

2 Theoretische Grundlagen

Der Dieselmotor unterscheidet sich in einigen grundlegenden Aspekten von seinem ottomotorischen Gegenstück. Das wichtigste Merkmal der dieselmotorischen Verbrennung ist hierbei die Selbstzündung: Nachdem der Dieselmotorkraftstoff durch den Injektor direkt in den Brennraum eingebracht wurde, entzündet er sich nach kurzer Zeit, dem Zündverzug, von selbst. Aufgrund der kurzen Zeitspanne zwischen dem Einbringen des Kraftstoffs in den Brennraum und dem Beginn der Verbrennung erfolgt diese in einem stark inhomogenen Gemisch. Aus diesen Inhomogenitäten resultieren die meisten der Unterschiede zwischen dem Dieselmotor und dem Ottomotor bezogen auf die Emissionen.

2.1 Stickstoffoxide beim Dieselmotor

Aufgrund der Inhomogenitäten muss ein Dieselmotor für eine vollkommene Verbrennung stets mit einem global mageren Luftverhältnis betrieben werden: In der Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit kann nicht der gesamte im Brennraum vorhandene Sauerstoff mit Kraftstoff in Kontakt kommen und umgesetzt werden, weshalb der Sauerstoffüberschuss notwendig ist. Hierdurch stellt sich im Betrieb für den überwiegenden Teil der Betriebsbedingungen eine magere Abgaszusammensetzung mit überschüssigem Sauerstoff ein. Der Sauerstoff im Abgas verhindert die Nutzung des beim Ottomotor verwendeten Dreiwegekatalysators, da die notwendigen Reduktionsreaktionen in einer Sauerstoffatmosphäre nicht stattfinden können. Entsprechend kann die sehr wirksame Umwandlung von schädlichen Abgaskomponenten mittels gleichzeitiger Oxidation und Reduktion wie sie im Dreiwegekatalysator abläuft nicht verwendet werden. Durch das sauerstoffreiche Abgas ist einzig die Oxidation von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid durch Verwendung eines Oxidationskatalysators einfach umzusetzen.

Somit fehlt beim Dieselmotor die Umwandlung von Stickstoffmonoxid in molekularen Stickstoff und Kohlenstoffdioxid (Gl. 2.1), welche beim Ottomotor vom 3-Wege-Katalysator übernommen wird.



NO	Stickstoffmonoxid
CO	Kohlenstoffmonoxid
N ₂	Molekularer Stickstoff
CO ₂	Kohlenstoffdioxid

Alternative Systeme zur Umwandlung von Stickstoffoxiden wie der NO_x-Speicherkatalysator oder die selektive katalytische Reduktion (SCR) ermöglichen zwar auch beim Dieselmotor eine Umwandlung dieses Schadstoffes, jedoch verbunden mit deutlichen Nachteilen. Nicht nur sind zusätzliche Komponenten zur Abgasnachbehandlung notwendig, es müssen für den NO_x-Speicherkatalysator auch fette Betriebsphasen gefahren werden bzw. unverbrannte Kohlenwasserstoffe in den Abgasstrang gebracht werden. Ein SCR-Katalysator braucht mit der für seinen Betrieb notwendigen Harnstofflösung, welche als Ammoniakquelle für die SCR-Reaktion dient, einen weiteren Verbrauchsstoff. Da Ammoniak gesundheitsschädlich ist und sein Geruch außerdem bereits in sehr geringen Konzentrationen von 5 ppm vom Menschen wahrgenommen werden kann [4], ist zusätzlich ein nachgeschalteter Sperrkatalysator oder eine sehr gute Regelung der Harnstoffzumischung notwendig.

