

Stickstoffoxide und Co

Aspekte für den Chemieunterricht

H. Fleischer
G. Greiner
B. Horlacher
H. Maier
M. Öttinger

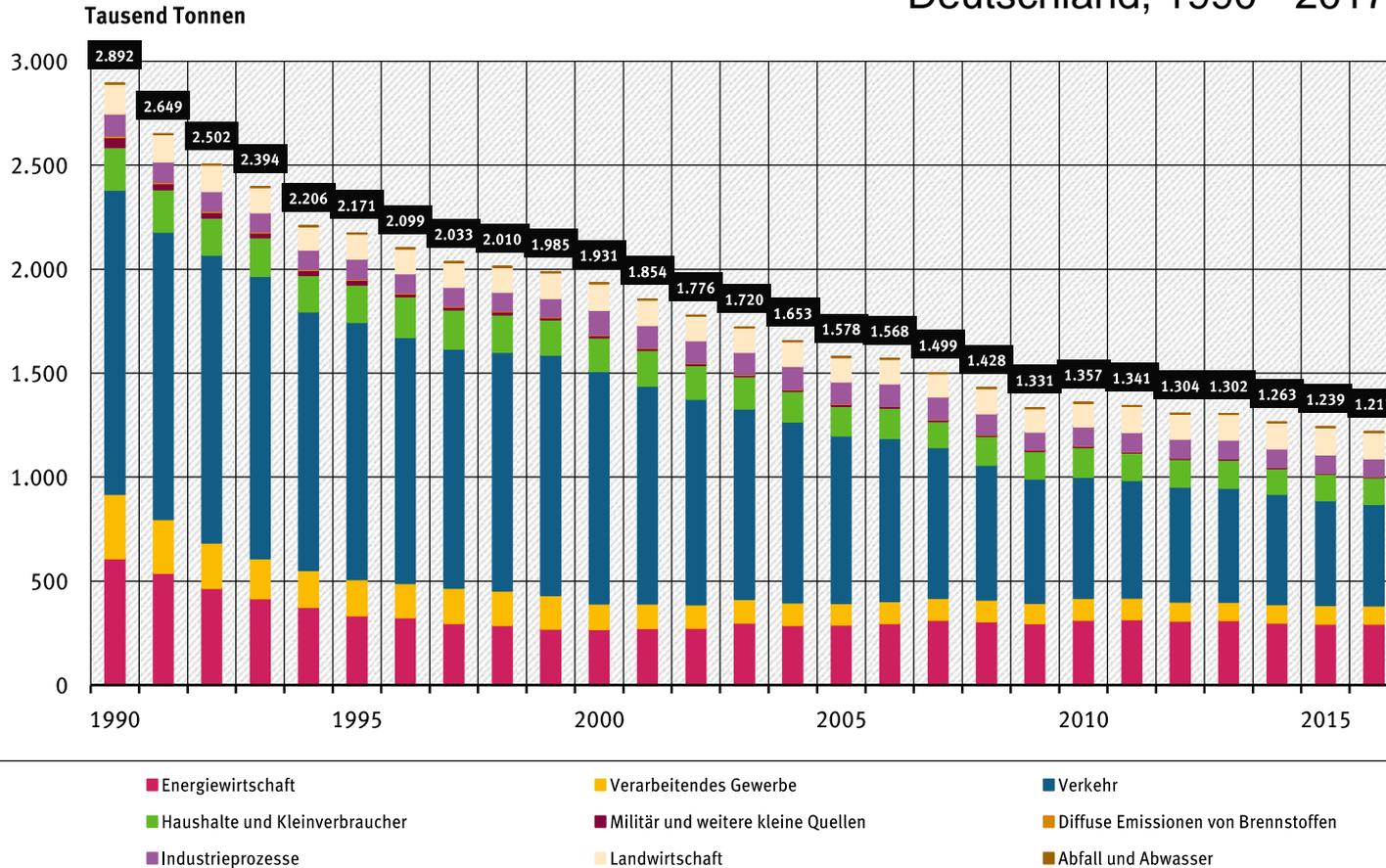
Quelle: Stuttgarter Nachrichten Januar 2019



