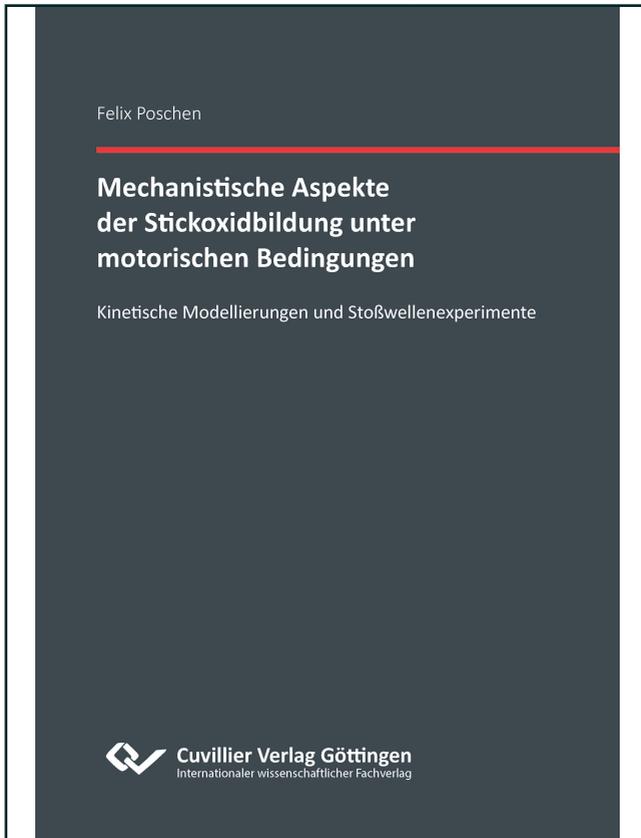




Felix Poschen (Autor)

**Mechanistische Aspekte der Stickoxidbildung unter motorischen Bedingungen Kinetische Modellierungen und Stoßwellenexperimente**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8914>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 1 Einleitung

Der weltweite Bedarf nach Energie hat in den letzten Jahrzehnten mit der wachsenden Weltbevölkerung und -wirtschaft stark zugenommen. Schätzungen ergeben, dass bis Ende des 21. Jahrhunderts über 10 Milliarden Menschen auf diesem Planeten leben werden [1]. Es ist zu erwarten, dass der Energiebedarf sowohl pro Kopf als auch absolut weiter wachsen wird.

Um den steigenden Energiebedarf zu decken, wird zwar ein breites Spektrum an Energiequellen genutzt, aber im Jahr 2021 stammte die weltweit produzierte Energie mit etwa 79 % überwiegend aus der Verbrennung der fossilen Energieträger Öl, Kohle und Erdgas (siehe Abbildung 1.1). Zusätzlich wurden etwa 10 % der Energie aus der Verbrennung von Biomasse, sei es sogenannte moderne (6 %) oder traditionelle<sup>1</sup> (4 %), gewonnen [2]. Somit ist die Energiewandlung über Verbrennungsprozesse die mit Abstand wichtigste Art der Energienutzung.

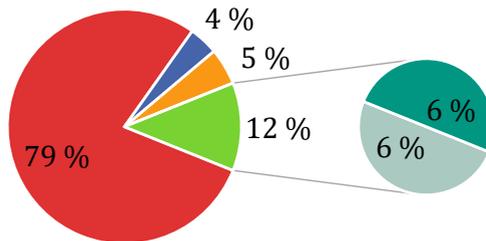


Abbildung 1.1: Weltweite Energieversorgung nach Erzeugungszusammenfassung im Jahr 2021. Fossile Energieträger Öl, Kohle und Erdgas (rot), erneuerbare Energieträger<sup>2</sup> (grün), bestehend aus moderner Biomasse (türkis) und anderen Quellen (grau), Kernenergie (orange) und traditionelle Biomasse (blau) [2].

Neben der Industrie und der Gebäudenutzung, ist der Transportsektor einer der größten Energieverbraucher [2]. Zunehmende Elektrifizierung von Automobilen und der Ausbau des Schienenverkehrs werden in Zukunft den Anteil an Verbrennungsmotoren im Straßenverkehr senken. So hat sich z.B. das EU-Parlament kürzlich darauf verständigt, dass ab 2035 nur noch CO<sub>2</sub>-neutrale PKW zugelassen werden sollen, um die

<sup>1</sup> Die International Energy Agency (IEA) [2] definiert traditionelle Biomasse als Holz, -abfälle, -kohle, landwirtschaftliche Abfälle und sonstige feste biogene Energieträger, welche ineffizient, unter starker Schadstoffbildung verbrannt werden.