2.2 Bildungsmechanismen von Stickstoffoxiden

Unter dem Begriff Stickstoffoxide, oft auch verkürzt Stickoxide, werden verschiedene chemische Verbindungen aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengefasst. Im Zusammenhang mit Verbrennungsmotoren sind praktisch nur die beiden Verbindungen Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂), welche umgangssprachlich auch unter dem Begriff nitrose Gase

(NO_x) zusammengefasst werden, von Bedeutung. Im Brennraum entsteht während der Verbrennung zunächst Stickstoffmonoxid, welches bereits dort zu einem geringen Anteil in Stickstoffdioxid aufoxidiert wird. Nach dem Verlassen des Brennraums und insbesondere in der Atmosphäre wird Stickstoffmonoxid, aufgrund des bei niedrigen Temperaturen deutlich bei Stickstoffdioxid liegenden Gleichgewichts [5], mit einer Halbwertszeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur [4], in Stickstoffdioxid aufoxidiert. NO₂ kann bei höheren Konzentrationen in der Atemluft zu Schleimhautreizungen führen [6]. Außerdem reagiert Stickstoffdioxid mit Wasser zu Salpetersäure (HNO₃) und ist somit eine der Ursachen für die Bildung von saurem Regen mit entsprechenden Auswirkungen auf die Umwelt [7]. Zusammen mit Kohlenwasserstoffen (z. B. unverbrannte Kohlenwasserstoffe aus motorischen Verbrennungen) ist NO₂ an der Bildung von photochemischem Smog beteiligt [8].

Je nach Entstehungsmechanismus kann das während einer Verbrennung entstandene Stickoxid dabei in eine von vier Kategorien eingeteilt werden:

- Thermisches NO
- Promptes NO
- NO über Lachgas
- NO aus im Kraftstoff gebundenem Stickstoff

Bei der motorischen Verbrennung im Dieselmotor liefert das thermische NO hierbei, mit je nach Betriebsbedingungen 90-95% [9], [10], den mit Abstand größten Anteil der insgesamt emittierten Stickoxide. Die restlichen Entstehungsmechanismen spielen in der dieselmotorischen Verbrennung entsprechend eine untergeordnete Rolle [11], sollen der Vollständigkeit halber im Folgenden aber ebenfalls vorgestellt werden.

2.2.1 Thermisches Stickstoffmonoxid

Die Bildung von thermischem NO wird mithilfe des sogenannten Zeldovich-Mechanismus beschrieben (deshalb wird diese Art von NO oft auch Zeldovich-NO genannt). Dieser NO-Bildungsweg wurde 1946 erstmals von Zel-

dovich durch Gl. 2.2 und Gl. 2.3 beschrieben [12]. 1970 wurden diese beiden Reaktionsgleichungen von Lavoie et al. [13] um Gl. 2.4 erweitert und bilden seitdem zusammen den heute praktisch ausschließlich verwendeten erweiterten Zeldovich-Mechanismus.



N_2 Molekularer Stickstoff

O Atomarer Sauerstoff

NO Stickstoffmonoxid

N Atomarer Stickstoff

O_2 Molekularer Sauerstoff

OH Hydroxyl-Radikal

H Atomarer Wasserstoff

k_{1v} Geschwindigkeitskoeffizient Hinreaktion $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]$

k_{1r} Geschwindigkeitskoeffizient Rückreaktion $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]$

Hierbei ist die durch Gl. 2.2 beschriebene Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, da in dieser Reaktion die äußerst stabilen Dreifachbindungen des molekularen Stickstoffs der Luft aufgebrochen werden müssen, was sich in einer entsprechend hohen Aktivierungsenergie von 318 kJ/mol widerspiegelt [8]. Die Reaktionen mit dem durch Gl. 2.2 entstandenen atomaren Stickstoff gemäß Gl. 2.3 und Gl. 2.4 brauchen hingegen wesentlich

weniger Energie und laufen entsprechend schneller ab. Dies wird auch in **Abbildung 2.1** deutlich, in welcher die Geschwindigkeitskoeffizienten für die drei Hinreaktionen nach Gl. 2.2 bis Gl. 2.4 über der Temperatur aufgetragen sind. Zu beachten ist hierbei die unterschiedliche Achsenskalierung um alle drei Geschwindigkeitskoeffizienten in einem Diagramm darstellen zu können. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{2v} und k_{3v} sind im motorisch relevanten Bereich um mindestens 5 Magnituden größer als der Geschwindigkeitskoeffizient k_{1v} .