<https://moe-soft.de/kepler-seminar/lehrerkongress2019/index.php>

Stickstoffoxid-Emissionen

Deutschland, 1990 - 2017



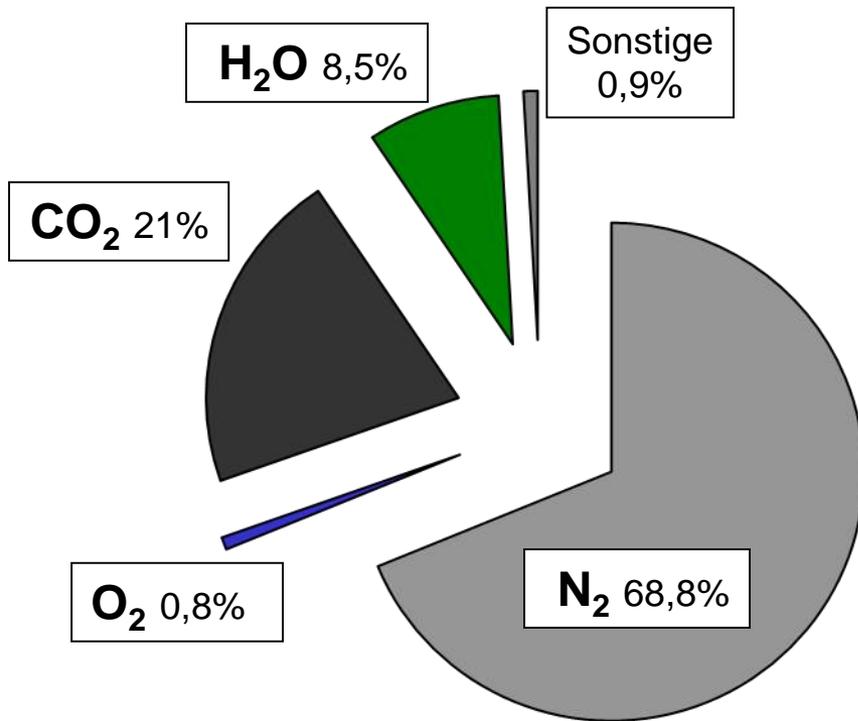
Verkehr

Verkehr: ohne land- und forstwirtschaftlichen Verkehr
 Haushalte und Kleinverbraucher: mit Militär und weiteren kleinen
 Quellen (u.a. land- und forstwirtschaftlichem Verkehr)

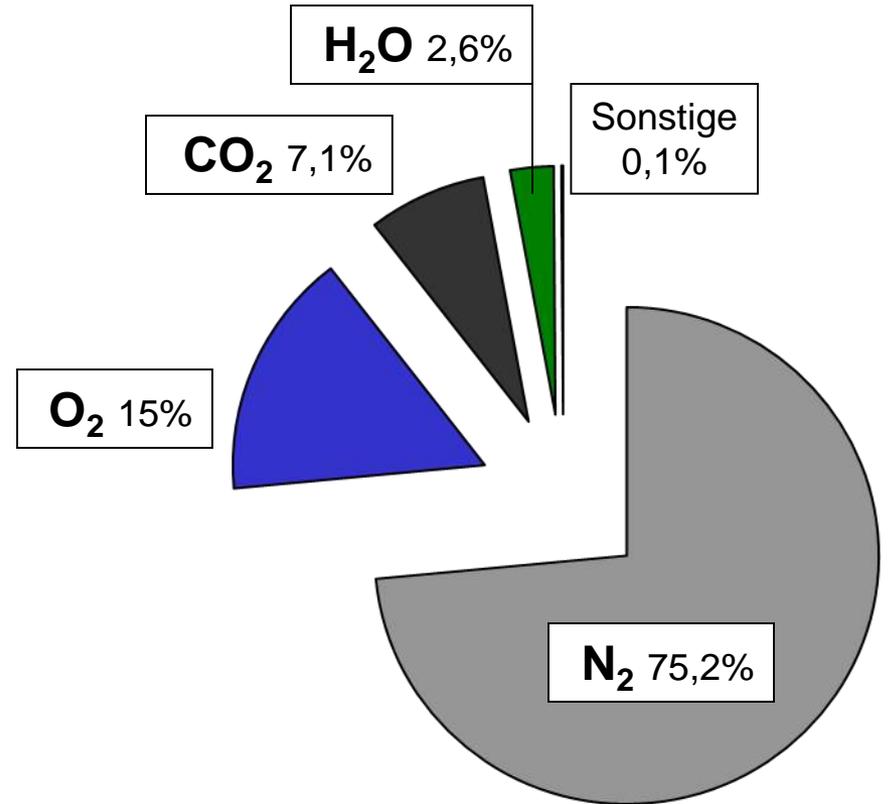
Quelle: Umweltbundesamt, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer
 Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990 bis 2016 (Endstand 02/2018)

