% after convergence can be generated in the existing generic SCR test bench. In addition, typical spray–wall interaction regimes were identified and characterized in terms of the film thickness and wall temperature measurements.

Numerical modeling of the spray–wall impingement and film formation and subsequent film transport was applied and used to simulate the experimentally investigated SCR system. With these simulations, the film dynamics were reproduced reasonably well. The numerical framework adopted has potential to achieve more detailed LES-based numerical simulations and subsequent analysis. In the future, such an analysis will include the complex deposit formation, urea decomposition and NO<sub>x</sub> reduction for conditions close to real SCR systems.

**Author Contributions:** Experiment concept, A.S. (Anna Schmidt) and S.W.; Experiment realization and data collection, A.S. (Anna Schmidt); Data evaluation and discussion Experiment, A.S. (Anna Schmidt), M.B., I.V.R., A.D., J.H., S.W.; Data evaluation and discussion Numeric, K.N.; A.S. (Amsini Sadiki); Writing—original draft preparation, A.S. (Anna Schmidt), M.B. and K.N.; Writing—review and editing, A.S. (Anna Schmidt), M.B., I.V.R., K.N., A.S. (Amsini Sadiki), A.D., J.H. and S.W.; Supervision, S.W. and A.D.; All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** Funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation)-Projektnummer 237267381-TRR 150.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** on request at the authors.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Forzatti, P. Present status and perspectives in de-NO<sub>x</sub> SCR catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *222*, 221–236, doi:10.1016/S0926-860X(01)00832-8.
2. Votsmeier, M.; Kreuzer, T.; Lepperhoff, G. Automobile exhaust control. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley: New York, NY, USA, 2000; pp. 407–424.
3. Brack, W.; Heine, B.; Birkhold, F.; Kruse, M.; Deutschmann, O. Formation of Urea-Based Deposits in an Exhaust System: Numerical Predictions and Experimental Observations on a Hot Gas Test Bench. *Emiss. Control Sci. Technol.* **2016**, *2*, 115–123, doi:10.1007/s40825-016-0042-2.
4. Mundo, C.; Sommerfeld, M.; Tropea, C. Droplet-wall collisions: Experimental studies of the deformation and breakup process. *Int. J. Multiph. Flow* **1995**, *21*, 151–173, doi:10.1016/0301-9322(94)00069-V.
5. Yarin, A.L.; Roisman, I.V.; Tropea, C. *Collision Phenomena in Liquids and Solids*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2017.
6. Yarin, A.L. DROP IMPACT DYNAMICS: Splashing, Spreading, Receding, Bouncing. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **2006**, *38*, 159–192, doi:10.1146/annurev.fluid.38.050304.092144.
7. Cossali, G.E.; Santini, M.; Marengo, M. Single-Drop Empirical Models for Spray Impact on Solid Walls: A review. *At. Sprays* **2005**, *15*, 699–736, doi:10.1615/AtomizSpr.v15.i6.50.
8. Josserand, C.; Thoroddsen, S.T. Drop Impact on a Solid Surface. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **2016**, *48*, 365–391, doi:10.1146/annurev-fluid-122414-034401.
9. Liang, G.; Mudawar, I. Review of drop impact on heated walls. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2017**, *106*, 103–126, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.10.031.
10. Breitenbach, J.; Roisman, I.V.; Tropea, C. From drop impact physics to spray cooling models: A critical review. *Exp. Fluids* **2018**, *59*, doi:10.1007/S00348-018-2514-3.
11. Tenzer, F.M.; Roisman, I.V.; Tropea, C. Fast transient spray cooling of a hot thick target. *J. Fluid Mech.* **2019**, *881*, 84–103, doi:10.1017/jfm.2019.743.
12. Estes, K.A.; Mudawar, I. Correlation of sauter mean diameter and critical heat flux for spray cooling of small surfaces. *Int. J. Heat Mass Transf.* **1995**, *38*, 2985–2996, doi:10.1016/0017-9310(95)00046-C.
13. Rini, D.P.; Chen, R.-H.; Chow, L.C. Bubble Behavior and Nucleate Boiling Heat Transfer in Saturated FC-72 Spray Cooling. *J. Heat Transf.* **2002**, *124*, 63–72, doi:10.1115/1.1418365.
14. Birkhold, F.; Meingast, U.; Wassermann, P.; Deutschmann, O. *Analysis of the Injection of Urea-Water-Solution for Automotive SCR DeNO<sub>x</sub>-Systems: Modeling of Two-Phase Flow and Spray/Wall-Interaction*; SAE Technical Paper Series; SAE International: Warrendale, PA, USA, 2006.
15. Grout, S.; Blaisot, J.B.; Pajot, K.; Osbat, G. Experimental investigation on the injection of an urea–water solution in hot air stream for the SCR application: Evaporation and spray/wall interaction. *Fuel* **2013**, *106*, 166–177, doi:10.1016/j.fuel.2012.09.022.
16. Koebel, M.; Elsener, M.; Kleemann, M. Urea-SCR: A promising technique to reduce NO<sub>x</sub> emissions from automotive diesel engines. *Catal. Today* **2000**, *59*, 335–345, doi:10.1016/S0920-5861(00)00299-6.
17. Liao, Y.; Eggenschwiler, P.D.; Rentsch, D.; Curto, F.; Boulouchos, K. Characterization of the urea-water spray impingement in diesel selective catalytic reduction systems. *Appl. Energy* **2017**, *205*, 964–975, doi:10.1016/j.apenergy.2017.08.088.
18. Liao, Y.; Furrer, R.; Eggenschwiler, P.D.; Boulouchos, K. Experimental investigation of the heat transfer characteristics of spray/wall interaction in diesel selective catalytic reduction systems. *Fuel* **2017**, *190*, 163–173, doi:10.1016/j.fuel.2016.11.035.
19. Munnannur, A.; Chiruta, M.; Liu, Z.G. *Thermal and Fluid Dynamic Considerations in Aftertreatment System Design for SCR Solid Deposit Mitigation*; SAE International: Warrendale, PA, USA, 2012.
20. Nishioka, A.; Sukegawa, Y.; Katogi, K.; Mamada, H.; Kowatari, T.; Mukai, T.; Yokota, H. *A Study of a New Aftertreatment System (2): Control of Urea Solution Spray for Urea-SCR*; SAE International: Warrendale, PA, USA, 2006.

