

Folie 11: Abgasreduzierung

Die Folie zeigt die unterschiedliche Schadstoffzusammensetzung der Abgase bei Otto- und Dieselmotoren sowie ihre Reduzierung mit den Mitteln moderner Abgasaufbereitungstechnik.

Anhand der *Abbildungen oben links und rechts* lassen sich zum einen die *Abgaszusammensetzungen von Benzin- und Dieselmotoren* vergleichen, zum anderen Abgase und Schadgase unterscheiden. Die Schadgase sind jeweils im rechten Balken dargestellt. Stickstoff, Wasser und Kohlenstoffdioxid gelten als natürliche Luftbestandteile, nicht als Schadgase.

Die Bedeutung des Kohlenstoffdioxidanstiegs in der Luft wird mit Hilfe der nächsten Folie separat behandelt.

Schadstoffe im Abgas

Sie entstehen durch unvollständige Verbrennung der Kohlenwasserstoffverbindungen und machen bei mittlerer Belastung und Drehzahl etwa 1 % der Abgase aus.

CO (Kohlenstoffmonoxid) ist ein farb- und geruchloses Gas, das als schweres Atemgift wirkt. Die roten Blutkörperchen des Menschen nehmen 200–300 mal leichter CO-Moleküle auf, als Sauerstoff. Das bedeutet, dass schon relativ geringe CO-Konzentrationen in der Luft (3 % bei längerer Einwirkzeit) tödlich sein können.

HC (Hydrocarbon) sind unverbrannte Kohlenwasserstoffe. Sie sind teilweise krebserregend, erzeugen den unangenehmen Abgasgeruch und sind beteiligt am Smog. HC entstehen entweder infolge von Luftmangel $\lambda < 1$ bei der Verbrennung im Motor, aber auch in sehr magerem Gemenge $\lambda > 1,2$ in Teilen des Verbrennungsraumes, die nicht von der Flamme erreicht werden.

NO_x (Stickoxide): Stickstoffmonoxid (NO) ist ein farb- und geruchloses, giftiges Gas, das an der Luft sofort zu Stickstoffdioxid reagiert.

Stickstoffdioxid (NO_2) ist ein rotbraunes, stechend riechendes, giftiges Gas. Es bildet unter Normalbedingungen ein Gleichgewicht mit dem farb- und geruchlosen Distickstofftetraoxid N_2O_4 im Verhältnis 20 : 80.

Distickstoffoxid (N_2O) ist als Inhalationsnarkotikum auch unter dem Namen „Lachgas“ bekannt. Es ist ein sehr wirksames Treibhausgas (wesentlich stärker als CO_2).

Stickoxide sind beteiligt am Photo-Smog, also an der Bildung von bodennahem Ozon (O_3), da bei intensiver Sonneneinstrahlung NO_2 in NO und O gespalten wird. Die entstandenen Sauerstoffatome (O) reagieren mit den Sauerstoffmolekülen (O_2) aus der Luft zu Ozonmolekülen (O_3). Andererseits nehmen sie durch Katalysewirkung an der Zerstörung der Ozonschicht in der Stratosphäre teil.

PM (particle matter) sind Feststoffe im Dieselausgas (*Abbildung unten Mitte*); im Benzinabgas liegt der Anteil 20–200 mal niedriger, kann also vernachlässigt werden. Die Partikel sind Zusammenlagerungen von Kohlenstoffteilchen, also Ruß, mit einer großen Oberfläche, an der sich andere Stoffe anlagern können, z. B. HC, Wasser, evtl. Schwefel und Schwefelverbindungen.

SO_2 (Schwefeldioxid) und andere Schwefelverbindungen spielen in den Abgasen nur noch eine untergeordnete Rolle. Die Schwefelbelastung von Kraftstoff ist gesetzlich auf 10 mg/kg beschränkt („schwefelfreier Kraftstoff“). Diese Menge wird in Deutschland wegen der schädigenden Wirkung des Schwefels auf die Katalysatoren noch deutlich unterschritten.

Abgasnachbereitung beim Ottomotor

Die *Abbildung Mitte links* zeigt den Schadstoffausstoß eines Ottomotors mit und ohne *Katalysator* in Abhängigkeit vom Lambda-Wert.