Rohemissionen

Ottomotor

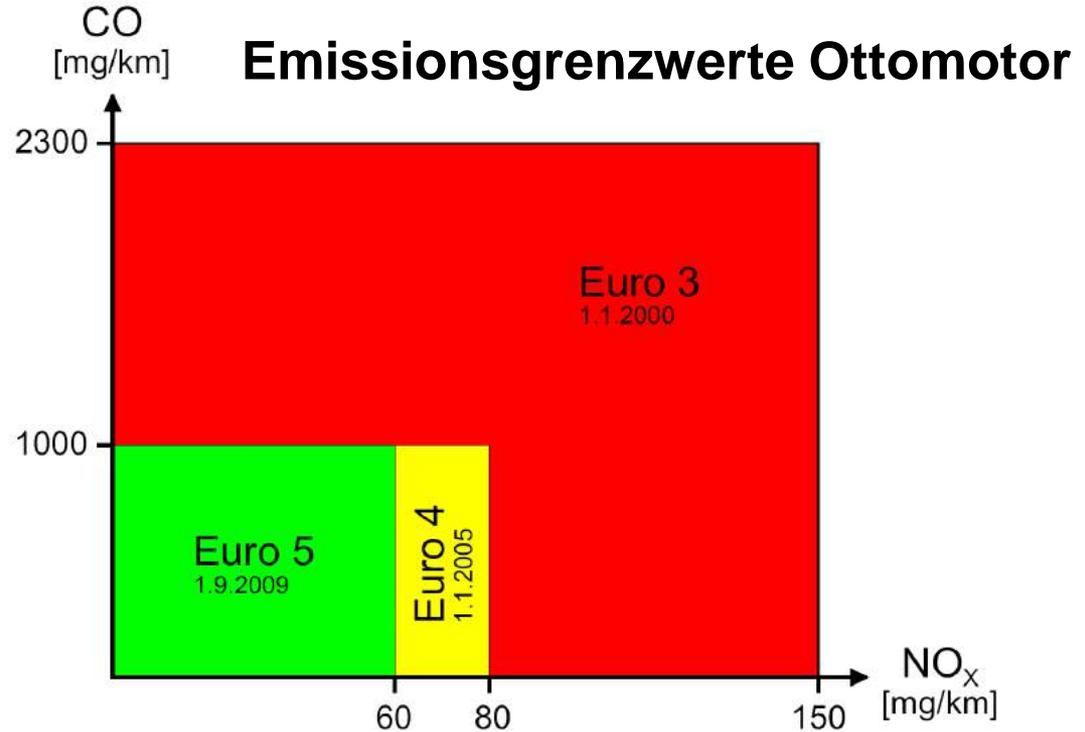
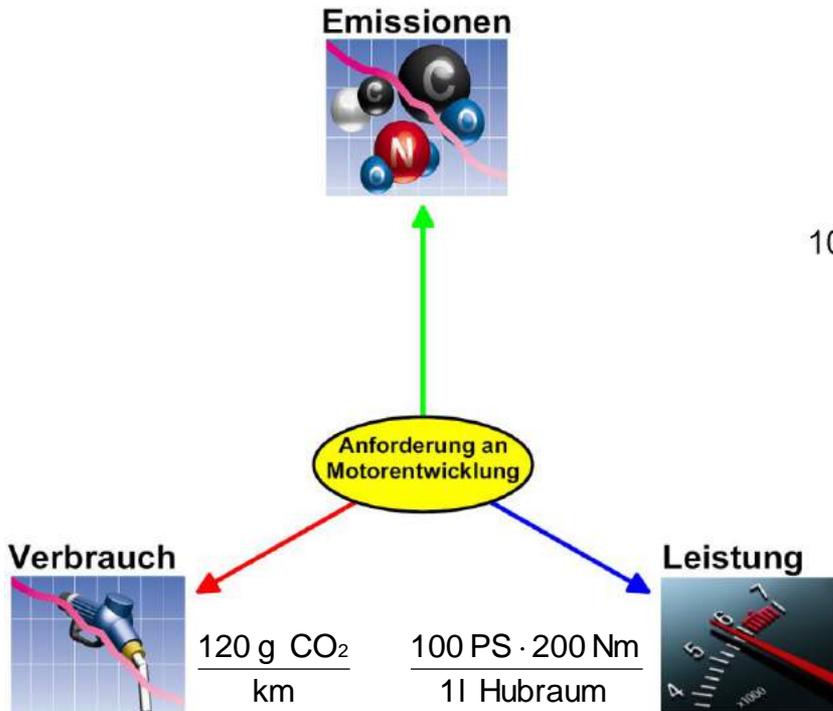