<sup>2</sup> Etwa die Hälfte der erneuerbaren Energie stammt aus der Verbrennung von moderner Biomasse, gefolgt von Wasser-, Wind- und Solarenergie.

CO<sub>2</sub>-Einsparungen voranzutreiben. Damit wird der Einsatz von Diesel und Benzin im Verkehrssektor stark zurückgehen. Die aktuell favorisierte und am raschesten wachsende Antriebsart sind elektrische Motoren mit Batterien als Energiespeicher. Diese haben bisher Schwächen hinsichtlich Reichweite und Ladedauer. Wegen der geringen Energiedichte erscheint der breite Einsatz in Bereichen wie Lufttransport und Schifffahrt zudem unwahrscheinlich.

Synthetische Kraftstoffe stellen eine Alternative zu Batterien dar. Aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O können unter Einsatz nachhaltig gewonnener elektrischer Energie CO<sub>2</sub>-neutrale eFuels hergestellt werden. Vertreter dieser Kraftstoffklasse sind die sogenannten Oxymethylenether (OME). Es handelt sich dabei um Kohlenwasserstoffe, deren Methylengruppen über Etherfunktionen verbrückt sind (CH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCH<sub>3</sub>). Sie werden nach ihrer Kettenlänge ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) benannt. Die Besonderheit dieser Form der eFuels besteht in der Abwesenheit von C-C-Bindungen. Dadurch neigen diese Kraftstoffe bei der Verbrennung nicht dazu Acetylen zu bilden, wodurch selbst bei sehr kraftstoffreichen Gemischen und niedrigen Temperaturen praktisch kein Ruß entsteht. Die OME sind dem Dieselmotorkraftstoff (EN 590) in ihren Merkmalen ähnlich. Siedepunkte der OME<sub>1-5</sub> reichen von 42 bis 242°C (Diesel: 170 bis 390°C). Die Zündtemperaturen (OME<sub>1-5</sub>: 237 bis 240°C) liegen allesamt über denen des Diesels ( $\approx 220^\circ\text{C}$ ), womit diese Kraftstoffe unter sicherheitstechnischen Aspekten vorzuziehen sind. Zudem befinden sich die Flammpunkte des OME<sub>4</sub> (88°C) und OME<sub>5</sub> (115°C) ebenfalls bei höheren Temperaturen (Diesel:  $>55^\circ\text{C}$ ) [3]. Die Cetanzahlen der OME<sub>1-5</sub> (28 bis 93) umrahmen die des Diesels ( $>51$ ) [4]. OME lassen sich daher hervorragend sowohl in reiner Form als auch als Additive in konventionellen Kraftstoffen für den motorischen Betrieb einsetzen, ohne größere Anpassungen am Motor vornehmen zu müssen.

Elektrofahrzeuge sind verglichen mit Fahrzeugen, die synthetische Kraftstoffe als Energieträger verwenden, effizienter und damit kostengünstiger. Es ist daher zu erwarten, dass nur ein Bruchteil der PKW in Zukunft mit eFuels betrieben wird. Langstreckenflugzeuge und Schiffe werden allerdings aufgrund der geringeren Energiedichte von Batteriesystemen womöglich nie mit solchen betrieben werden [5]. Für diese Transportmittel stellen Kraftstoffe aus regenerativen Quellen die Möglichkeit einer CO<sub>2</sub>-neutralen Energieversorgung dar. Mit dem Rückgang der fossilen Energieträger, werden alternative Kraftstoffe für diese Art der Fortbewegung zunehmend an Bedeutung gewinnen. Die Energiewandlung über Verbrennungsprozesse ist daher jetzt und in Zukunft ein wichtiger Faktor in der Energieversorgung von Beförderungsmitteln.