21. Postrioti, L.; Brizi, G.; Ungaro, C.; Mosser, M.; Bianconi, F. A methodology to investigate the behaviour of urea-water sprays in high temperature air flow for SCR de-NOx applications. *Fuel* **2015**, *150*, 548–557, doi:10.1016/j.fuel.2015.02.067.
22. Shahariar, G.H.; Lim, O.T. A Study on Urea-Water Solution Spray-Wall Impingement Process and Solid Deposit Formation in Urea-SCR de-NOx System. *Energies* **2019**, *12*, 125, doi:10.3390/en12010125.
23. Shahariar, G.M.H.; Lim, O.T. Investigation of urea aqueous solution injection, droplet breakup and urea decomposition of selective catalytic reduction systems. *J. Mech. Sci. Technol.* **2018**, *32*, 3473–3481, doi:10.1007/s12206-018-0651-5.
24. Spiteri, A.; Eggenschwiler, P.D.; Liao, Y.; Wigley, G.; Michalow-Mauke, K.A.; Elsener, M.; Kröcher, O.; Boulouchos, K. Comparative analysis on the performance of pressure and air-assisted urea injection for selective catalytic reduction of NOx. *Fuel* **2015**, *161*, 269–277, doi:10.1016/j.fuel.2015.08.061.
25. Stritzke, F.; van der Kley, S.; Feiling, A.; Dreizler, A.; Wagner, S. Ammonia concentration distribution measurements in the exhaust of a heavy duty diesel engine based on limited data absorption tomography. *Opt. Express* **2017**, *25*, 8180–8191, doi:10.1364/OE.25.008180.
26. Strots, V.O.; Santhanam, S.; Adelman, B.J.; Griffin, G.A.; Derybowski, E.M. Deposit Formation in Urea-SCR Systems. *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **2009**, *2*, 283–289, doi:10.4271/2009-01-2780.
27. Xu, L.; Watkins, W.; Snow, R.; Graham, G.; McCabe, R.W.; Lambert, C.; Carter, R.O. *Laboratory and Engine Study of Urea-Related Deposits in Diesel Urea-SCR After-Treatment Systems*; SAE Technical Paper Series; SAE International: Warrendale, PA, USA, 2007.
28. Prabhu, S.S.; Nayak, N.S.; Kapilan, N.; Hindasageri, V. An experimental and numerical study on effects of exhaust gas temperature and flow rate on deposit formation in Urea-Selective Catalytic Reduction (SCR) system of modern automobiles. *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *111*, 1211–1231, doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.09.134.
29. Birkhold, F.; Meingast, U.; Wassermann, P.; Deutschmann, O. Modeling and simulation of the injection of urea-water-solution for automotive SCR DeNOx-systems. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *70*, 119–127, doi:10.1016/j.apcatb.2005.12.035.
30. Budziankou, U.; Börnhorst, M.; Kuntz, C.; Deutschmann, O.; Lauer, T. Deposit Formation from Urea Injection: A Comprehensive Modeling Approach. *Emiss. Control Sci. Technol.* **2020**, *6*, 211–227, doi:10.1007/s40825-020-00159-x.
31. Kim, J.Y.; Ryu, S.H.; Ha, J.S. Numerical Prediction on the Characteristics of Spray-Induced Mixing and Thermal Decomposition of Urea Solution in SCR System. In Proceedings of the ASME 2004 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference, Long Beach, CA, USA, 24–27 October 2004; pp. 165–170.
32. Birkhold, F. *Selektive Katalytische Reduktion von Stickoxiden in Kraftfahrzeugen: Untersuchung der Einspritzung von Harnstoffwasserlösung*; Karlsruher Institut für Technologie: Karlsruhe, Germany, 2007.
33. Börnhorst, M.; Deutschmann, O. Single droplet impingement of urea water solution on a heated substrate. *Int. J. Heat Fluid Flow* **2018**, *69*, 55–61, doi:10.1016/j.ijheatfluidflow.2017.10.007.
34. Kuhnke, D. *Spray Wall Interaction Modelling by Dimensionless Data Analysis*; Shaker: Aachen, Germany, 2004.
35. Kaario, O.T.; Vuorinen, V.; Zhu, L.; Larmi, M.; Liu, R. Mixing and evaporation analysis of a high-pressure SCR system using a hybrid LES-RANS approach. *Energy* **2017**, *120*, 827–841, doi:10.1016/j.energy.2016.11.138.
36. Schmidt, A.; van der Kley, S.; Wagner, S. Optically accessible generic exhaust gas test bench for the investigation of fundamental SCR-relevant processes. *Appl. Opt.* **2020**, *59*, 6953–6958, doi:10.1364/AO.397574.
37. Hartl, S. (Darmstadt, Germany). Personal communication, November 2020.
38. Schmidt, A.; Kühnreich, B.; Kittel, H.; Tropea, C.; Roisman, I.V.; Dreizler, A.; Wagner, S. Laser based measurement of water film thickness for the application in exhaust after-treatment processes. *Int. J. Heat Fluid Flow* **2018**, *71*, 288–294, doi:10.1016/j.ijheatfluidflow.2018.04.013.
39. Schmidt, A.; Kühnreich, B.; Kittel, H.; Tropea, C.; Roisman, I.V.; Dreizler, A.; Wagner, S. Diode Laser Based Film Thickness Measurement of DEF. In Proceedings of the Imaging and Applied Optics 2018 (3D, AO, AIO, COSI, DH, IS, LACSEA, LS&C, MATH, pcAOP), Orlando, FL, USA, 25–28 June 2018; p. LM3C.3.
40. Brack, W. *Untersuchung der Ablagerungsbildung durch Harnstofffolgeprodukte im Abgasstrang*. Ph.D. Thesis, Chemie und Biowissenschaften, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, Germany, 12 February 2016.
41. OpenFOAM. OpenCFD Limited. Available online: <https://openfoam.org/> (accessed on 27 July 2021).
42. Nishad, K.; Sadiki, A.; Janicka, J. Numerical Investigation of AdBlue Droplet Evaporation and Thermal Decomposition in the Context of NOx-SCR Using a Multi-Component Evaporation Model. *Energies* **2018**, *11*, 222, doi:10.1016/j.ijheatfluidflow.2018.02.017.
43. Nishad, K.; Ries, F.; Janicka, J.; Sadiki, A. Analysis of spray dynamics of urea-water-solution jets in a SCR-DeNOx system: An LES based study. *Int. J. Heat Fluid Flow* **2018**, *70*, 247–258, doi:10.1016/j.ijheatfluidflow.2018.02.017.
44. Wang, T.J.; Baek, S.W.; Lee, S.Y.; Kang, D.H.; Yeo, G.K. Experimental investigation on evaporation of urea-water-solution droplet for SCR applications. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **2009**, *55*, 3267–3276, doi:10.1002/aic.11939.
45. Ries, F.; Nishad, K.; Dressler, L.; Janicka, J.; Sadiki, A. Evaluating large eddy simulation results based on error analysis. *Theor. Comput. Fluid Dyn.* **2018**, *32*, 733–752, doi:10.1007/s00162-018-0474-0.
46. Klein, M.; Sadiki, A.; Janicka, J. A digital filter based generation of inflow data for spatially developing direct numerical or large eddy simulations. *J. Comput. Phys.* **2003**, *186*, 652–665, doi:10.1016/S0021-9991(03)00090-1.