Dieselmotor

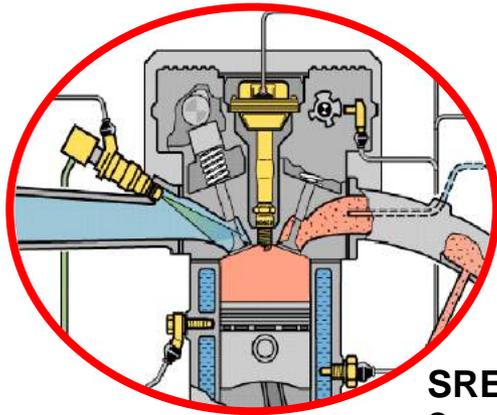


Quelle: Robert Bosch GmbH Abgastechnik für Dieselmotoren

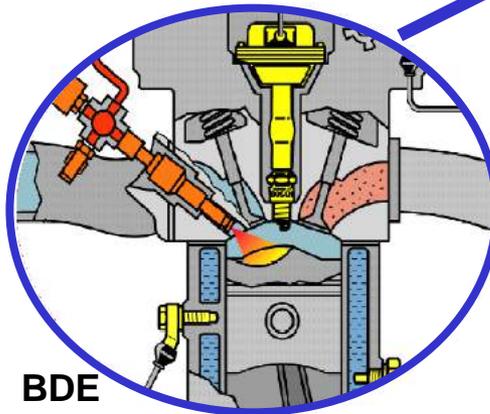
Stand der Technik beim Otto-Motor



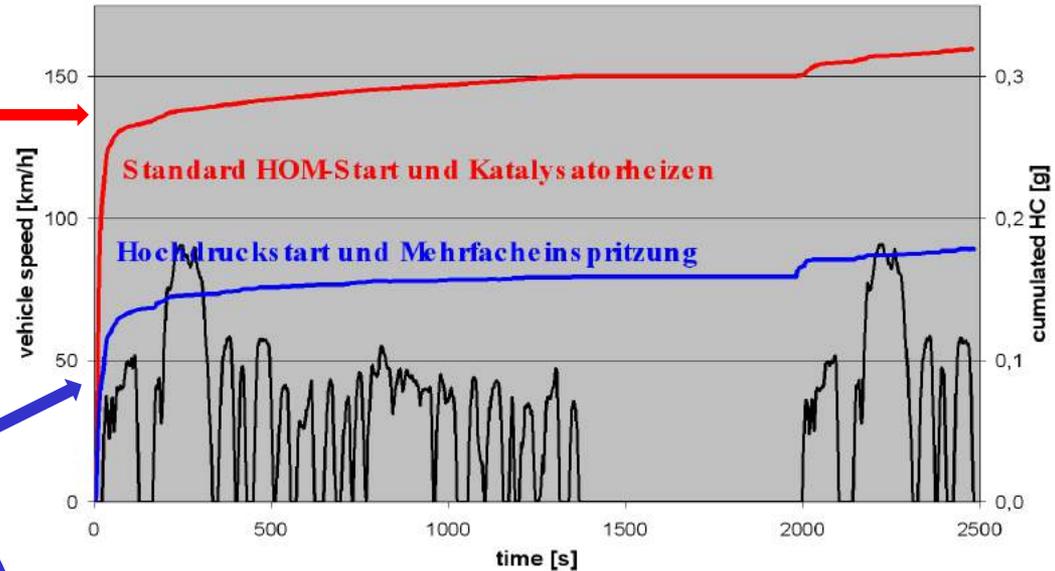
Entwicklungstendenzen bei Otto-Motor



SRE
Saugrohreinspritzung

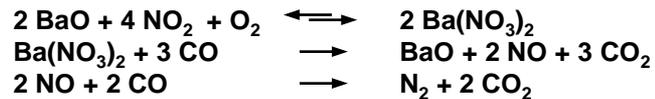
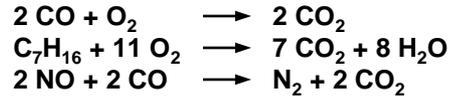
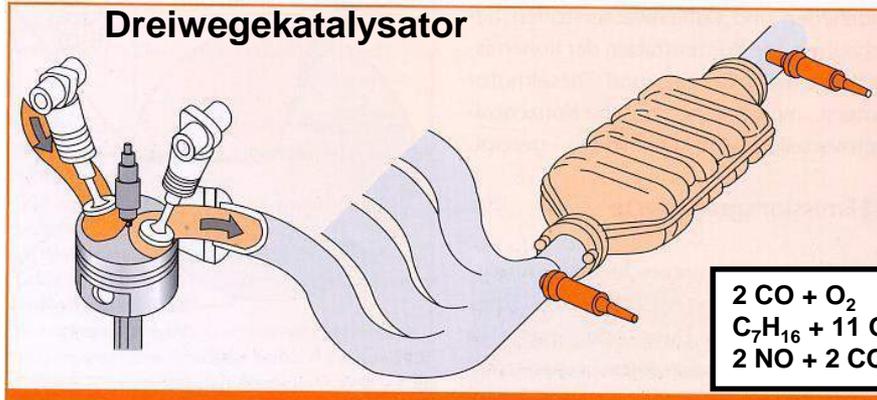