Die Bedeutung des Lambda-Wertes wurde bereits im Kapitel Kraftstoffe erläutert: Der Lambda-Wert (die Luftzahl) beschreibt das Kraftstoff-Luftverhältnis im Verbrennungsraum des Motors. $\lambda = 1$ entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis von Kraftstoff und Sauerstoff. $\lambda > 1$ entspricht einem Luftüberschuss = „mageres Gemenge“; $\lambda < 1$ entspricht einem Luftmangel = „fettes Gemenge“.

Ohne Katalysator liegt das Minimum des HC- und CO-Ausstoßes bei $\lambda \approx 1,1$. In diesem Bereich erreicht jedoch die NO_x -Emission ihr Maximum. Dies erklärt sich dadurch, dass bei optimaler Kraftstoffverbrennung die Temperatur im Brennraum besonders hoch ist und deshalb vermehrt Luftstickstoff zu Stickoxiden verbrennt. Da der Kraftstoff durch den ausreichend vorhandenen Luftsauerstoff vollständig oxidiert wird, steht er nicht zur Reduktion von Stickoxiden zur Verfügung.

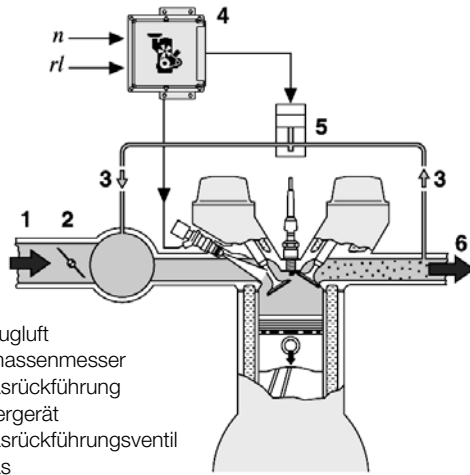
Wirkungen des Katalysators, die sich aus der *Abbildung* ablesen lassen:

- Der Anteil an Kohlenwasserstoffen im Abgas sinkt deutlich.
- Die Kohlenstoffmonoxidabgabe wird nur geringfügig verändert.

- Die Stickoxidbelastung sinkt bis zu einem Lambda-wert knapp über 1 fast auf 0 und steigt darüber wieder drastisch an.
- Der Schnittpunkt der Minima bei $\lambda \approx 1$ ist deutlich zu erkennen.

Die Abbildung zeigt, dass die Schadstoffreduzierung durch den Katalysator nur in einem sehr engen Bereich des Kraftstoff-Luftverhältnisses optimal wirksam ist. Man bezeichnet diesen Bereich als „ λ -Fenster“, es liegt bei λ 0,995–1,0. Bei dieser Gemengezusammensetzung im Verbrennungsraum reicht der bei der Reduktion der Stickoxide frei werdende Sauerstoff aus, um die HC und das CO zu oxidieren.

Beim *geregelten Katalysator* wird die Abgaszusammensetzung mit einer Lambdasonde vor dem Katalysatorblock gemessen. Bei einer Abweichung vom Luftverhältnis $\lambda \approx 1$ wird die Gemischzusammensetzung im Motor über einen geschlossenen Regelkreis angepasst. Man erreicht eine Umwandlungsrate von 94–98 % der Schadstoffe.



