



Chemische Prozesse bei der Entstehung von Stickoxiden (NO_x) in Diesel- und Benzinmotoren

von Eike Gutt

In der Debatte um die Schadstoffbelastung durch Dieselfahrzeuge spielen sie die Hauptrolle: Stickoxide, also die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs – häufig zusammengefasst als NO_x – verursachen Gefahren für die Gesundheit und die Umwelt. Vor allem Stickstoffdioxid (NO₂) wird für Erkrankungen speziell im Bereich der Atemwege verantwortlich gemacht¹ und gilt als Mitverursacher für erhöhte Ozonkonzentrationen im Sommer (photochemischer Smog). Umweltgefahren entstehen als „saurer Regen“, wenn NO₂ mit Wasser (H₂O) zu Salpetersäure (HNO₃) reagiert. Die resultierende Versauerung der Böden ist Ursache für viele Pflanzenschäden.

Es gibt natürliche Quellen für Stickoxide: Jedes Gewitter trägt dazu bei, denn Blitze in der Atmosphäre produzieren ebenfalls NO_x. Ins Verhältnis gesetzt sind solche natürlichen Phänomene aber kaum von Bedeutung, denn die Stickoxide in der Atemluft sind ganz überwiegend anthropogenen Ursprungs. Vor allem chemische Reaktionen bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen sind dafür verantwortlich. Die Luft im Bereich von Innenstädten und Hauptverkehrsadern

wird durch den Stickoxid-Ausstoß von diesel- und benzinbetriebenen Kraftfahrzeugen belastet. In vielen Städten werden die nach der Bundesimmissionschutzverordnung zulässigen gesetzlichen Grenzwerte der Stickoxide von 40 µg/m³ im Jahresmittel deutlich überschritten.

Was genau passiert eigentlich bei der Verbrennung von Kraftstoffen in Diesel- und Ottomotoren? Welche chemischen Prozesse sind für die Entstehung von Stickoxiden verantwortlich?

Als Stickoxide werden chemische Verbindungen bezeichnet, die aus Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) bestehen. Stickstoff bildet Oxide mit den Formeln NO_n (n=1,2,3) und N₂O_n (n=1,2,3,4,5,6) sowie N₄O_n (n=1,2). Viele dieser möglichen Verbindungen treten kaum oder nur in geringen Mengen auf. Bei der Verbrennung von Benzin und Diesel sind drei davon relevant: NO (Stickstoffmonoxid), NO₂ (Stickstoffdioxid) und N₂O₄ (Distickstofftetraoxid).

Das farblose und hochgiftige NO ist das erste Produkt, das direkt bei der Ver-

brennung entsteht. NO reagiert im weiteren Verlauf zum rotbraunen und hochkorrosiven NO₂ und dem farblosen N₂O₄. Beide sind sehr starke Oxidationsmittel: Flüssiges N₂O₄ wird in der Ariane-Rakete als Oxidationsmittel für den Treibstoff Methylhydrazin verwendet. Das Gemisch bildet einen der wenigen hypergolen (selbstzündenden) Treibstoffe. Die gesundheitlichen Gefahren der Stickoxide sind auch auf diese starke oxidative Eigenschaft zurückzuführen, das Einatmen hat starke Reizungen und Entzündungen zur Folge.

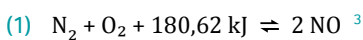
Die Entstehung von Stickoxiden ist immer ein endothermer Prozess, es wird Energie für die Synthese benötigt. Diese Energie wird durch die Verbrennungswärme im Motor bereitgestellt. Anders als bei Kohle oder Schweröl, bei denen Stickstoffverbindungen auch im Brennstoff selbst enthalten sind, entsteht bei der Verbrennung von Diesel und Benzin hauptsächlich „thermisches NO_x“: Die Elemente Stickstoff und Sauerstoff, die zu thermischem NO_x reagieren, kommen aus der Umgebungsluft. Sie sind dort in sehr großen Mengen vorhanden: Stickstoff ist der Hauptbestandteil

¹ Vgl.: http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0005/112199/E79097.pdf (abgerufen am 07.02.2018)

unserer Luft, mit einem Volumenanteil von 78,1 Prozent. Elementarer Sauerstoff hat einen Volumenanteil von 21 Prozent.