---

## Veröffentlichung IV

### Multiparameter Determination of Thin Liquid Urea-Water Films

## Article

# Multiparameter Determination of Thin Liquid Urea-Water Films

Sani van der Kley, Gabriele Goet, Anna Schmidt, Valentina Einspieler and Steven Wagner \* 

Institute for Reactive Flows and Diagnostics, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany; vanderkley@rsm.tu-darmstadt.de (S.v.d.K.); goet@rsm.tu-darmstadt.de (G.G.); aschmidt@rsm.tu-darmstadt.de (A.S.); valentina.einspieler@posteo.de (V.E.)

\* Correspondence: wagner@rsm.tu-darmstadt.de

**Abstract:** In this work, wavelengths were determined for the robust and simultaneous measurement of film thickness, urea concentration and fluid temperature. Film parameters such as film thickness, film temperature and the composition of the film are typically dynamically and interdependently changing. To gain knowledge of these quantities, a measurement method is required that offers a high temporal resolution while being non-intrusive so as to not disturb the film as well as the process conditions. We propose the extension of the FMLAS method, which was previously validated for the film thickness measurement of thin liquid films, to determine temperatures and concentrations using an adapted evaluation approach.

**Keywords:** laser diagnostic; spectroscopy; film thickness; selective catalytic reduction



**Citation:** van der Kley, S.; Goet, G.; Schmidt, A.; Einspieler, V.; Wagner, S. Multiparameter Determination of Thin Liquid Urea-Water Films. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 8925. <https://doi.org/10.3390/app11198925>

Academic Editor: Takeo Minamikawa

Received: 12 August 2021

Accepted: 21 September 2021

Published: 24 September 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

In many industrial applications, the formation of thin liquid films, whether it be desired or not, has a significant influence on the underlying processes. Examples range from printing or coating processes [1,2] and lubrication purposes [3,4] to the formation of oil films on piston heads, causing pool fires and leading to an increase in pollutants in exhaust gas [5,6]. Another process where film formation has a high relevance is the selective catalytic reduction process (SCR), which is a state-of-the-art method to reduce nitrous oxides from the exhaust gas of diesel engines. A urea–water solution (UWS or AdBlue) is injected into the hot exhaust gas stream upstream of the SCR catalyst. Through thermolysis and hydrolysis processes, ammonia is formed, which acts as the reducing agent. However, depending on the operation conditions, a liquid UWS film can form on the surrounding walls, which can subsequently form solid deposits.

In order to comply with the limits of nitrogen oxides in the future, the SCR process must be understood in detail. Film formation, in particular, is a crucial parameter that can lead to a reduction in the efficiency of the SCR [7]. The investigation of the formation of the liquid film and deposit formation on the overall SCR process plays a leading role. Thus, key film parameters, such as film thickness, temperature and concentration of urea in water, must be monitored [8].

A wide range of measurement of non-intrusive methods have been proposed in the past for the determination of film parameters, which include laser-induced fluorescence [9,10], ultrasonic measurements [11,12] and Raman spectroscopy [13,14]. However, among this selection of multiple methods, only laser absorption spectroscopy currently offers the ability to measure film thickness, concentration and temperature of a fluid simultaneously.

In this work, we propose the extension of the film measurement laser absorption spectroscopy (FMLAS) method, which has previously been validated and implemented for film thickness measurements, for the determination of temperatures and concentrations of a thin UWS film [15–17]. The FMLAS method provides some significant advantages: it is

non-intrusive, allows for a high temporal resolution and has a cost-effective setup based on readily available near-infrared laser diodes. The research presented here prepared for the use of diode lasers by selecting the optimal emission wavelength.

FMLAS is based on the Beer–Lambert–Law for induced absorption:

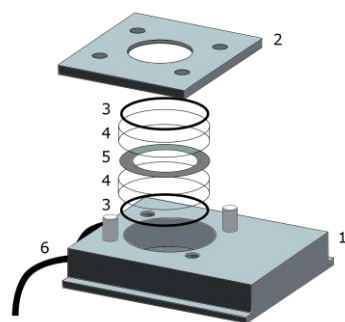
$$I_{\nu} = I_{0,\nu} \exp[-\kappa_{\nu}(c, T) \delta] = I_{0,\nu} \exp(-\alpha_{\nu}). \quad (1)$$

where the detected light intensity  $I_{\nu}$  is a function of the incident light  $I_{0,\nu}$  and the absorbance  $\alpha_{\nu}$  at the wavenumber  $\nu$ . In turn,  $\alpha_{\nu}$  is a function of the absorption coefficient  $\kappa_{\nu}$  and the film parameters of film thickness  $\delta$ , concentration  $c$  and temperature  $T$ . With the FMLAS approach,  $\delta$  can be determined by intensity measurements at two suitable wavenumbers through quotient formation after calibration (see [16]).

The aim of this work is to find optimized wavenumber combinations that allow for the determination of  $\delta$  as well as the additional film parameters of  $T$  and  $c$  (concentration %mass of urea in water). For this purpose, the broadband transmission spectra of a comprehensive calibration data set are recorded with a Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer. In contrast to  $\delta$ , the parameters of  $T$  and  $c$  exhibit a nonlinear dependency on the absorbance  $\alpha_{\nu}$ , which is why a novel evaluation strategy for the spectral data is additionally required. We introduce an approach to spectroscopically determine the film parameters through an adapted calibration method, which is then used to evaluate a test set. Furthermore, an optimization strategy is presented for the wavenumber selection.

## 2. Experimental Setup and Methodology

Firstly, the broadband spectra of known film parameters are collected with an FTIR spectrometer (Bruker: VERTEX 80v). Spectra in the wavenumber range from around  $2000 \text{ cm}^{-1}$  to  $15,000 \text{ cm}^{-1}$  were recorded with a thermoelectrically cooled Indium Gallium Arsenide (TE InGaAs) detector. A calibration cell [16] was used to enable transmission measurements with predefined parameter variations (see Figure 1). The UWS is placed within the stainless steel spacer ring, which is then clamped between two wedged calcium fluoride ( $\text{CaF}_2$ ) windows, two O-seals and the top and body plates of the cell. The film thickness is given by the height of the spacer, while the temperature is set through heating cartridges and monitored by a thermocouple. The concentration of the urea in water is known beforehand as it is mixed from solid urea and water.



**Figure 1.** Calibration cell: between the body (1) and the top plate (2), O-seals (3), wedged  $\text{CaF}_2$  windows (4) and a stainless steel spacer ring (5) are clamped to confine the thin liquid film within the spacer of a predefined height. The liquid temperature is set by heating cartridges (6) placed within the body [16].