Verbrennungsprozesse verlaufen in realen Systemen nie ideal und vollständig. Die Verbrennung von Kraftstoffen ist stets mit der Bildung von Nebenprodukten verbunden. Bei der Verbrennung an Luft oder von stickstoffhaltigen Kraftstoffen birgt die Bildung von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) ein großes Gesundheitsrisiko. Stickoxide werden in Verbrennungsprozessen meist überwiegend in Form von Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) gebildet. Dieses wird an der Luft über  $\text{HO}_2$ -Radikale schnell zu Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) oxidiert [6], weshalb Stickoxid-Emissionen oft in Form von  $\text{NO}_2$ -Emissionen angegeben werden.  $\text{NO}_2$  ist ein starkes Oxidationsmittel und daher sehr korrosiv. Es ist ein rotbraunes Gas und toxischer als sein Vorläufer, das  $\text{NO}$  [7,8]. Stickoxide reagieren in der Atmosphäre zu thermodynamisch stabiler Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ). Diese wird tagsüber aus  $\text{NO}_2$  und  $\text{OH}$  direkt in der Gasphase gebildet. In der Dunkelheit entsteht  $\text{HNO}_3$  hauptsächlich in heterogenen Reaktionen von Stickoxiden mit Aerosolen [6]. Gelöste  $\text{HNO}_3$  gelangt als saurer Regen auf den Erdboden und senkt dort den pH-Wert. Hohe Stickoxidbelastungen der Luft stellen also ein gesundheitliches und ökologisches Risiko dar.

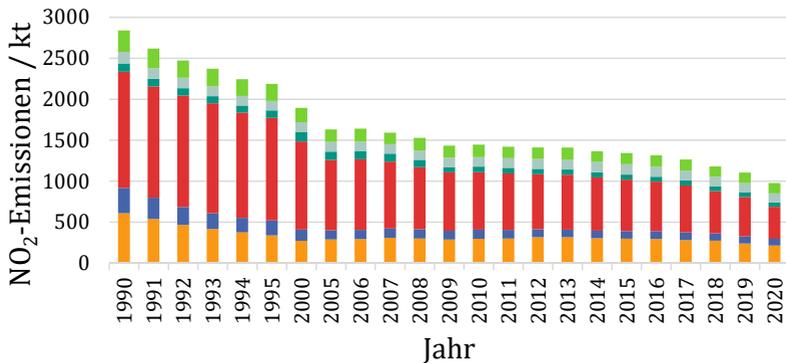


Abbildung 1.2: Jährliche  $\text{NO}_2$ -Emissionen<sup>3</sup> der letzten drei Jahrzehnte in Deutschland nach Sektoren. Energiewirtschaft (orange), verarbeitendes Gewerbe (blau), Verkehr<sup>4</sup> (rot), Industrieprozesse (türkis), Landwirtschaft (grau), Haushalte und kleinere Quellen<sup>5</sup> (grün) in Anlehnung an [9].

<sup>3</sup> Stickoxid-Emissionen berechnet als  $\text{NO}_2$ -Emissionen

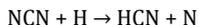
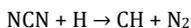
<sup>4</sup> ohne land-, forst-, fischerei- und bauwirtschaftlichen Verkehr

<sup>5</sup> inklusive land-, forst- und fischereiwirtschaftlichem Verkehr; Abfall- und Abwasserwirtschaft; diffuse Emissionen aus Brennstoffen; Militär (inklusive Fahrzeuge)

In Deutschland sind die Stickoxid-Emissionen rückläufig (siehe Abbildung 1.2). Der Verkehrssektor gehört zusammen mit der Energiewirtschaft zu den größten Stickoxid-Emittenten [9]. Durch die Einführung von Abgasnachbehandlungssystemen, konnte die Stickoxid-Emission stark reduziert werden. Die Stickoxid-Emissionen sind im Verkehrssektor in den letzten drei Jahrzehnten so stark abgesunken wie in keinem anderen Bereich. Dabei waren vor allem die Entwicklung des NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysators (NSC) und der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) wegweisend. Dennoch steuert dieser bis heute von allen Branchen den größten Anteil am Stickoxid-Ausstoß bei.

Primäre Vermeidungsmaßnahmen durch geschickte Verbrennungsführung sind wichtige Stellschrauben für schadstoffarmes Abgas. Die Bildungsmechanismen der innermotorischen NO<sub>2</sub>-Bildung sind daher von besonderem Interesse. Für die Abgasnachbehandlung ist das Verhältnis aus NO<sub>2</sub> zu NO<sub>x</sub> entscheidend, da NO<sub>2</sub> ein stärkeres Oxidationsmittel darstellt. Eine genaue Kenntnis über die wichtigen Bildungswege ermöglichen es einen positiven Einfluss auf die Schadstoffzusammensetzung zu nehmen.