Ergänzung

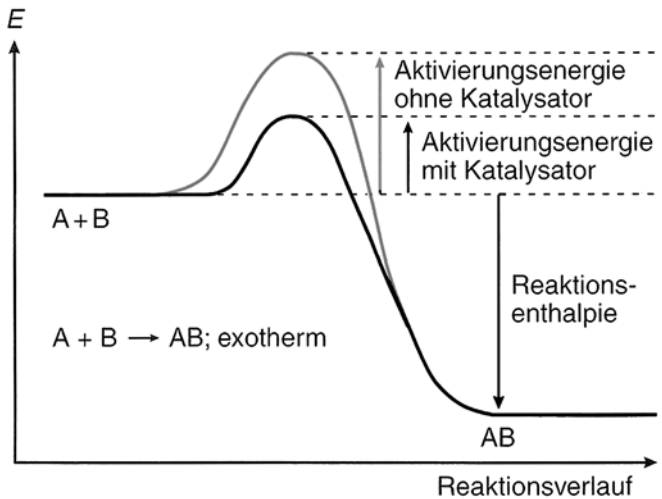
Eine erste Maßnahme zur Schadstoffreduktion besteht darin, die Verbrennungstemperatur im Motor bei $\lambda \approx 1$ im betriebswarmen Motor durch eine gesteuerte Abgasrückführung zu senken: Ein Teil des Abgases wird kurz hinter dem Auspuffkrümmer entnommen und dem Kraftstoff-Luft-Gemisch im Ansaugrohr wieder beigemischt und damit dem Motor zurückgeführt. Durch die rückgeführten (nicht mehr an der Verbrennung teilnehmenden) Abgase wird die Temperatur im Verbrennungsraum des Motors gesenkt und die Stickoxidbildung verringert.

Die *Abbildung Mitte rechts* zeigt Aufbau und Arbeitsweise eines Katalysators im Ottomotor. Man sollte hier zuerst eine gewisse Begriffsverwirrung bereinigen. Für Schüler ist heute, entsprechend dem allgemeinen Sprachgebrauch, das in das Abgassystem eingebaute Keramikgerät der „Katalysator“. Entsprechend der Definition für Katalysatoren in der Chemie, sind aber nur die Metalle in der aktiven Schicht Katalysatoren.

Der Abgaskatalysator besteht aus vier Komponenten: dem Träger, der Zwischen- oder Trägerschicht, der katalytisch aktiven Schicht und dem Gehäuse.

Der Träger ist mit mehreren tausend Kanälen durchzogen, durch die das Abgas strömt. Zur weiteren Ver-

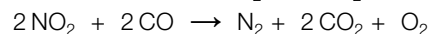
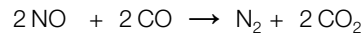
größerung der Oberfläche wird der Träger mit einer porösen Zwischenschicht aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) versehen. Dadurch vergrößert sich die Oberfläche um das 7000fache. Die katalytisch aktive Schicht wird auf die Zwischenschicht gedampft und enthält die eigentlichen Katalysatoren Platin, Rhodium und Palladium (≈ 2 g). Platin begünstigt die Oxidationsvorgänge, Rhodium die Reduktionsvorgänge. Die Metalle reagieren aber nicht selbst, sie bringen nur die Reaktion in Gang, bzw. verringern die Aktivierungsenergie der Reaktionen, wie das folgende Diagramm zeigt.



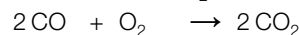
Katalysatoren sind Stoffe, die chemische Reaktionen in Gang bringen (die Aktivierungsenergie erniedrigen) oder beschleunigen ohne dabei selbst verändert zu werden. Hierzu müssen die reagierenden Stoffe in Kontakt mit dem Katalysator kommen, d. h. dieser ist umso wirksamer, je größer seine Oberfläche ist.

Chemische Vorgänge im Dreivegekatalsator (Ottomotor)

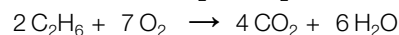
Reduktion von NO_x zu N



Oxidation von CO zu CO_2



Oxidation von HC zu CO_2 und H_2O



Abgasnachbehandlung beim Dieselmotor

Abbildungen unten Mitte und links: Die geringere Belastung mit Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid im Diesel-Abgas liegt an der Verbrennung mit Luftüberschuss. Jedoch enthalten Diesel-Abgase noch Rußpartikel (PM = particle matter), die teilweise mit den anderen Schadstoffen beladen sind. Zur Schwefelbelastung siehe Abschnitt „Schadstoffe im Abgas“. Die Belastung der Diesel-Abgase mit Partikeln und Stickoxiden kann mit geeigneten Maßnahmen zur Abgasnachbehandlung um mehr als 90 % reduziert werden.