Aus **Abbildung 2.1** ist weiterhin zu erkennen, dass die Wahl der „richtigen“ Werte für die zu Grunde gelegte Arrhenius-Gleichung und damit die Geschwindigkeitskoeffizienten aus der Vielzahl der in der Literatur angegebenen Werte keine nennenswerte Rolle spielt (siehe auch Kapitel 3.2). Die verschiedenen Berechnungsmethoden unterscheiden sich praktisch ausschließlich durch eine Verschiebung auf der Temperaturskala. Da die Modellierung einer geeigneten Temperatur zur Berechnung der Stickoxidbildung jedoch gerade die Aufgabe eines Simulationsmodells zur Bestimmung der Stickoxidemissionen ist, spielt ein reiner Versatz auf der Temperaturskala keine Rolle bei der Güte der Vorhersage. Ein solcher Versatz kann immer durch das Simulationsmodell ausgeglichen werden. Solange sich das Verhalten über der Temperatur nicht unterscheidet, hat dies keinen Einfluss auf die Vorhersagegüte.

Aus **Abbildung 2.1** lässt sich zusätzlich ablesen, dass die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion nach Gl. 2.2 erst ab einer gewissen Temperatur in einer relevanten Geschwindigkeit abläuft. Dies lässt sich erneut mit der hohen benötigten Aktivierungsenergie zum Aufbruch der Dreifachbindungen des molekularen Stickstoffs erklären. Wird zusätzlich die begrenzte zur Verfügung stehende Zeit mit ausreichend hohen Temperaturen im Brennraum berücksichtigt, so ist mit einer merklichen Stickoxidbildung erst ab hohen Temperaturen zu rechnen. In der Literatur finden sich als untere Grenztemperatur Werte von 1700 K [14] über 2000 K [9], [15] und 2200 K [16] bis zu 2300 K [17]. Die Streuung der Werte lässt sich dadurch erklären, dass es sich bei der Stickoxidbildung über der Temperatur um einen graduellen Prozess handelt, womit keine exakte Grenztemperatur angegeben werden kann und somit die Interpretation der jeweiligen Autoren eine Rolle spielt.

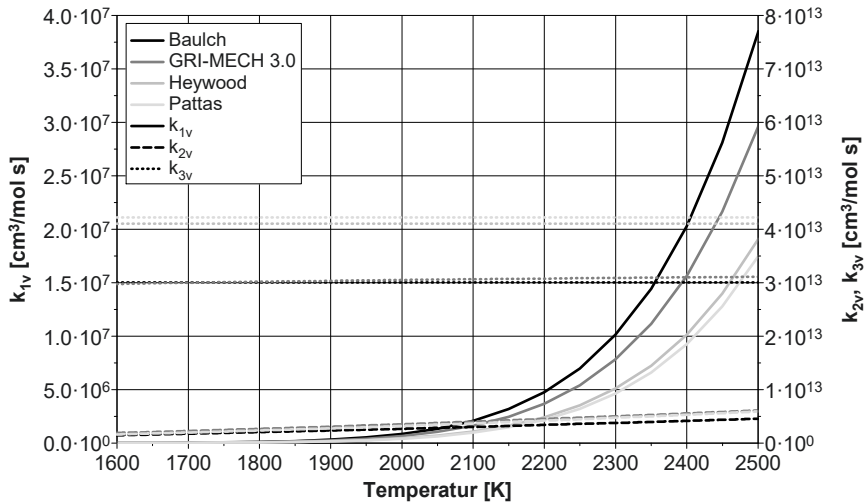


Abbildung 2.1: Geschwindigkeitskoeffizienten Hinreaktion Gl. 2.2 bis Gl. 2.4 nach [11]

Die Geschwindigkeitskoeffizienten erklären ebenfalls warum die thermische Stickoxidbildung im Verbrennungsmotor kinetisch kontrolliert ist: Für Reaktionen bis zum chemischen Gleichgewicht steht bei der vorhandenen Temperatur schlicht nicht genügend Zeit zur Verfügung. Entsprechend ergeben sich stets niedrigere Stickoxidkonzentrationen als dies für die gegebenen Bedingungen bei Betrachtung der Gleichgewichtszustände der Fall wäre. Auch die Rückreaktionen nach Gl. 2.2 und Gl. 2.3 laufen unterhalb von etwa 2000 K praktisch nicht mehr ab [18], so dass auch die Konzentration an Stickstoffmonoxid, welche im Abgas gemessen werden kann, deutlich von der Gleichgewichtskonzentration abweicht. In diesem Fall jedoch in Richtung höhere Konzentrationen.