Seit der Entdeckung der sogenannten thermischen NO-Bildung Mitte des letzten Jahrhunderts [10], gab es große Fortschritte in der Erforschung der Stickoxidbildungsmechanismen. Gerade jedoch die sogenannte prompte NO-Bildung, der wichtigste Bildungsmechanismus in kraftstoffreichen Flammen, erfuhr während der letzten zwanzig Jahre erneut wachsende Aufmerksamkeit. Quantenchemische Rechnungen [11,12] zeigten bislang unberücksichtigte Reaktionswege auf, was eine Reihe von umfangreichen theoretischen [13–15] und experimentellen [16–24] Untersuchungen zur Folge hatte. Viele Fragestellungen in Bezug auf die prompte NO-Bildung konnten dabei geklärt werden. Bis heute ist die prompte NO-Bildung jedoch nicht abschließend quantitativ verstanden [25]. Das hängt unter anderem mit einer intermediär gebildeten Spezies, dem Cyanonitren (NCN), und dessen Reaktion mit H-Atomen zusammen. Das Verzweigungsverhältnis der Reaktionen



nimmt signifikanten Einfluss auf die Menge des gebildeten NO. Eine genaue Kenntnis über die Geschwindigkeitskonstanten der beteiligten Reaktionen ist daher entscheidend für die quantitative Aussagekraft der reaktionskinetischen Modelle.

---

Durch die gegenseitige Abhängigkeit von NO und NO<sub>2</sub> in Verbrennungsprozessen, kontrolliert die prompte NO-Bildung unter kraftstoffreichen Bedingungen auch die NO<sub>2</sub>-Konzentration. Unter kraftstoffreichen Bedingungen nimmt für gewöhnlich die Rußbildung zu. Durch die geringe Tendenz der OME zur Rußbildung können diese bei niedrigeren Temperaturen und hohen Kraftstoff-Konzentrationen verbrannt werden. Dies reduziert für gewöhnlich die Stickoxidemissionen, erhöht aber die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid (CO) und unverbrannten Kohlenwasserstoffen im Abgas. Zu den schädlicheren und in signifikanter Menge vertretenden Kohlenwasserstoffen gehört Formaldehyd. Die Zusammenhänge zwischen Formaldehyd und NO<sub>2</sub> sind vor allem interessant für die gleichzeitige Reduzierung beider Schadstoffe.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Bildung von Formaldehyd und Stickoxiden während der Verbrennung von Methan und OME durch den Einsatz reaktionskinetischer Modelle nachvollzogen. Aus Stoßwellenexperimenten konnten kinetische Parameter für entscheidende Reaktionsschritte der prompten NO-Bildung abgeleitet werden. Somit trägt die vorliegende Arbeit zum Verständnis der Schadstoffbildung in der Methan- und OME-Verbrennung sowie zur Quantifizierung entscheidender reaktionskinetischer Parameter bei.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Reaktionskinetik

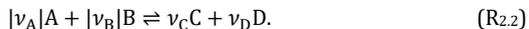
#### 2.1.1 Grundlegende Begriffe

Allgemein werden bei einer chemischen Reaktion Atome neu angeordnet, wodurch manche Spezies im Reaktionsgemisch verbraucht und andere Spezies gebildet werden. Reaktionen verlaufen nach der allgemeinen Reaktionsgleichung:



Dabei reagieren  $N_E$  verschiedene Edukte  $E_i$  zu  $N_P$  verschiedenen Produkten  $P_j$ . Das Vorzeichen der Stöchiometrieoeffizienten  $\nu$  der Edukte ist definitionsgemäß negativ, das der Produkte positiv. Eine solche Reaktionsgleichung kann eine Bruttoreaktion oder eine Elementarreaktion beschreiben. Erstere beschreibt eine makroskopische Umwandlung von Edukten zu Reaktionsprodukten, letztere hingegen die kleinstmögliche Änderung zwischen (meta-)stabilen Spezies.