To enable a reliable calibration, a comprehensive measurement matrix was used comprising 4 concentration variations, 8 temperature variations and 6 film thickness variations (see Table 1). The minimal concentration was set to  $32.5\%_{\text{mass}}$ , as this corresponds to the commercially available product. Higher concentrations are likely to occur during the SCR process due to the evaporation of water within the hot gas stream, which is why higher concentrations up to  $57.7\%_{\text{mass}}$  were also investigated. Film thicknesses

as low as 91  $\mu\text{m}$  could be realized within the calibration cell, while the use of thinner stainless steel foils proved to be unfeasible. Small burrs at the edges of the foils led to an overestimation of the film thickness. The maximum film thickness within the measurement matrix amounted to 310  $\mu\text{m}$ . The investigated temperatures ranged from room temperature (25  $^{\circ}\text{C}$ ) to 30  $^{\circ}\text{C}$  and—in steps of ten degrees—up to 90  $^{\circ}\text{C}$ . All parameter variations were investigated, leading to 192 experiments. However, in some higher temperature cases, bubble formation led to low-quality measurements that had to be discarded. Thus, a total of 160 measurements with different parameter combinations were used for the subsequent evaluation.

**Table 1.** Parameter variations for calibration data set.

Film Thickness $\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	Temperature T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Urea Concentration $c$ (% $_{\text{mass}}$ )
91	25	32.5
115	30	39.4
185	40	48.6
230	50	57.7
277	60	
310	70	
	80	
	90	

In addition to these transmission measurements, background measurements  $I_{0,\nu}$  are required, which are taken through the empty calibration cell. Thus, the quantities  $I_{\nu}$  and  $I_{0,\nu}$  are known from the experiments, and the respective absorbance spectra can be calculated with Equation (1). For further evaluation, the absorbance spectra are most suitable since these are independent of the measurement conditions and environment or the detector behavior. This way, data from different campaigns and setups or taken with different detectors can be compared, which would not be possible if the attenuated intensity signal were utilized. Comparing the empty cell (background scan) and filled cell (liquid between windows), small changes in the position of the optical assembly of the cell with respect to the light path or uncertainties in the mechanical mounting can lead to intensity shift. To account for such broadband intensity shifts, which are not related to absorption of the liquid, the wavenumber region with no absorption at around 9.398  $\text{cm}^{-1}$  was taken for the norming of the  $I_{\nu}$  and  $I_{0,\nu}$  spectra. Based on these extracted absorbance spectra that are a function of the desired film parameters, the new evaluation and calibration strategy is subsequently developed.

### 3. Evaluation Strategy

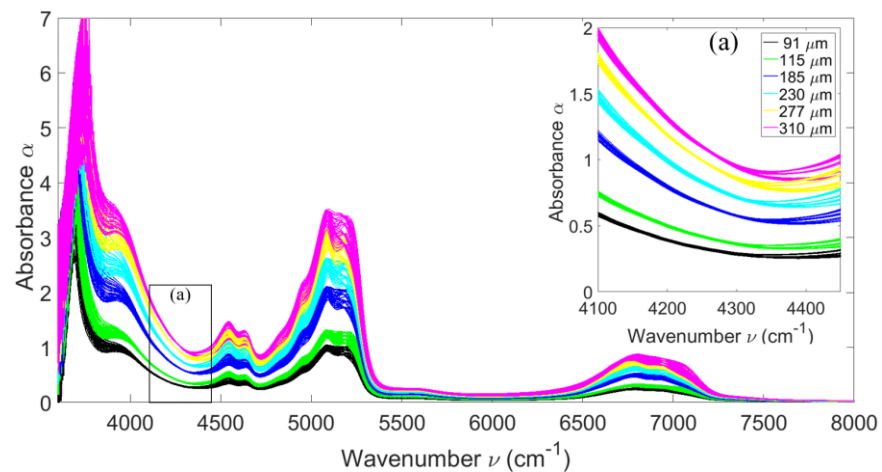
#### 3.1. Film Thickness Evaluation

The film thickness  $\delta$  scales linearly with the absorbance spectra, as

$$\alpha_{\nu} = \kappa_{\nu}(c, T) \cdot \delta \quad (2)$$

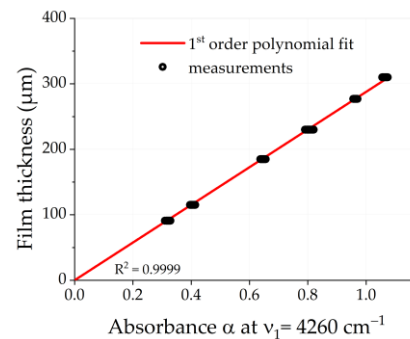
where regions within the absorbance spectra are required, for which the dependencies on  $c$  and  $T$  are negligible, such that  $\alpha_{\nu} \approx f(\delta)$ . In Figure 2, the absorbance spectra for all calibration measurements are shown in the wavenumber region of 3500  $\text{cm}^{-1}$  to 8000  $\text{cm}^{-1}$ . The depicted spectra are color coded with respect to the film thickness. Outside of this wavenumber region, the detected absorbances showed either a high amount of superposed noise or a low absolute value and were therefore not further investigated.





**Figure 2.** Absorbance spectra of all calibration measurements over the wavenumber. Spectra are color coded with respect to the film thickness  $\delta$  and contain all  $T$  and  $c$  variations. (a) Enlarged section between  $4100\text{ cm}^{-1}$  and  $4450\text{ cm}^{-1}$ .

In the region above  $4100\text{ cm}^{-1}$  and below  $4400\text{ cm}^{-1}$  the spectra for common film thicknesses overlay become clearly visible, as shown in Figure 2a. This suggests that the absorbance spectra within this region are predominantly a function of  $\delta$ , whereas the influences of  $c$  and  $T$  can be neglected. In turn, a linear dependency of the absorbance data to  $\delta$  can be assumed such that a first-order polynomial is suited for calibration purposes. In Figure 3,  $\alpha$  values at the exemplary discrete wavenumber  $\nu_1 = 4260\text{ cm}^{-1}$  are plotted in an  $\alpha_{\nu_1}$ - $\delta$ -coordinate system. The corresponding linear fit is shown as a red line.

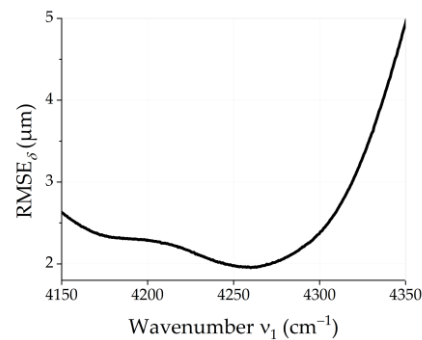


**Figure 3.** Known film thicknesses  $\delta$  of the calibration set over respective absorbance values  $\alpha$  at  $\nu_1 = 4260\text{ cm}^{-1}$  (black dots) and corresponding first-order polynomial fit of the data points (red line).