2.2.2 Promptes Stickstoffmonoxid

Mit dem prompten Stickstoffmonoxid wurde von Fenimore 1971 ein weiterer Bildungsweg von NO beschrieben [19]. Das auf diesem Wege gebildete Stickstoffmonoxid wird deshalb auch als Fenimore-NO bezeichnet. Dieser

Bildungsweg beruht auf der Reaktion von Luftstickstoff mit CH-Radikalen unter der Bildung von Blausäure (HCN) gemäß Gl. 2.5.

Diese Reaktion läuft unmittelbar in der Flamme und wesentlich schneller ab, als die turbulente Vermischung, welche die dieselmotorische Verbrennung bestimmt, woraus sich auch die Benennung als promptes NO ableitet. Die für die Reaktion gemäß Gl. 2.5 benötigten CH-Radikale werden hauptsächlich bei einer fetten Verbrennung aus Ethin (C_2H_2 , auch unter dem Trivialnamen Acetylen bekannt) gebildet. Entsprechend spielt dieser Stickoxidbildungsmechanismus nur bei (lokal) fetten Bedingungen, bei denen zusätzlich die thermische Stickoxidbildung nach dem Zeldovich-Mechanismus kaum stattfindet, eine relevante Rolle. Dafür ermöglicht die geringe Aktivierungsenergie für die Reaktion nach Gl. 2.5 eine NO-Bildung nach dem Fenimore-Mechanismus bereits ab einer Temperatur von 1000 K [11].



CH Kohlenwasserstoffradikal

N_2 Molekularer Stickstoff

HCN Cyanwasserstoff

N Atomarer Stickstoff

Die Bildung der notwendigen CH-Radikale ist direkt an den Verbrennungsprozess mit seinem äußerst komplexen chemischen Reaktionssystem mit mehreren Hundert Spezies und Tausenden Reaktionsgleichungen [20] gekoppelt [8]. Hierdurch ergeben sich nicht nur eine Vielzahl an möglichen Bildungswegen für die CH-Radikale sondern auch eine hohe Anzahl an Reaktionen, welche mit Gl. 2.5 um die entstandenen Radikale konkurrieren. Da die beteiligten Prozesse und chemischen Abläufe noch nicht vollständig verstanden sind, ist eine Modellierung der Stickoxidbildung nach dem Fenimore-Mechanismus nur eingeschränkt möglich.

Neuere Untersuchungen haben sogar die zentrale Stellung von Gl. 2.5 als Reaktion von Luftstickstoff mit CH-Radikalen in Frage gestellt. Ein alternativer Reaktionspfad über die Bildung von NCN gemäß Gl. 2.6 hat bei simu-

lativen und experimentellen Untersuchungen eine bessere Übereinstimmung mit den realen Vorgängen gezeigt [21], [22].



CH Kohlenwasserstoffradikal

N₂ Molekularer Stickstoff

NCN Cyanonitren

H Atomarer Wasserstoff

Es zeigt sich, dass die beteiligten Prozesse bei der Bildung von Stickstoffmonoxid nach dem Fenimore-Mechanismus sehr komplex und noch nicht vollständig verstanden sind [23]. Wird zusätzlich der geringe Anteil von 5...10% [24] dieses Bildungsweges an den insgesamt im Dieselmotor entstehenden NO – und dies nur bei fetten Bedingungen – berücksichtigt [23], scheint eine Integration des Fenimore-NO bei der Modellierung der Stickoxidbildung nicht notwendig [17], [25] und auch nicht sinnvoll.