BDE
Benzindirekteinspritzung

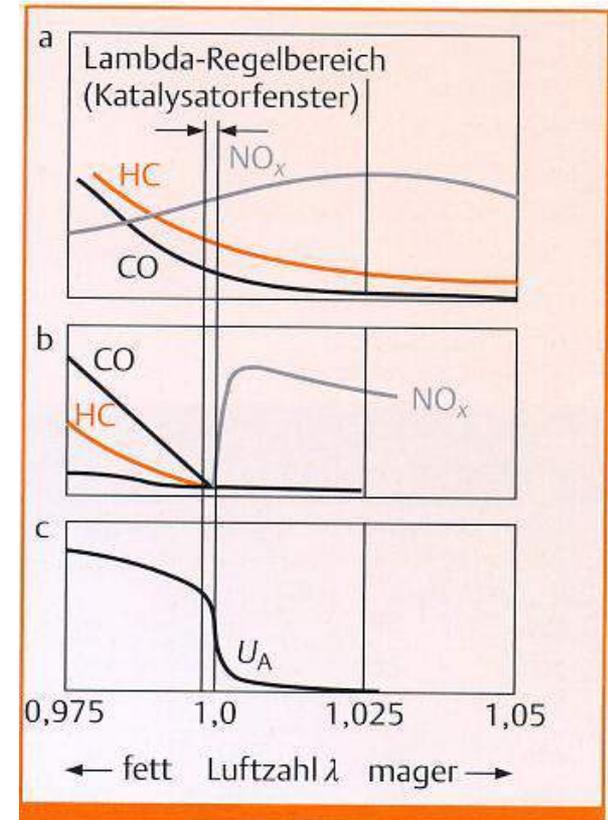


Quelle: Robert Bosch GmbH
Abgastechnik für Ottomotoren (2002)

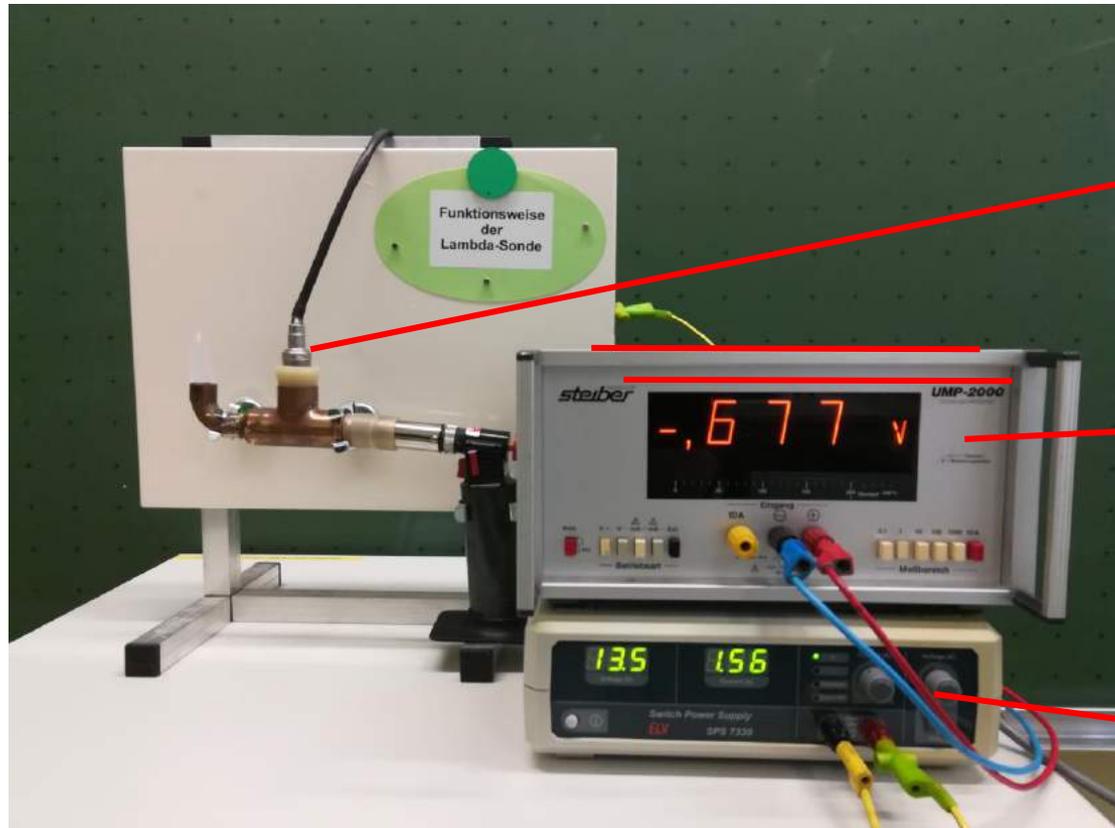
Abgasreinigung beim Otto-Motor



Quelle: Robert
Bosch GmbH
Abgastechnik für
Ottomotoren
(2002)