To assess the quality of the calibration, the root mean square error (RMSE) between the known  $\delta$  and the calculated film thicknesses  $\delta_{calc}$  is introduced. Firstly, the fit coefficients  $b_0$  and  $b_1$  of the calibration polynomial are needed:

$$\delta = b_1 \cdot \alpha_{\nu_1} + b_0 \quad (3)$$

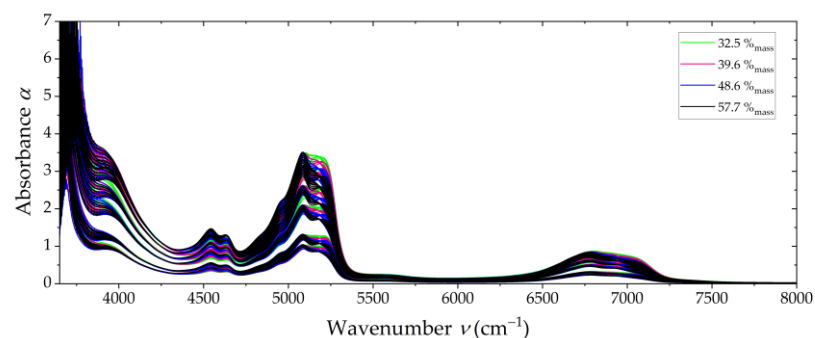
where a best fit is yielded in a least-squares sense. Secondly,  $\delta_{calc}$  is calculated by evaluating  $\alpha_{\nu_1}$  from the calibration set with known fit coefficients with Equation (3). The optimized wavelength for film thickness determination can then be assessed by calculating the sRMSE $_{\delta}$  within the promising wavenumber region. The resulting RMSE $_{\delta}$  curve over  $\nu_1$  is shown in Figure 4. RMSE $_{\delta} < 2\text{ }\mu\text{m}$  are achieved in the wavenumber region between  $4245\text{ cm}^{-1}$  and  $4271\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 4.**  $RMSE_{\delta}$  of the difference between the known  $\delta$  and the calculated film thicknesses  $\delta_{calc}$  (calculated from the calibration set) over wavenumber  $\nu_1$ .

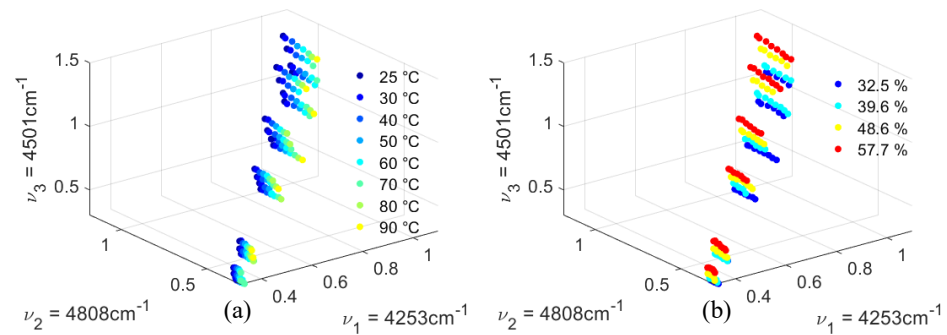
### 3.2. Determination of the Additional Parameters of Temperature and Urea Concentration

In Figure 5, the same spectra are depicted as in Figure 2 but sorted by the film concentration. It becomes clear that no region can be identified where the curves of fixed concentration overlap; instead, they show interdependencies between the other film parameters. This can be explained by the fact that the film concentration and temperature are parameters that show a nonlinear dependency to  $\alpha$  (see Equation (2)), and, thus, a new calibration approach must be pursued.



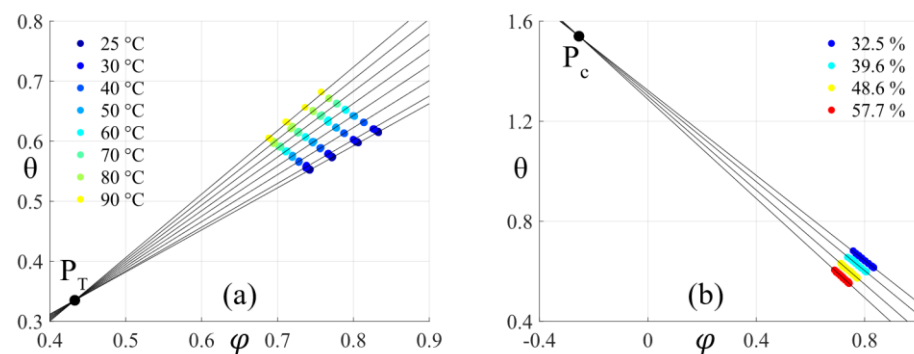
**Figure 5.** Absorbance spectra of all calibration measurements over the wavenumber. Spectra are color coded with respect to the film concentration of urea in water  $c$  and contain all  $T$  and  $\delta$  variations.

Firstly, the dependencies of the film parameters are visualized in the three-dimensional  $\nu_1$ - $\nu_2$ - $\nu_3$  space. In Figure 6a, the scatter plot shows the absorbance data of the calibration data set at  $\nu_1 = 4253 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 4808 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_3 = 4501 \text{ cm}^{-1}$  with temperature-based color coding, while in Figure 6b, the same data are color coded with respect to the urea concentration. For both cases, a clear pattern can be identified, which suggests a dependency on the respective parameter to their location in the three-dimensional space. Since the visible tendencies point to a dependency of the parameter variation on the angles in the  $\nu_1$ - $\nu_2$ - $\nu_3$  space, the data are transformed from Cartesian to spherical coordinates. In spherical coordinates, the data points are specified by the radial distance  $r$ , the azimuthal angle  $\varphi$  and the elevation angle  $\theta$ .



**Figure 6.** Three-dimensional scatter plot in  $\nu_1$ - $\nu_2$ - $\nu_3$  space of absorbance data from the calibration set at the respective wavenumbers  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  and  $\nu_3$ . (a) Dots are color coded with respect to film temperature. (b) Dots are color coded with respect to urea concentration.

The resulting transformation is shown in the  $\varphi$ - $\theta$  space, while the radial distance  $r$  is neglected, since this quantity is more closely connected to  $\delta$ , which was previously determined. The same transformed data set, depicted in Figure 7a, shows the data points with temperature-based color coding, while (b) is color coded with respect to the concentration. For each data set with same parameter value, a linear fit can be performed in the proposed  $\varphi$ - $\theta$  space, leading to a set of curves that approximately intersect on one common intersection point P. It becomes clear that the gradient of the fit curve is related to the sought-for parameter value. In terms of temperature, a higher positive gradient is proportional to higher temperature values (see Figure 7a), and higher concentration values correlate with higher negative gradients (see Figure 7b).