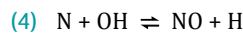
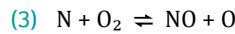
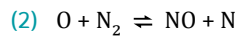
Reaktionen von Stickstoff und Sauerstoff geschehen bei hohen Temperaturen. Neben dem thermischen NO_x , das bei jeder Verbrennung anfällt, bildet sich bei Schweröl, Braun- und Steinkohle (über die Zwischenstufen Blausäure und Hydrazin) zusätzlich „Brennstoff- NO_x “ in unterschiedlichen Mengen. Bei der Verbrennung von Benzin und Diesel entsteht außerdem ein geringer Anteil an Stickoxiden als so genanntes „Prompt- NO_x “: Kohlenwasserstoff-Radikale, die während der Verbrennung entstehen, spalten die Stickstoffmoleküle der Umgebungsluft und regen die Oxidation mit Sauerstoffradikalen zum Prompt- NO_x an.

Diesel- und Ottomotoren produzieren den größten Anteil an Stickstoffmonoxid (NO) in den Abgasen. Die erste Gleichung beschreibt diesen Prozess, wobei das chemische Gleichgewicht weit auf der linken Seite liegt (1). Die Ausbeute durchläuft ein Maximum von etwa einem Prozent, das bei ca. 1950 °C erreicht wird.² Bei höheren Temperaturen wird die Aktivierungsenergie überschritten, bei der NO exotherm zerfällt, was eine deutlich geringere Ausbeute zur Folge hat.

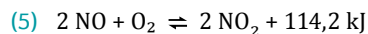


Gleichung 1 lässt sich durch drei Elementarreaktionen beschreiben, die auch als erweiterter Zeldovich-Mechanismus bekannt sind. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt liegt bei Gleichung 2. Hier wird eine hohe Aktivierungsenergie für die Initiierung der Reaktion benötigt. Die kovalente Dreifachbindung des molekularen Distickstoffs hat eine sehr hohe Bindungsdissoziationsenergie von 945 kJ/mol⁻¹. Diese Bindung muss für die weiteren Reaktionsschritte (Gleichung

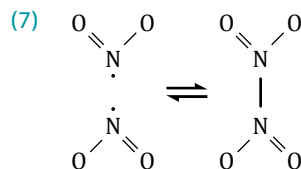
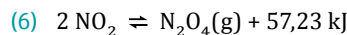
3, 4) aufgebrochen werden. Gleichung 4 beschreibt die Bildung von NO durch die Reaktion von Stickstoff mit Hydroxyl-Radikalen, die bei der Verbrennung unter Sauerstoffmangel entstehen.



Im zweiten Schritt entsteht aus Stickstoffmonoxid und Sauerstoff, der auch wieder aus der Luft stammt, Stickstoffdioxid (5). Diese Reaktion ist exotherm und läuft bei Raumtemperatur freiwillig ab. Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht auf der Seite von NO_2 , je höher die Temperatur, desto stärker verlagert sich das Gleichgewicht hin zum NO.



NO_2 ist wie auch NO ein Radikal, es dimerisiert bei Raumtemperatur zu einem großen Teil zu Distickstofftetraoxid (N_2O_4) (6,7). Die Bildung des Dimers ist exotherm, nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges (Le Chatelier) verschiebt sich deshalb das Gleichgewicht bei steigender Temperatur zu den Reaktionsprodukten. Bei 135 °C liegt zu 99 Prozent NO_2 vor. Der Siedepunkt liegt bei 21,15 °C, bei dieser Temperatur befindet sich im Gasgemisch zu 80 Prozent N_2O_4 .



Als endergone Verbindungen sollten Stickoxide bei Raumtemperatur wieder in die Elemente zerfallen, sie sind jedoch kinetisch gehemmt und brauchen für

den Zerfall wiederum Aktivierungsenergie. Diese wird theoretisch durch die in den Abgasen enthaltene Wärme bereitgestellt. In Verbrennungsmotoren fällt die Temperatur jedoch zu schnell, die Stickoxide haben nicht genug Zeit um wieder vollständig in molekularen Stickstoff und Sauerstoff zu zerfallen. Dieses Problem hat sich mit zunehmendem Wirkungsgrad der Motoren noch weiter verschärft. Wird der Wirkungsgrad erhöht, sinkt die Temperatur der Abgase und ein immer geringerer Teil der Stickoxide zerfällt wieder in die Elemente. Stickstoffmonoxid beispielsweise befindet sich unterhalb von 450 °C in einem metastabilen Zustand und zerfällt praktisch nicht mehr⁴.