Funktion der Lambda-Sonde

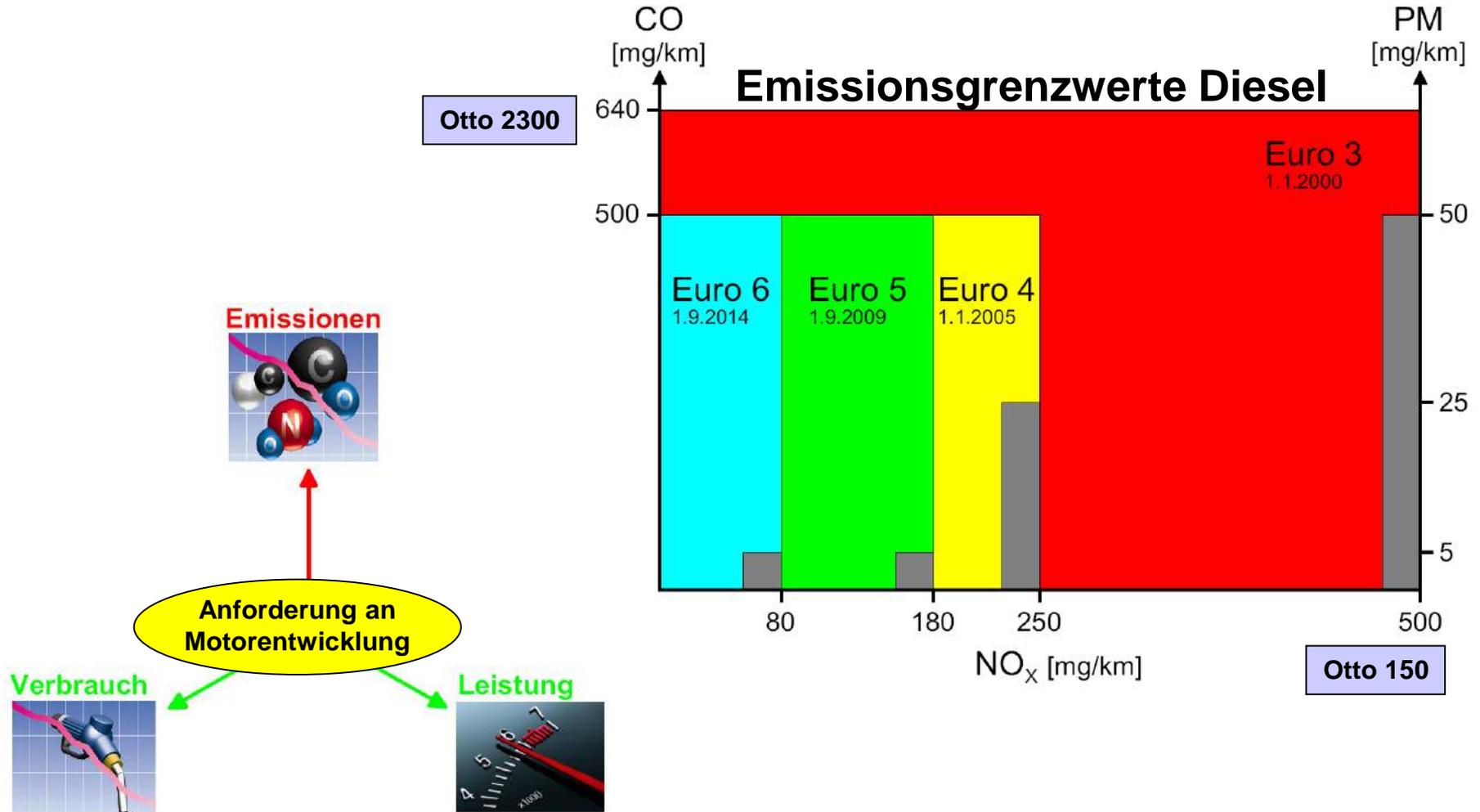


Lambda-Sonde

Voltmeter

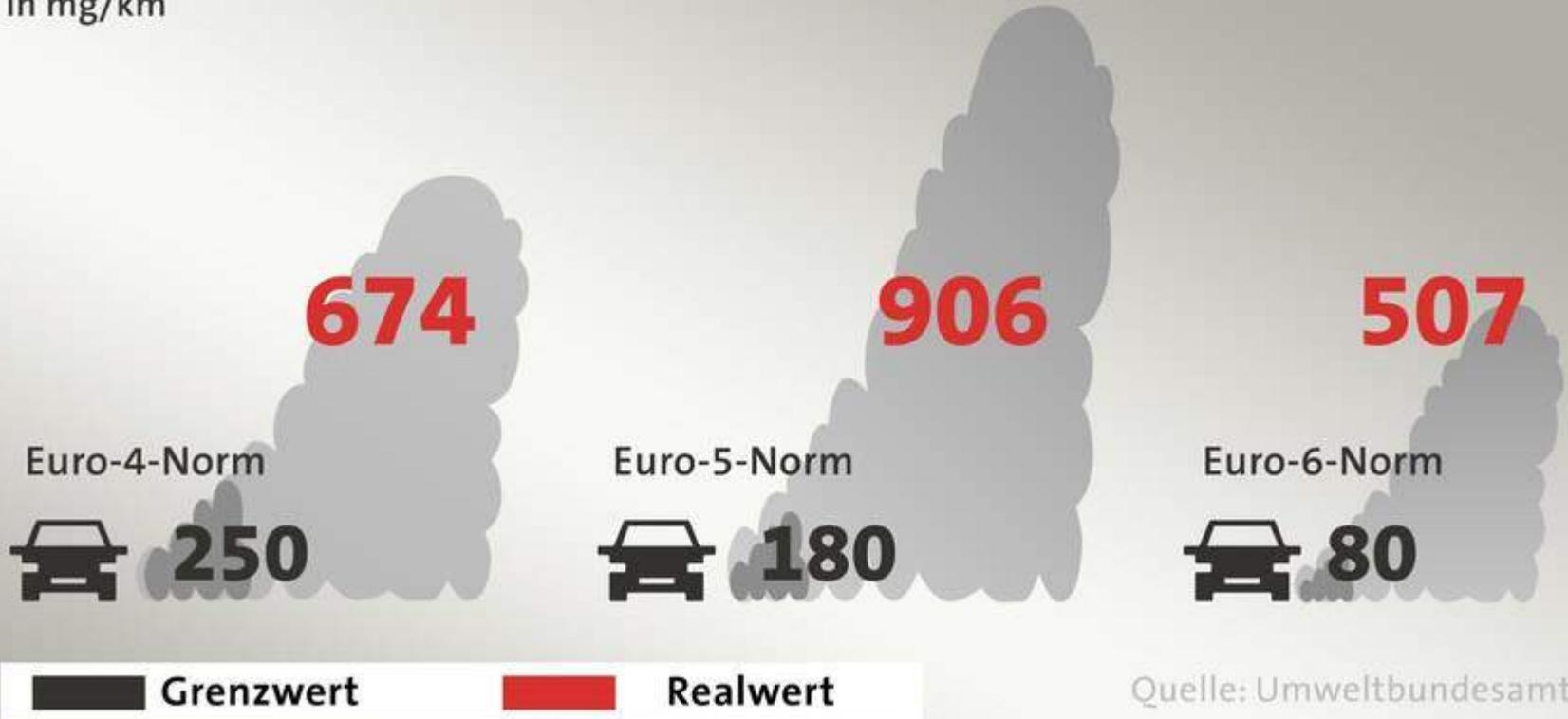
Heizung für die
Lambda-Sonde

Entwicklungstendenzen Dieselmotor

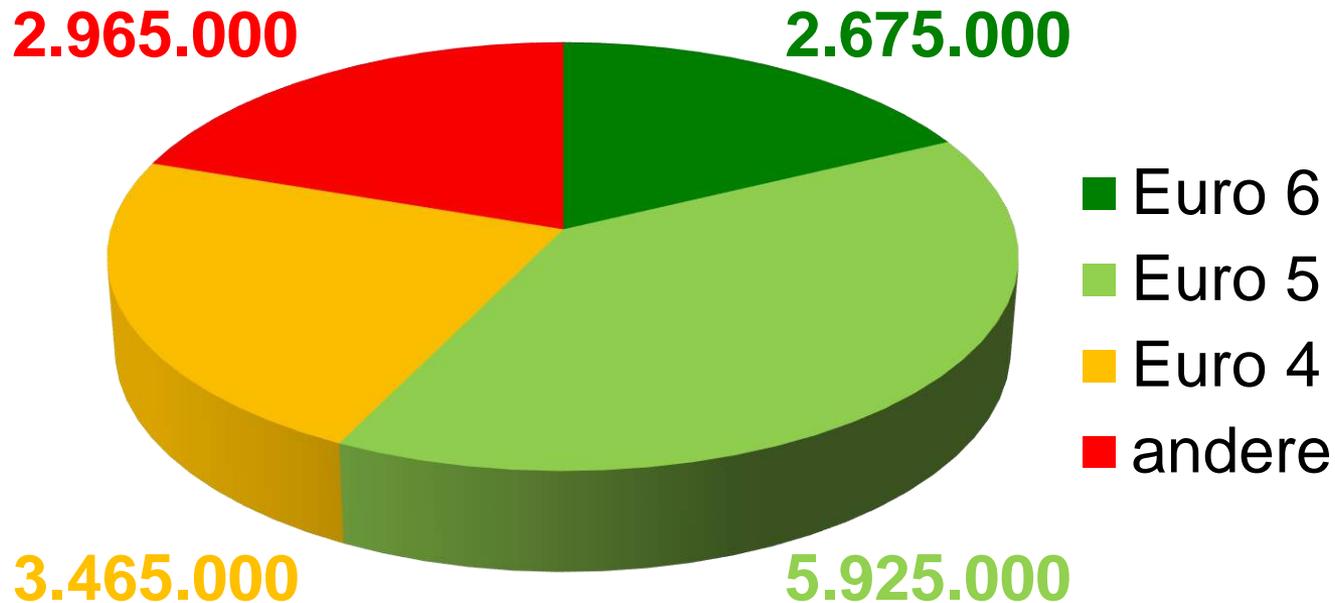