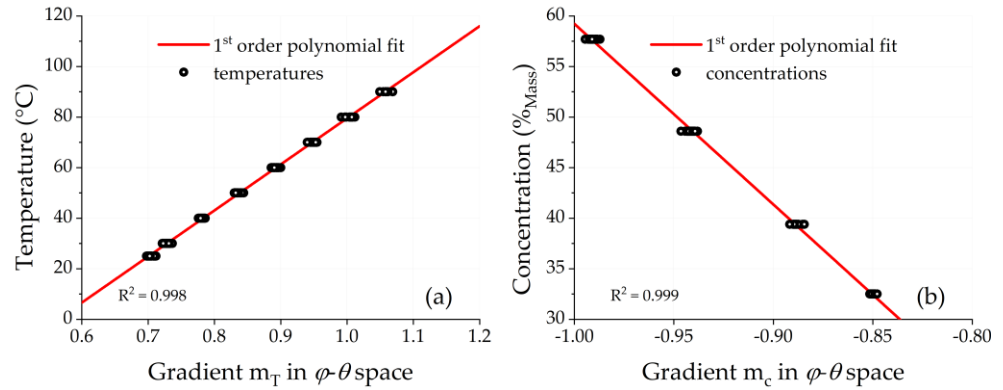
**Figure 7.** Two-dimensional scatter plot in  $\varphi$ - $\theta$  space of absorbance data from the calibration set transformed from  $\nu_1$ - $\nu_2$ - $\nu_3$  space. Linear fit curves for the same parameter data are shown as black lines and the intersection point of fit curves P as a grey dot. (a) Dots are color coded with respect to film temperature. (b) Dots are color-coded with respect to urea concentration.

This observation suggests that a calibration can be performed by determining the coefficients of the linear fits of the set of curves and their respective intersection points  $P_T$  and  $P_C$ . With a known intersection point, the data from a subsequent measurement can be transformed to calculate the gradient  $m_T$  and  $m_C$  between the intersection point  $P_T$  and  $P_C$  and the measurement in the  $\varphi$ - $\theta$  space in the cases of the temperature and concentration, respectively. This way, the parameter of interest can be inferred from the resulting calibration curve, which is shown in Figure 8 (red solid line), where the predefined temperatures of the calibration data set are shown over the calculated gradients  $m_T$  (Figure 8a) and  $m_C$  (Figure 8b) as black dots. Similar to the film thickness calibration, the temperature and concentration calibration curves are gained by means of a linear least-squares first-order polynomial fit but in the  $\varphi$ - $\theta$  space. The resulting calibration curves for the temperature T and the concentration c can be described by

$$T = b_{T1} \cdot m_T + b_{T0} \quad (4a)$$

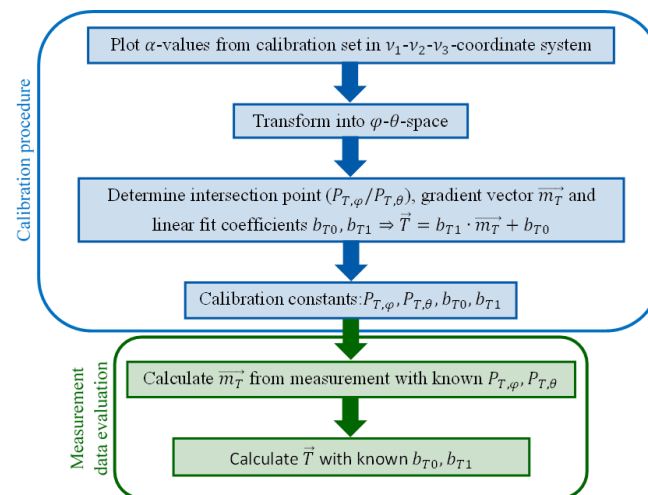
$$c = b_{c1} \cdot m_c + b_{c0} \tag{4b}$$

respectively.



**Figure 8.** (a) Predefined temperatures of each measurement over gradients  $m_T$  calculated between measurements, intersection point  $P_T$  in  $\varphi$ - $\theta$  space (black dots) and corresponding first-order polynomial fit (red solid line). (b) Predefined concentration values of each measurement over gradients  $m_c$  are calculated between measurements, intersection point  $P_C$  in  $\varphi$ - $\theta$  space (black crosses) and corresponding first-order polynomial fit (red solid line).

The calibration, as well as the measurement of data and evaluation approach, is depicted as a schematic and summarized in Figure 9 for a better understanding. The calibration must be performed beforehand only once and the resulting fit coefficients, as well as intersection point coordinates, can be used for all subsequent measurements with the same wavenumber combination.



**Figure 9.** Schematic of calibration procedure (blue box) and subsequent measurement data evaluation (green box) for temperature evaluation. Concentration evaluation is performed in the same manner.

### 3.3. Optimization Procedures

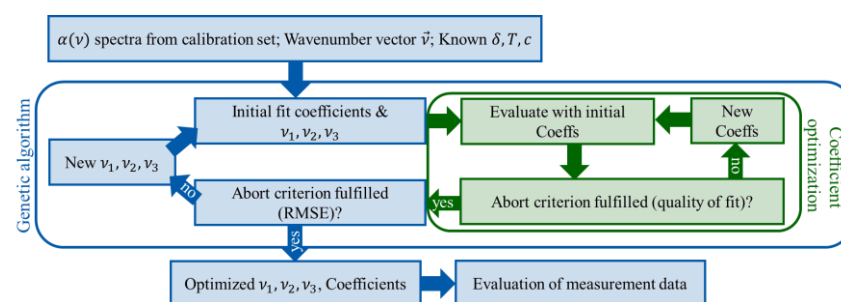
The optimization conducted in order to identify the best wavenumber  $\nu_1$  for film thickness determination is a straightforward process that can be performed by finding the minimum  $RMSE_\delta$  value of the curve, as shown in Figure 4. As described previously, the temperature and concentration determination rely on the data point locations in a suitable  $\nu_1$ - $\nu_2$ - $\nu_3$  space. Only when combining the three appropriate wavenumbers  $\nu_1$ - $\nu_2$ - $\nu_3$  will the transformation of the respective data points to the  $\varphi$ - $\theta$  space enable the calibration strategy shown in Section 3.2. Otherwise, no information about the unknown parameters can be

gained. In this context,  $\nu_1$  must be chosen to enable good film thickness results according to the procedure that is described in Section 3.1 and also to enable the reliable determination of the temperature and concentration.

Identifying the most suitable wavenumber combination is a far more complex task. This is due to the huge number of possible combinations, since more than 20,000 discrete wavenumbers have been sampled within the spectrum, leading to more than  $9 \times 10^{12}$  possible  $\nu_1$ - $\nu_2$ - $\nu_3$ -combinations. Therefore, it is not feasible to evaluate each possible combination. Additionally, within the proposed evaluation strategy, the coefficients for the set of linear fit curves, as well as the resulting common intersection point, must be optimized; this was carried out using a nonlinear least-squares solver in MATLAB (Version 2020b). This coefficient optimization must be performed for each wavenumber combination that is evaluated and assessed within the superordinate wavenumber optimization scheme.

The underlying problem that needs to be solved in the wavenumber optimization case is non-convex and of high dimensionality, which leads to the presence of several local minima as opposed to only one global minimum for convex problems. Thus, it is hardly possible to guarantee that the global minimum for the problem is found. The genetic algorithm implemented in MATLAB was used to solve this superordinate optimization problem since it is well suited to deal with problems where multiple local minima are present while avoiding being trapped within a local minimum.