Zur Entfernung dieser Rußbelastung wird ein *keramischer oder metallischer Partikelfilter* (DPF = Dieselpartikelfilter) in das Abgassystem eingebaut, der die Rußteilchen zurückhält. Gleichzeitig wirkt er als Oxidationskatalysator, der mit Hilfe des Sauerstoffüberschusses aus dem mageren Kraftstoff-Luft-Gemisch, mit dem Dieselmotoren arbeiten, einige der Schadstoffe oxidiert.

1. CO und HC werden zu CO₂, bzw. CO₂ und H₂O oxidiert.
2. NO wird zu NO₂ oxidiert.
3. CO wird zu CO₂ oxidiert. (Diese Kohlenstoffmonoxidbelastung fällt zusätzlich bei der unvollständigen Verbrennung der Rußpartikel bei der Regeneration des Partikelfilters an. Die Regeneration erfolgt regelmäßig in einem komplizierten Steuersystem, zu dem die Messung der Ruß-Beladung und Veränderung des Kraftstoff-Luftgemisches gehört. Die Regeneration erfolgt im Fahrbetrieb und beeinträchtigt das Fahrverhalten nicht spürbar.)

Der Partikelfilter muss jeweils nach mehreren Hundert Kilometern regeneriert werden, da er sich mit dem Kohlenstoff belädt und den Abgasgedruck damit erhöht. Bei der Regeneration wird der Ruß mit dem noch im Abgas vorhandenen Sauerstoff zu CO₂ oxidiert. Dies erfordert bestimmte Bedingungen, z.B. hohe Temperaturen oder Zusatzstoffe, die die Rußverbrennung bei tieferen Temperaturen ermöglichen. Der Abbrand erfolgt während des Fahrbetriebes.

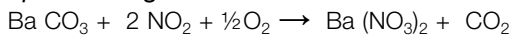
Katalysatoren zur Stickoxidreduktion bei Dieselmotoren

Inzwischen gibt es auch Katalysatoren zur Stickoxidreduktion bei Dieselmotoren:

A. NSC (NO_x Storage Catalyst) = NO_x-Speicher-katalysator:

Der Speicherkatalysator ist mit Alkali- oder Erdalkalioxiden oder -carbonaten beschichtet, weil diese eine feste, aber reversible chemische Verbindung mit NO₂ eingehen. NO wird im vorgeschalteten Oxidationskatalysator an einer Platinoberfläche ebenfalls zu NO₂ oxidiert.

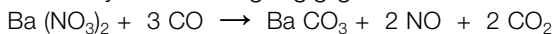
Einspeicherung:



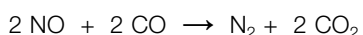
Diese Reaktion bezeichnet man als **Beladungs- oder Einspeicherphase** des Katalysators. Naturgemäß nimmt die NO₂-Speicherfähigkeit mit der Menge des aufgenommenen Stickstoffdioxids ab, der Katalysator muss regeneriert werden.

Die **Regeneration** erfolgt in zwei Schritten:

1. der **Ausspeicherung**, bei der die Stickstoffbelastung des Katalysators rückgängig gemacht wird:



2. der **Konvertierung**, bei der das Stickstoffoxid an der katalytisch aktiven Rhodiumbeschichtung, wie sie auch aus dem Dreiwegekatalysator der Benzinfahrzeuge bekannt ist, mit Hilfe des im Abgas vorhandenen Kohlenstoffmonoxids zu elementarem Stickstoff reduziert wird. Dabei wird das giftige CO zu Kohlenstoffdioxid oxidiert, eine klassische Redoxreaktion.



Die **Regenerationsphase** muss um die Reduktion des Stickstoffoxids zu erreichen, unter Luftmangel (fettes Gemenge, $\lambda > 1$) erfolgen. Diese für den Betrieb des Dieselmotors eigentlich ungünstigen Betriebsbedingungen (höherer Verbrauch, stärkere Rußbildung) werden für die Regenerationsphase über ein Mess- und Steuersystem eingestellt, sollten aber so kurz wie möglich, in jedem Fall deutlich kürzer als die Einspeicherungsphase unter Luftüberschuss sein.