2.2.3 Stickstoffmonoxid über Distickstoffmonoxid

Für die Bildung von Stickstoffmonoxid über Distickstoffmonoxid (N₂O, besser bekannt unter dem Trivialnamen Lachgas) ist die Dreikörperreaktion gemäß Gl. 2.7 verantwortlich. Obwohl bei dieser Reaktion die gleichen Reaktionspartner miteinander reagieren wie bei der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion des Zeldovich-Mechanismus gemäß Gl. 2.2, ist dank der Anwesenheit eines nicht reagierenden Stoßpartners die Bildung von Distickstoffmonoxid möglich. Das so entstandene Distickstoffmonoxid wird anschließend gemäß Gl. 2.8 durch ein Sauerstoffatom zu zwei Molekülen Stickstoffmonoxid oxidiert.

Die Anwesenheit eines zusätzlichen Stoßpartners in der Reaktion gemäß Gl. 2.7 hat jedoch nicht nur Auswirkungen auf die in der Reaktion gebildeten Verbindungen, sondern beeinflusst auch deren Kinetik maßgeblich. Im Gegensatz zur Zeldovich-Reaktion gemäß Gl. 2.2 ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Dreikörperreaktion hauptsächlich vom Druck und nur unwesent-

lich von der Temperatur abhängig. Hierbei handelt es sich um eine grundsätzliche Eigenschaft von Dreikörperreaktionen. Da die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen von drei Edukten äußerst gering ist, wirkt ein höherer Druck und damit im Prinzip eine höhere Konzentration der Edukte wesentlich stärker auf die Reaktionswahrscheinlichkeit als eine erhöhte Energie aufgrund einer höheren Temperatur. Zusätzlich kann durch den nicht reagierenden Stoßpartner Energie in einer gewissen Bandbreite aufgenommen werden, so dass sich in weiteren Temperaturgrenzen ein vorteilhaftes Energieniveau für die eigentliche Reaktion einstellen kann.



N_2	Molekularer Stickstoff
O	Atomarer Sauerstoff
M	Nicht reagierender Stoßpartner
N_2O	Distickstoffmonoxid
NO	Stickstoffmonoxid

Durch die starke Druckabhängigkeit und die niedrige Aktivierungsenergie ist die Stickstoffmonoxidbildung über Lachgas vor allem für Gasturbinen relevant [23]. Bei der motorischen Verbrennung wird dieser Bildungsmechanismus für den Großteil der Stickoxidbildung bei der HCCI-Verbrennung verantwortlich gemacht [26]. Durch die Entwicklung hin zu höheren Spitzendrücken kann dieser Mechanismus jedoch auch für konventionelle Dieselmotoren relevanter werden. Trotzdem wird die Bildung von Stickstoffmonoxid über Lachgas in der Literatur oft als unwesentlich oder in diesem Zusammenhang erst gar nicht beschrieben [8], [18], [23], [6].

2.2.4 Stickstoffmonoxid aus Brennstoff-Stickstoff

Heutige Dieselmotorkraftstoffe enthalten praktisch keinen Stickstoff mehr, weshalb die Konversion von im Brennstoff gebundenem Stickstoff zu Stick-

stoffmonoxid bei der motorischen Verbrennung im Straßenverkehr so gut wie keine Rolle spielt. Dieser Bildungsweg von Stickstoffmonoxid ist dementsprechend nur für Kraftstoffe niedriger Qualität wie z. B. Schweröl und die entsprechenden Einsatzgebiete sowie für Kohleverbrennung z. B. in Kraftwerken relevant [11].

Grundsätzlich wird der größte Teil des im Kraftstoff gebundenen Stickstoffs bei diesem Bildungsweg in Stickstoffmonoxid umgewandelt. Für stöchiometrische oder magere Bedingungen erfolgt die Bildung von Stickstoffmonoxid über Ammoniak (NH_3) und Cyanwasserstoff (HCN , Trivialname Blausäure) direkt bei der Verbrennung. Für fette Bedingungen kann dies aufgrund von Luftmangel nicht mehr geschehen. Allerdings werden bei der Verbrennung trotzdem Ammoniak und Blausäure gebildet, welche anschließend in der Atmosphäre zu Stickstoffmonoxid weiter reagieren.

Phänomenologische Modellierung der stationären und
transienten Stickoxidemissionen am Dieselmotor

Kaal, B.

2017, XX, 153 S. 69 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-18489-6