Input parameters to the genetic algorithm solver are the complete absorbance spectra of the calibration set between approximately  $3800 \text{ cm}^{-1}$  to  $13,000 \text{ cm}^{-1}$ , the corresponding wavenumber vector and the predefined film parameters of interest. Within the genetic algorithm solver (Figure 10, blue box), an initial wavenumber combination is randomly picked, and initial fit coefficients for the calibration are calculated. The latter are gained by independent fits of each curve for the same parameter data, while a first approximation of the intersection point can be calculated where the set of curves shows the smallest deviation. These initial fit coefficients and intersection point coordinates are then passed to the coefficient optimization loop (Figure 10, green box), where the final optimized values are calculated and returned to the genetic algorithm loop. Subsequently, the RMSE value is calculated, which acts as fitness function and assesses the quality of the calibration. Based on this, either a new combination of wavenumbers is chosen, and a new iteration is started, or the optimization of both the calibration coefficients as well as the wavenumber selection is finished.



**Figure 10.** Schematic of the wavenumber optimization procedure. For each wavenumber combination, the coefficient optimization (green box) must be performed within the superordinate wavenumber optimization by means of MATLAB’s genetic algorithm (blue box).

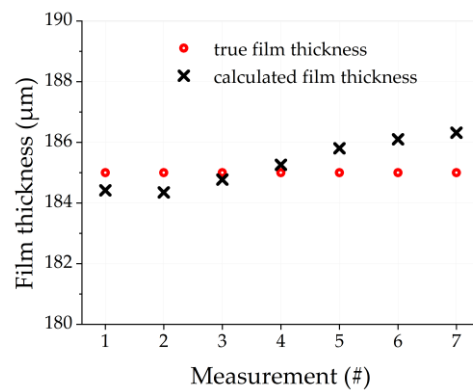
The genetic algorithm optimization was performed a total of 70 times to create a pool of promising wavenumber combinations. This approach was necessary since each of the resulting wavenumbers must be checked for cross-absorptions with species that are likely to be present in the measurement domain, such as  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_x$ . The best wavenumber combination, with respect to the calibration quality and exhibiting nearly no parasitic absorption, was found to be  $\nu_1 = 4253 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 4808 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_3 = 4501 \text{ cm}^{-1}$  as shown in Figure 6.

## 4. Results

To assess the results that are achievable with the proposed calibration procedures, a small test set was recorded, which consisted of seven measurements with  $c = 32.5\%_{\text{Mass}}$ ,  $\delta = 185 \mu\text{m}$  and temperatures ranging from room temperature ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) to  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 4.1. Film Thickness Measurements

The film thickness was determined with the absorbance value extracted from the test measurement set at  $\nu_1 = 4253 \text{ cm}^{-1}$ . As described in Section 3.1, the calibration set was used to determine the linear fit curve. With  $b_0$  and  $b_1$  determined from the calibration and  $\alpha_{(\nu_1)}$  from the test set measurements, Equation (3) can be evaluated. The results of this evaluation are depicted in Figure 11, where the red circles show the ‘true’ film thickness, which is set by the spacer ring, and the calculated film thicknesses are represented by the black crosses. It is clearly visible that good results can be yielded with this calibration strategy. This is confirmed by the RMSE value, which amounts to  $0.8 \mu\text{m}$ , while the maximum absolute error amounts to  $1.3 \mu\text{m}$ .

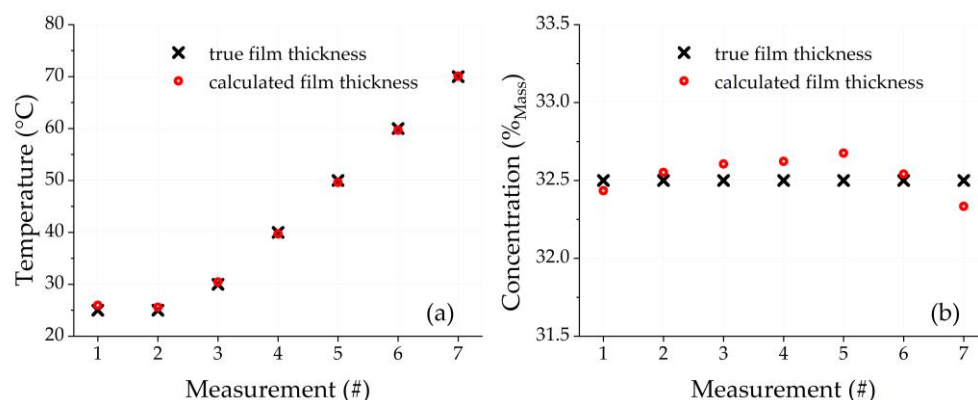


**Figure 11.** Film thickness of test set. Red circles: true, predefined film thickness. Black crosses: calculated film thickness with calibration at  $\nu_1 = 4253 \text{ cm}^{-1}$ .

In the experiment, the film thickness was determined with a micrometer screw at three positions on the spacer for which an uncertainty of roughly  $\pm 1 \mu\text{m}$  can be given. Additionally, dust particles or a small quantity of oil on the spacer surface can lead to a slight overestimation of the film thickness. Thus, an overall uncertainty for the film thickness of roughly  $3 \mu\text{m}$  can be assumed.

### 4.2. Temperature and Concentration Measurements

In the case of the temperature and concentration measurements, the absorbances of the test set are required at all three wavenumbers,  $\nu_1 = 4253 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 4808 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_3 = 4501 \text{ cm}^{-1}$ . These values are extracted and subsequently transformed into the  $\varphi$ - $\theta$  space. Then, the respective gradients  $m_T$  and  $m_c$  are calculated based on the known intersection point coordinates  $P_T$  for the temperature determination and  $P_c$  for the concentration. From the calibration performed beforehand with the calibration set, the linear fit coefficients are also known, and Equations (4a) and (4b) can be solved to gain the parameters of interest. Figure 12a shows the temperatures set in the calibration cell as red circles and the calculated values as black crosses, while Figure 12b depicts the true concentrations (red circles) and the respective evaluation results (black crosses). In both cases, good results can be achieved. The RMSE value for the temperature measurements amounts to  $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  with a maximum absolute deviation of  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ . In terms of concentration, the RMSE value is  $0.13\%$ , and the maximum absolute deviation amounts to  $0.18\%$ .



**Figure 12.** Results for calibration performed at  $\nu_1 = 4253 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 4808 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_3 = 4501 \text{ cm}^{-1}$ . (a) Red circles: true, predefined temperatures. Black crosses: calculated temperatures of test set. (b) Red circles: true, predefined concentrations. Black crosses: calculated concentrations of test set.

The uncertainty of the type K thermocouple that was used in the experiment amounts to  $\pm 1.5 \text{ K}$ , which can be increased by aging effects. With regard to the concentration of urea in water, the uncertainty of the mixing procedure that arises from the measurement of the liquid and solid components is within  $\pm 0.1\%$ , while the uncertainty of the commercially available product is within  $\pm 0.7\%$  such that an overall uncertainty can be estimated at well below  $\pm 1\%$ .