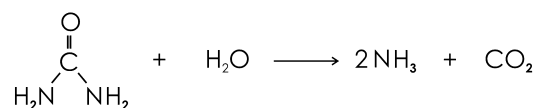
Äußerst empfindlich reagiert der Speicherkatalysator auf Schwefelverunreinigungen des Dieselkraftstoffes, weil das Bariumcarbonat mit SO₂ zum Sulfat reagiert. Die zulässigen 10 mg/kg Schwefel im so genannten „schwefelfreien Kraftstoff“ machen schon etwa alle 5000 km eine Desulfatierung oder Schwefelregenerierung des Katalysators bei etwa 650 °C nötig, die die Alterung des Katalysators beschleunigt. Der heutige Diesel-Kraftstoff enthält üblicherweise eine geringere Schwefelbelastung.

Alle Vorgänge laufen ohne Einschränkungen des Fahrverhaltens während des Fahrbetriebes ab.

B. SCR (selective catalytic reduction) = Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden:

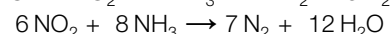
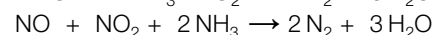
Abbildung unten rechts: Die Folienabbildung unten rechts zeigt einen Partikelfilter mit Oxidationskatalysator, die AdBlue-Einspritzung sowie den selektiven Stickstoff Reduktionskatalysator. Gerade befindet sich diese neue Technologie zur Reduktion der Stickoxide im Stadium der Serieneinführung, um die EU-5-Norm zu erfüllen: Hierbei wird 32,5%ige Harnstofflösung (AdBlue®) in das Abgassystem gesprüht. Der Harnstoff wird zu Ammoniak und Kohlenstoffdioxid hydrolysiert, das Ammoniak reagiert im SCR mit den Stickoxiden zu Wasser und Stickstoff.

Hydrolyse des Harnstoffs:



Die Selektivität besteht darin, dass Ammoniak bevorzugt mit dem Sauerstoff aus den Stickoxiden reagiert, obwohl die Abgase reichlich elementaren Sauerstoff enthalten. Der Bedarf an Harnstofflösung beträgt etwa 2–8 % des Dieselkraftstoffes, erfordert also einen eigenen Tank und muss an Tankstellen angeboten werden. Dieses Verfahren arbeitet im Unterschied zum NSC-Verfahren kontinuierlich und greift nicht in den Motorbetrieb ein.

Reduktion der Stickoxide mit Ammoniak:



Auch bei diesem System ist, wie auf der Abbildung zu sehen, ein Oxidationskatalysator mit Rußpartikelfilter vorgeschaltet: nicht nur zur Oxidation von CO und HC, sondern auch um den Anteil an NO₂ gegenüber NO zu erhöhen, damit der SCR-Katalysator optimal arbeiten kann.

Die **Emissionswerte** für die Neufahrzeuge sind europaweit gesetzlich festgelegt:

Emissionswerte für Neufahrzeuge (Ottomotoren)					
	gültig ab	CO (g/km)	HC (g/km)	NO _x (g/km)	HC+NO _x (g/km)
Euro I	7/1992	2,72	–	–	0,79
Euro II	1/1996	2,20	–	–	0,50
Euro III	1/2000	2,30	0,20	0,15	–
Euro IV	1/2005	1,00	0,10	0,08	–
Euro V	1/2009	1,00	0,10	0,06	–
Euro VI	1/2014	1,00	0,10	0,06	–

	gültig ab	CO (g/km)	HC+NO _x (g/km)	NO _x (g/km)	PM (g/km)
Euro I	7/1992	3,16	1,13	–	0,180
Euro II	1/1996	1,00	0,90	–	0,100
Euro III	1/2000	0,64	0,56	0,50	0,050
Euro IV	1/2005	0,50	0,30	0,25	0,025
Euro V	1/2009	0,50	0,23	0,18	0,005
Euro VI	1/2014	0,50	0,17	0,08	0,005

Wie man den Tabellen entnehmen kann, gilt hierzulande momentan die Euronorm Euro IV. Man kann sehr schön ablesen und berechnen, welche Anstrengungen unternommen wurden und noch unternommen werden müssen, um diese Normen zu erfüllen. Besondere Bedeutung kommt in den nächsten Jahren der Reduktion der Stickoxide in Benzinfahrzeugen (25 % Reduktion bis 2009) und Dieselfahrzeugen (38 % Reduktion bis 2009, weitere 53 % bis 2014) und der Partikelreduzierung in den Dieselfahrzeugen (80 % bis 2009) zu.

