

Der Kampf gegen Nitrose Gase: Rauchgasentstickung (DeNO_x) und Autokatalysator



Bei der Verbrennung fossiler Energieträger entstehen aufgrund der hohen Temperaturen stets auch Stickoxide (NO, NO₂, N₂O₄; allgemein: NO_x) und vor allem bei höherem Schwefelgehalt der Energieträger auch Schwefeloxide. Die Schwefeloxide sind zu etwa zwei Dritteln, die Stickoxide zu etwa einem Drittel für die Versauerung der Niederschläge verantwortlich. Die Maßnahmen zur Vermeidung und Entfernung dieser Schadstoffe aus den Abgasen der Verbrennungsprozesse, den **Rauchgasen**, sind die Rauchgasentschwefelung und die Rauchgasentstickung.

Zu den **Primärmaßnahmen** der Entstickung zählen diejenigen Vorkehrungen, die der Entstehung von NO und NO₂ (=NO_x) bei Verbrennungsprozessen vorbeugen. Dazu gehören das Einhalten günstiger Temperaturen und eine nur kurze Verweilzeit der Verbrennungsgase in der heißen Phase. **Sekundärmaßnahmen** sind zur chemischen Vernichtung bereits gebildeten NO_x da.

1. Details zu Sekundärmaßnahmen

1.1 Ergänzen Sie im gesamten Dokument die fehlenden Reaktionsgleichungen.

Zur Rauchgasentstickung wird bei 900-1000 °C in die Rauchgase (= Abgase von Verbrennungsprozessen) eine wässrige Ammoniaklösung eingedüst, wobei sich durch eine Komproportionierung Stickstoff bildet:

Vernichtung von NO (ohne O₂):

Vernichtung von NO (in Anwesenheit von Luftsauerstoff, im Verhältnis NO: O₂ = 4:1):

Da bei Anwesenheit von Luftsauerstoff nicht nur NO, sondern auch O₂ als Oxidationsmittel verbraucht wird, ist die Vernichtungsbilanz an NO pro NH₃-Molekül etwas schlechter. Noch schlechter ist allerdings die Vernichtungsbilanz pro NH₃, wenn NO₂ vernichtet werden muss, dies ist allerdings nur zu geringem Anteil enthalten:

Vernichtung von NO₂ (ohne O₂):

Statt Ammoniak kann auch Harnstoff (H₂NC(O)NH₂) eingedüst werden. Harnstofflösung ist einfacher und gefahrloser zu handhaben, da sie nicht ätzend ist und unter Umgebungsbedingungen kein Ammoniak ausgast. In der Hitze thermolysiert die Verbindung zuerst zu Isocyanensäure (H-N=C=O) und NH₃. Die Isocyanensäure hydrolysiert sofort unter Bildung weiteres Ammoniums:

Thermolyse Strukturformeln:

Hydrolyse in Strukturformeln:

Zusammenfassung (Summenformeln):

2. Kraftfahrzeugkatalysator bei Ottomotoren („Benziner“ die „E10“ oder „Super“ tanken)

In den Abgasen des Verbrennungsmotors von Kraftfahrzeugen fallen als Schadstoffe neben NO_x auch Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffe an, die aus unvollständiger Verbrennungsprozessen resultieren. Bei einem **geregelten Drei-Wege-Katalysator** (auch G-Kat genannt) findet die Oxidation von CO und C_mH_n sowie die Reduktion von NO_x gleichzeitig statt: Es

werden (1) C_mH_n mit O_2 zu CO_2 und H_2O oxidiert, (2) CO mit O_2 zu CO_2 oxidiert und (3) NO mit CO zu N_2 und CO_2 reduziert. Insgesamt können bis zu 98% dieser Schadstoffe vernichtet werden:

Rkt.gl. (1)

Rkt.gl. (2)

Rkt.gl. (3)

Voraussetzung dafür ist ein konstant stöchiometrisches Kraftstoffverhältnis ($\lambda = 1$, siehe unten) von 14,7 Gramm Luft pro Gramm Superbenzin (Oktan 95) und 14,8 Gramm Luft pro Gramm Normalbenzin (Oktan 91).

2.1 Zeigen Sie durch eine Rechnung, dass die Größenordnung für das stöchiometrische Kraftstoffverhältnis zutrifft. Approximieren Sie den Ottokraftstoff durch Decan.