## 5. Conclusions and Outlook

In this paper, we presented a novel evaluation approach to the laser-based determination of thin liquid urea–water film parameters of thickness, temperature and concentration. Firstly, a calibration set with known parameters was measured with an FTIR spectrometer. From the recorded transmission spectra, the absorbance spectra were calculated based on the three discrete wavenumbers that were selected for calibration purposes. For the film thickness determination, a straightforward and linear fit approach to the absorbance data at a single wavenumber showed excellent results. The parameters of temperature and concentration rely on the knowledge of the absorbances at all three selected wavenumbers. After the transformation of the data to spherical coordinates, the gradients between the data points and an intersection point that is known from the calibration can be calculated. This gradient then shows a linear dependency to the sought-for parameter. However, this approach is only feasible if  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  and  $\nu_3$  are well selected, which is why optimization was carried out with a genetic algorithm. Finally, the results were checked to avoid cross-absorption with other relevant species.

The overall results that could be achieved were assessed with a test set. It was observed that the RMSE values for all film parameters were small, and, thus, the calibration approaches worked excellently. In the future, diode lasers operating at the selected wavelengths can be incorporated into a modular and compact sensor head to allow for non-intrusive in situ measurements with high temporal resolution.

**Author Contributions:** Experiment concept: S.v.d.K., G.G. and A.S.; data collection: G.G.; data evaluation and analysis: S.v.d.K.; writing—original draft preparation, S.v.d.K., V.E. and S.W.; algorithm: S.v.d.K.; data evaluation and discussion: S.v.d.K., V.E. and S.W.; writing—review and editing, S.v.d.K., S.W. and A.S.; supervision, S.W. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** Funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) Projektnummer 237267381-TRR 150.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** Data underlying the results presented in this paper are available at <https://doi.org/10.48328/tudatalib-567> (accessed on 11 August 2021).

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. May, R.K.; Evans, M.J.; Zhong, S.; Warr, I.; Gladden, L.F.; Shen, Y.; Zeitler, J.A. Terahertz in-line sensor for direct coating thickness measurement of individual tablets during film coating in real-time. *J. Pharm. Sci.* **2011**, *100*, 1535–1544. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Seong, J.; Kim, S.; Park, J.; Lee, D.; Shin, K.-H. Online noncontact thickness measurement of printed conductive silver patterns in Roll-to-Roll gravure printing. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* **2015**, *16*, 2265–2270. [[CrossRef](#)]
3. Notay, R.S.; Priest, M.; Fox, M.F. The influence of lubricant degradation on measured piston ring film thickness in a fired gasoline reciprocating engine. *Tribol. Int.* **2019**, *129*, 112–123. [[CrossRef](#)]
4. Cen, H.; Lugt, P.M. Film thickness in a grease lubricated ball bearing. *Tribol. Int.* **2019**, *134*, 26–35. [[CrossRef](#)]
5. Drake, M.C.; Fansler, T.D.; Solomon, A.S.; Szekely, G.A. Piston Fuel Films as a Source of Smoke and Hydrocarbon Emissions from a Wall-Controlled Spark-Ignited Direct-Injection Engine. *SAE Trans.* **2003**, 762–783. [[CrossRef](#)]
6. Schulz, F.; Samenfink, W.; Schmidt, J.; Beyrau, F. Systematic LIF fuel wall film investigation. *Fuel* **2016**, *172*, 284–292. [[CrossRef](#)]
7. Brack, W.; Heine, B.; Birkhold, F.; Kruse, M.; Deutschmann, O. Formation of Urea-Based Deposits in an Exhaust System: Numerical Predictions and Experimental Observations on a Hot Gas Test Bench. *Emiss. Control Sci. Technol.* **2016**, *2*, 115–123. [[CrossRef](#)]
8. Grout, S.; Blaisot, J.-B.; Pajot, K.; Osbat, G. Experimental investigation on the injection of an urea–water solution in hot air stream for the SCR application. Evaporation and spray/wall interaction. *Fuel* **2013**, *106*, 166–177. [[CrossRef](#)]
9. Schubring, D.; Shedd, T.A.; Hurlburt, E.T.; Schulz, F.; Schmidt, J.; Beyrau, F. Planar laser-induced fluorescence (PLIF) measurements of liquid film thickness in annular flow. Part II: Analysis and comparison to models Development of a sensitive experimental set-up for LIF fuel wall film measurements in a pressure vessel. *Int. J. Multiph. Flow* **2010**, *36*, 825–835. [[CrossRef](#)]
10. Alonso, M.; Kay, P.J.; Bowen, P.J.; Gilchrist, R.; Sapsford, S. A laser induced fluorescence technique for quantifying transient liquid fuel films utilising total internal reflection. *Exp. Fluids* **2010**, *48*, 133–142. [[CrossRef](#)]
11. Jia, Y.; Wu, T.; Dou, P.; Yu, M. Temperature compensation strategy for ultrasonic-based measurement of oil film thickness. *Wear* **2021**, *476*, 203640. [[CrossRef](#)]
12. Reddyhoff, T.; Dwyer-Joyce, R.; Harper, P.; Sovány, T.; Nikowitz, K.; Regdon, G.; Kása, P.; Pintye-Hódi, K. Ultrasonic measurement of film thickness in mechanical seals / Raman spectroscopic investigation of film thickness. *Seal. Technol.* **2006**, *28*, 7–11. [[CrossRef](#)]
13. Sovány, T.; Nikowitz, K.; Regdon, G.; Kása, P.; Pintye-Hódi, K. Raman spectroscopic investigation of film thickness. *Polym. Test.* **2009**, *28*, 770–772. [[CrossRef](#)]
14. Bobbitt, J.M.; Mendivelso-Pérez, D.; Smith, E.A. Scanning angle Raman spectroscopy: A nondestructive method for simultaneously determining mixed polymer fractional composition and film thickness. *Polymer* **2016**, *107*, 82–88. [[CrossRef](#)]
15. Pan, R. *Near-Infrared Diode Laser Absorption Spectroscopy for Measuring Film Thickness, Temperature and Concentration in Liquid Films*; Faculty of Engineering, Universität Duisburg-Essen: Duisburg, Germany, 2017.
16. Schmidt, A.; Kühnreich, B.; Kittel, H.; Tropea, C.; Roisman, I.V.; Dreizler, A.; Wagner, S. Laser based measurement of water film thickness for the application in exhaust after-treatment processes. *Int. J. Heat Fluid Flow* **2018**, *71*, 288–294. [[CrossRef](#)]
17. Schmidt, A.; Bonarens, M.; Roisman, I.V.; Nishad, K.; Sadiki, A.; Dreizler, A.; Hussong, J.; Wagner, S. Experimental Investigation of AdBlue Film Formation in a Generic SCR Test Bench and Numerical Analysis Using LES. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 6907. [[CrossRef](#)]