Anmerkungen zu den Versuchen, Kopiervorlage 25

Beide Versuche eignen sich nicht als Schülerversuche, da der apparative Aufwand und die Gefahr durch ausströmendes Gas zu groß sind (es können nicht mehrere Schüler im Abzug arbeiten).

Versuch 1 bietet die Möglichkeit, einige Eigenschaften der beiden Stickoxide NO und NO₂ kennen zu lernen sowie die Oxidation von NO unter Volumenkontraktion.

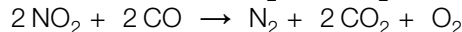
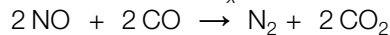
Versuch 2 erlaubt den Nachweis der Stickoxide. Dazu eignet sich das in Versuch 1 hergestellte Gas. Wenn man den Aufwand nicht scheut, wäre es natürlich anschaulich, wenn man anschließend den Nachweis mit aufgefangenen Auspuffgasen wiederholen würde.

Lösungen zu den Kopiervorlagen

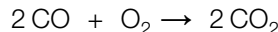
Kopiervorlage 24: Abgase

1.	Bezeichnung	Benzin	Diesel	Schadstoff
CO	Kohlenstoffmonoxid	X	X	wirkt als schwereres, schon bei geringen Konzentrationen tödliches, Atemgift
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	X	X	
NO _x	Stickstoffoxide	X	X	sind beteiligt an der Bildung von bodennahem Ozon, aber auch an der Zerstörung der Ozonschicht in der Stratosphäre
N ₂	Stickstoff	X	X	
HC	Hydrocarbon (Kohlenwasserstoffe)	X	X	unverbrannte Kohlenwasserstoffe, teilweise krebs-erregend, erzeugen den unangenehmen Abgasgeruch und sind beteiligt am Smog
H ₂ O	Wasser	X	X	
PM	Particle Matter (Feststoffteilchen)		X	lagern an ihrer Oberfläche Schadstoffe an
O ₂	Sauerstoff	X	X	
SO ₂	Schwefeldioxid		X	kommen im Abgas kaum noch vor

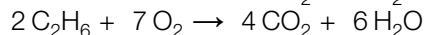
2. Reduktion von NO_x zu N:



Oxidation von CO zu CO₂:



Oxidation von HC zu CO₂ und H₂O:



3. Die Abgase des Ottomotors sind kaum mit Kohlenstoffpartikeln belastet. Es werden also keine Teilchen herausgefiltert. Die Schadstoffe werden durch chemische Katalyse umgewandelt und verlassen den Dreiwegekatalysator sofort. Dieser hat keine Filterfunktion.

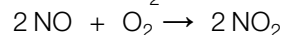
Kopiervorlage 24: Versuche zu Abgasen

Versuch 1: Darstellung von NO und NO₂

Beobachtungen: Das Gas im Gasentwickler ist zuerst braun. In der Gasmessglocke ist das Gas farblos. In den Messkolben reagieren die Gase unter Volumenabnahme wieder zu braunem Gas.

Ergebnisse: In der Gasentwicklungsapparatur ist noch Sauerstoff, das entstehende Stickstoffmonoxid oxidiert zu Stickstoffdioxid. Dieses ist gut löslich in Wasser, so dass in der Gasmessglocke das schwer lösliche, farblose NO aufsteigt.

Das farblose NO reagiert im Kolbenprober wieder mit dem Sauerstoff zu NO₂.



Drei Gasmoleküle reagieren zu zwei Gasmolekülen, deshalb kommt es zur Volumenreduktion bei der Reaktion.

Versuch 2: Nachweis von Stickoxiden

Beobachtung: Die Saltmannlösung färbt sich rot.

Ergebnis: Autoabgase enthalten Stickoxide.