Ein Beispiel einer Reaktionsgleichung ist die Reaktion zweier Edukte A und B mit den Stöchiometrieoeffizienten  $\nu_A$  und  $\nu_B$  zu den Produkten C und D mit den Stöchiometrieoeffizienten  $\nu_C$  und  $\nu_D$ :



Zentraler Gegenstand der Reaktionskinetik ist die Geschwindigkeit, mit der Reaktionen stattfinden. Die zeitliche Änderung der Konzentration einer Spezies pro Betrag des Stöchiometrieoeffizienten ist die Reaktionsgeschwindigkeit mit der diese Spezies gebildet oder verbraucht wird. Unter der Annahme, dass es sich bei Reaktion (R<sub>2.2</sub>) um eine Elementarreaktion handelt, wird Spezies A in dieser Reaktion mit der Reaktionsgeschwindigkeit

$$r = \frac{1}{|\nu_A|} \frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{hin}} [A]^{|\nu_A|} [B]^{|\nu_B|} + k_{\text{rück}} [C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D} \quad (2.1)$$

umgesetzt. Hier sind die Spezies-Konzentrationen durch die eckigen Klammern gekennzeichnet. Die Proportionalitätskoeffizienten  $k_{\text{hin}}$  und  $k_{\text{rück}}$  werden als Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion bezeichnet [26–28].

### 2.1.2 Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten

Die Geschwindigkeitskonstanten sind temperaturabhängig. Für gewöhnlich, wenn auch nicht immer, steigen sie mit der Temperatur an und folgen der Arrhenius-Gleichung:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (2.2)$$

Der Exponentialterm ist der Boltzmann-Faktor, bestehend aus der universellen Gaskonstante  $R$ , der Temperatur  $T$  und der Aktivierungsenergie  $E_a$ .  $A$  ist der prä-exponentielle Faktor. Letzterer kann als Stoßzahl interpretiert werden, mit der die Teilchen zusammentreffen. Er stellt also die Obergrenze für die Geschwindigkeitskonstante dar, mit der die Reaktion voranschreiten kann. Der Boltzmann-Faktor berücksichtigt, dass nur Kollisionen zu einer Reaktion führen, bei denen die Teilchen über genügend Energie  $E_a$  verfügen.

Für gewöhnlich wird angenommen, dass  $A$  und  $E_a$  temperaturunabhängig sind. Für kleine Temperaturbereiche ist dies im Allgemeinen eine gute Näherung. Für eine genauere Beschreibung kann die erweiterte Arrhenius-Gleichung mit einem weiteren Anpassungsparameter  $n$  verwendet werden [26–28]:

$$k(T) = A' T^n \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right). \quad (2.3)$$

### 2.1.3 Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten

Die Geschwindigkeitskonstanten vieler Gasphasenreaktionen sind druckabhängig. Dies liegt an der Konkurrenz zwischen der (druckabhängigen) Energieübertragung in bimolekularen Stößen und dem anschließenden unimolekularen Reaktionsschritt der angeregten Spezies.

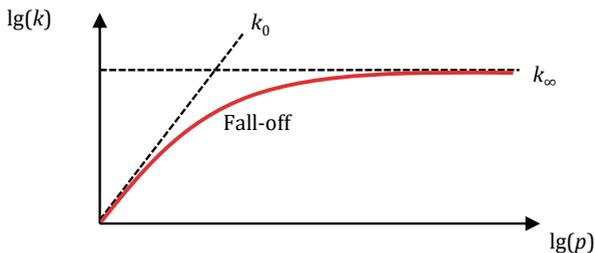


Abbildung 2.1: Qualitativer Verlauf der Geschwindigkeitskonstante einer unimolekularen Zerfallsreaktion oder bimolekularen Rekombinationsreaktion in Abhängigkeit des Drucks.

Die wichtigsten Fälle, ein unimolekularer Zerfall oder eine bimolekulare Rekombinationsreaktion, verhalten sich wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Im Grenzfalle niedrigen Drucks existiert eine druckabhängige Niederdruckgeschwindigkeitskonstante  $k_0$  und bei hohem Druck ein druckunabhängiger Hochdruckgrenzwert  $k_\infty$  der Geschwindigkeitskonstante  $k$ . Der Übergang zwischen beiden Grenzwerten erfolgt im sogenannten Fall-off-Bereich.