Warum im Zusammenhang mit der Stickoxid-Belastung der Innenstädte Dieselfahrzeuge als die Hauptverursacher gelten, wird jetzt verständlich. Die Abgase von Dieselmotoren enthalten deutlich mehr Stickoxide als die von Ottomotoren, vor allem aus zwei Gründen: Erstens entstehen bei der Verbrennung durch die im Vergleich zum Ottomotor höheren Temperaturen mehr Stickoxide. Zweitens eliminieren Benzinfahrzeuge, die üblicherweise mit einem Drei-Wege-Kat ausgerüstet sind, nach der Verbrennung im Abgasstrom einen großen Teil der Stickoxide am Katalysator. Mit Hilfe des Katalysators wird Stickstoffmonoxid mit Kohlenmonoxid zu molekularem Stickstoff und CO_2 . Das ist jedoch nur bei warmen Motoren der Fall, bei einem Kaltstart ist der Stickstoffausstoß auch bei Benzinmotoren sehr hoch.

In Dieselmotoren ist der Drei-Wege-Kat nicht verwendbar. Weil die Verbrennung im Dieselmotor einen großen Luftüberschuss und damit einen deutlich höheren Sauerstoffanteil in den Abgasen produziert, können diese Reduktionsprozesse am Katalysator nicht stattfinden. Derzeit gibt es zwei Methoden, wie in modernen Dieselfahrzeugen die

² Vgl.: Kolar J. Stickstoffoxide und Luftreinhaltung: Grundlagen, Emissionen, Transmission, Immissionen. Springer-Verlag, Heidelberg (1990), S. 36.

³ Energiewerte aus: Hollmann A.F., Wiberg N. Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin (2007).

⁴ Hollmann A.F., Wiberg N. Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin (2007), S. 708.

Stickoxid-Emission eingedämmt wird. Bei der „selektiven katalytischen Reduktion“ (SCR) wird ein Harnstoff-Wasser-Gemisch (bekannt unter dem Produktnamen AdBlue) in den heißen Abgasstrom gesprüht. Dort bildet sich Ammoniak, das im SCR-Katalysator mit den Stickoxiden reagiert und als Wasserdampf und elementarer Stickstoff den Auspuff verlassen. Nachteil auch dieser Methode: Die Thermolyse des Harnstoffs zum benötigten Ammoniak funktioniert erst oberhalb einer Abgastemperatur von 170 °C. Alternative

SCR-Systeme verwenden deshalb Vorheizeinrichtungen für den AdBlue-Zusatz und spritzen direkt Ammoniak in die Abgase.

Eine Alternative zu diesem Verfahren stellt der NO_x-Speicherkatalysator dar, bei dem die Stickoxide aus dem Abgasstrom auf einer kristallinen Oberfläche gesammelt und abgelegt werden. NO_x-Speicherkatalysatoren kommen sowohl bei Otto- als auch Dieselmotoren zum Einsatz. Die Betriebstemperaturen, bei denen die Anlagerung der Stickoxide

stattfinden kann, liegen mit über 250 °C allerdings noch höher. Der Vorgang unterliegt einem ständigen Selbstreinigungszyklus: Wenn der Speicherkatalysator alle ein bis anderthalb Minuten seine Aufnahmekapazität erreicht, gibt ein Sensor der elektronischen Motorregelung das Signal, für ein paar Sekunden ein weniger sauerstoffhaltiges Abgasgemisch zu erzeugen. Dadurch können die gespeicherten Stickoxide in elementaren Stickstoff gewandelt und die Oberfläche des Katalysators für die nächste Speicherung freigemacht werden ■



Über den Autor

Eike Gutt hat Chemie und Soziologie an der Universität Bremen studiert. Seit 2017 arbeitet er als Autor an Fachbeiträgen und Studien für die atene KOM GmbH. Seine Schwerpunkte liegen im Bereich Umwelt und Energie sowie Mobilfunk.

e.gutt@atenekom.eu

Über die atene KOM

atene KOM GmbH ist ein europäisch agierendes Unternehmen mit Sitz in Berlin und Brüssel sowie weiteren Standorten deutschlandweit. Seit über 10 Jahren bietet die atene KOM GmbH Beratungsleistungen in den Bereichen Regionalentwicklung, digitaler Infrastrukturausbau sowie Mobilität, Energie und Bildung an.

Koordination und Abwicklung von EU- und Bundesfördermitteln, Verwaltungsmanagement von Fördermittelvergabe sowie Projekt- und Finanzmanagement und Weiterbildungsseminare gehören ebenfalls zum Portfolio. atene KOM GmbH arbeitet mit einem branchenübergreifenden Experten-Netzwerk aus Wirtschaft, Wissenschaft, Technik und Entscheidungsträgern aus kommunalen und überregionalen öffentlichen Einrichtungen in ganz Europa zusammen.

www.atenekom.eu