Allgemein wird als **Verbrennungsluftverhältnis λ** (Luftverhältnis) der Quotient aus der tatsächlich zur Verfügung stehende Luftmasse m_{L-tats} und der stöchiometrisch für eine vollständige Verbrennung benötigte Luftmasse m_{L-st} bezeichnet:

$$\lambda = \frac{\text{zur Verfügung stehende Luftmasse}}{\text{stöchiometrisch benötigte Luftmasse für vollständige Verbrennung}}$$

Schon eine geringe Abweichung in den mageren Bereich ($\lambda > 1$, d.h. Überschuss an Luft bzw. Kraftstoffmangel) bewirkt einen sprunghaften Anstieg der Stickoxidemission, da zu wenig CO für die Reduktion des NO vorhanden ist. Zudem ist die Motorleistung im leicht fetten Gemisch am höchsten. Als **Lambda-Fenster** ($\lambda = 0,995-1,000$) bezeichnet man den Bereich, in dem ein Drei-Wege-Katalysator die maximale Reinigungsleistung erreicht. Der Drei-Wege-Katalysator kann nur bei Fahrzeugen mit Ottomotor und Lambdaeegelung eingesetzt werden. Die Regelung des O_2 -Gehalts der Kraftstoffmischung erfolgt durch Messung des O_2 -Partialdrucks vor dem Katalysator einer O_2 -sensitiven Elektrode, der **Lambdasonde**. Verwendete Katalysatoren sind die Edelmetalle Platin, Rhodium und Palladium, die auf keramische Trägern aufgebracht sind.

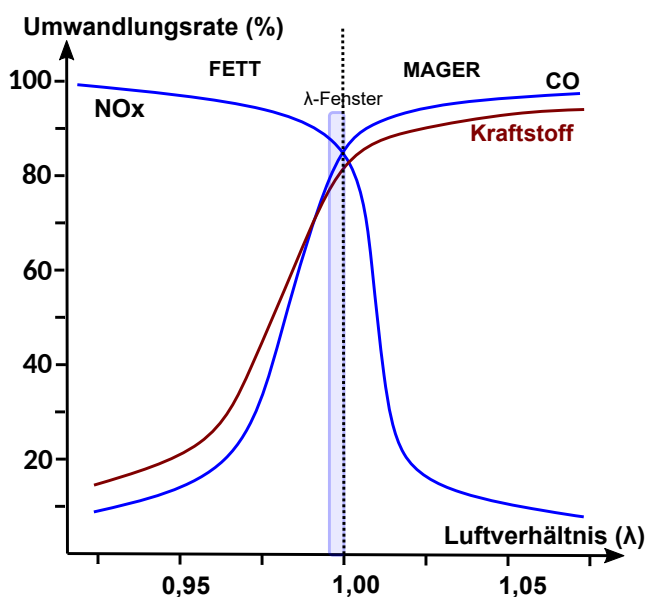


Abb. 2.1 Lambda-Sonde eines Ferrari

2.2 Welche Informationen kann man der Abb. 2.2 entnehmen? Erklären Sie die Kurvenform für die drei Schadstoffe.!

Abb. 2.2: Stoffumwandlung in Abhängigkeit vom λ (Quelle: eigenes Werk)

Rauchgasentstickung bei Diesel-Fahrzeugen

Anders als Ottomotoren verbrennen Dieselmotoren kein vorbereitetes Brennstoff-Luft-Gemisch. Der Brennstoff wird statt dessen innermotorisch in die komprimierte Luft zugegeben. Im Abgas sind deshalb noch höhere Sauerstoffkonzentrationen vorhanden. Das O_2 kann im Nachgang jedoch genutzt werden, um nicht verbranntes C_mH_n und CO mit Hilfe eines *Dieseloxidationskatalysators* aufzuoxidieren. Eine Reduktion von NO_x wie beim Drei-Wege-Katalysator ist wegen des O_2 -Überschusses jedoch nicht möglich. Sie muss deshalb nach der Entfernung von C_mH_n und CO in einem eigenständigen Prozess erfolgen. Bei dieser Abgasnachbehandlung wird wie in der Industrie Harnstoff genutzt. Die genormte Harnstofflösung mit $w(\text{Harnstoff}) = 32\%$ muss als Medium getankt werden, eine bekannte Marke ist „AdBl....“