In reaktionskinetischen Modellen für die Gasphase wird die Druckabhängigkeit oft durch die Verwendung von verschiedenen Arrhenius-Parametern  $k_i$  für die entsprechenden Drücke  $p_i$  implementiert. Bei dieser sogenannten PLOG-Parametrisierung [29,30] wird die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bei Druck  $p$  zwischen den angegebenen Wertepaaren  $i$  und  $i + 1$  über

$$\ln k = \ln k_i + (\ln k_{i+1} - \ln k_i) \frac{\ln p - \ln p_i}{\ln p_{i+1} - \ln p_i} \quad (2.4)$$

interpoliert. Eine weitere Methode, um die Druckabhängigkeit in reaktionskinetischen Modellen zu beschreiben, ist die Troe-Parametrisierung [31]. Für diese wird eine Niederdruck- und eine Hochdruckgeschwindigkeitskonstante benötigt. Der Fall-off-Bereich wird über die Troe-Gleichung

$$k_{\text{Troe}} = F \frac{k_\infty k_0}{k_\infty + k_0} \quad (2.5)$$

interpoliert [32,33]. Der Verbreiterungsfaktor  $F$  ergibt sich durch:

$$\lg F = \left( 1 + \left( \frac{\lg \left( \frac{k_0}{k_\infty} \right) + c}{q - d \left( \lg \left( \frac{k_0}{k_\infty} \right) + c \right)} \right)^2 \right)^{-1} \lg F_{\text{cent}}. \quad (2.6)$$

Dabei sind  $c$ ,  $q$  und  $d$  Parameter mit den Werten

$$c = -0,4 - 0,67 \lg F_{\text{cent}}, \quad (2.7)$$

$$q = 0,75 - 1,27 \lg F_{\text{cent}} \quad (2.8)$$

und

$$d = 0,14. \quad (2.9)$$

Zudem wird  $F_{\text{cent}}$  benötigt:

$$F_{\text{cent}}(T) = (1 - \alpha) \exp\left(\frac{-T}{T_3}\right) + \alpha \exp\left(\frac{-T}{T_1}\right) + \exp\left(\frac{-T_2}{T}\right). \quad (2.10)$$

Die Parameter  $T_1, T_2, T_3$  und  $\alpha$  müssen für jede Reaktion angepasst werden. So kann durch die Troe-Parametrisierung ein stetiger Verlauf der Geschwindigkeitskonstante in Anhängigkeit des Drucks beschrieben werden.

## 2.2 Kinetische Simulationen

### 2.2.1 Reaktionsmechanismen

Um den Verlauf einer Verbrennung, oder eines anderen reaktiven Systems, möglichst exakt vorhersagen und berechnen zu können, ist das Wissen über die zugrundeliegenden Elementarreaktionen unerlässlich. Diese Elementarreaktionen werden für Modellierungen in Reaktionsmechanismen zusammengefasst. Dabei reicht der Umfang der Reaktionsmechanismen von einigen wenigen bis zu etlichen tausend Reaktionen. Die Konzentration  $[E_i]$  einer Spezies  $i$  ändert sich durch Reaktion  $j$  mit der Reaktionsgeschwindigkeit [26]:

$$r_j = k_j \prod_{i=1}^{N_E} [E_i]_j^{v_{ij}^E}. \quad (2.11)$$

Dabei ist  $k_j$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $j$ ,  $N_E$  die Zahl aller beteiligten Spezies und  $v_{ij}^E$  der entsprechende Stöchiometrieoeffizient der Spezies  $i$  als Edukt der Reaktion. Die Konzentrationsänderung der Spezies  $i$  im System lässt sich durch Multiplikation mit dem entsprechenden Stöchiometrieoeffizient  $v_{ij}^E$  und Summieren über alle Reaktionen  $N_R$  berechnen:

$$\frac{d[E_i]}{dt} = \sum_{j=1}^{N_R} v_{ij}^E r_j. \quad (2.12)$$

Dabei ergibt sich für die Gesamtheit aller Spezies ein gekoppeltes System aus  $N_E$  nicht linearen gewöhnlichen Differentialgleichungen. Dieses Gleichungssystem muss gelöst werden, um die Spezies-Konzentrationen zu berechnen. Eine analytische Lösung lässt sich nur für bestimmte Systeme finden. In der Regel muss die Lösung über numerische Rechenverfahren ermittelt werden. Zu diesem Zweck existieren verschiedene numerische Lösungsverfahren, auf die in den Programmpaketen zugegriffen werden kann.

Die berechnete Konzentration  $[E_i]$  hängt stark von den Anfangsbedingungen und Geschwindigkeitskonstanten der beteiligten Reaktionen ab. Eine Analyse des Reaktionsmechanismus und der kinetischen Parameter kann Einblicke in Bildungsmechanismen liefern und wichtige Reaktionswege offenbaren.