Stickoxid-Ausstoß bei Diesel-Pkw

in mg/km



Anzahl der Dieselfahrzeuge nach Emissionsklassen



Quelle: Kraftfahrtbundesamt 2018

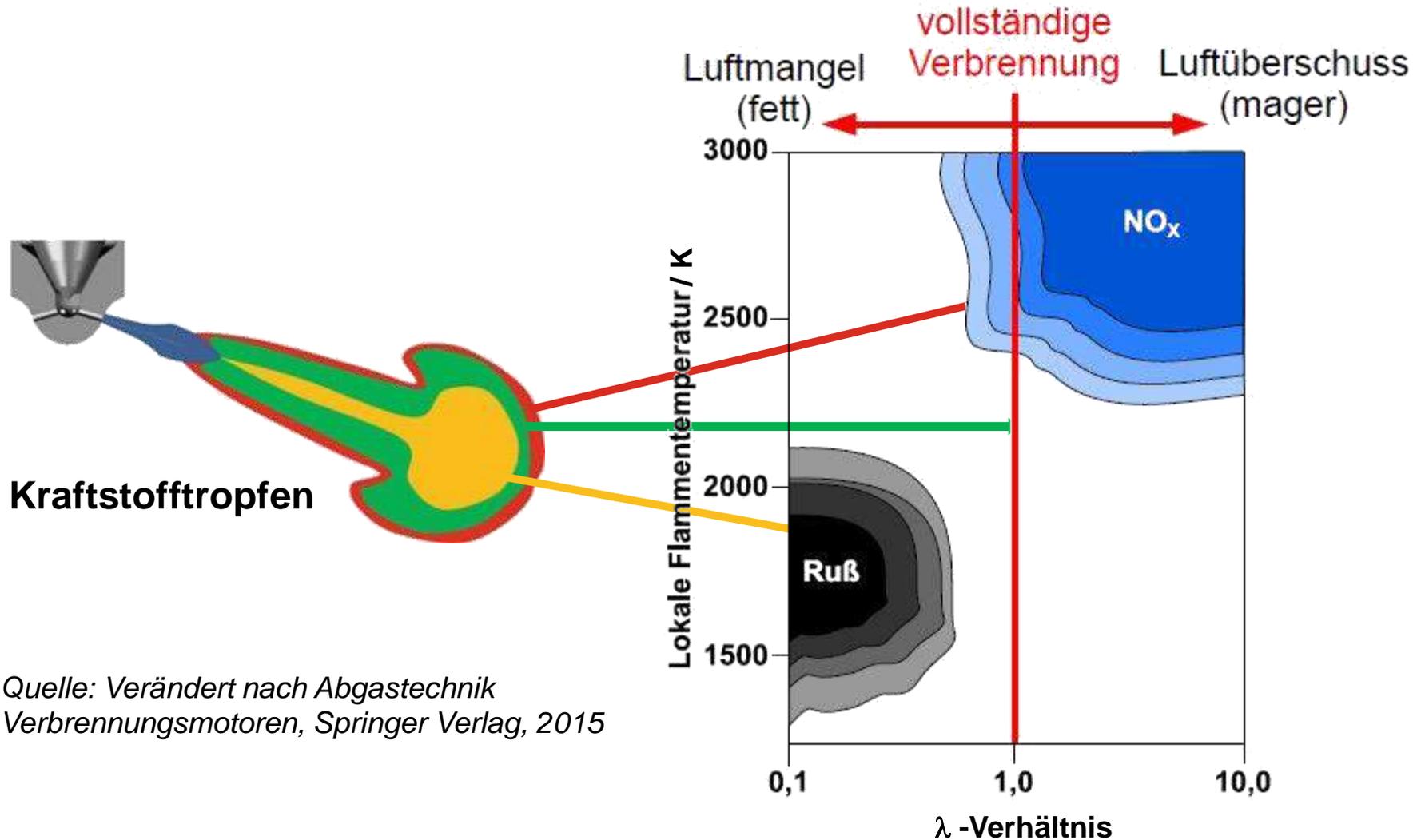
Euro 6 ist nicht gleich Euro 6



Vorgabe:	Euro 6: 80 mg NO_x / km	
Euro 6b	(ab 01.09.2015) NEFZ (Europastandard)	Prüfstand
Euro 6c	(ab 01.09.2018) WLTP (Weltweiter Standard)	Prüfstand
Euro 6d Temp	(ab 01.09.2019) WLTP + Konformitätsfaktor 2,1 für RDE	
Euro 6d	(ab 01.01.2021) WLTP + Konformitätsfaktor 1,5 für RDE	

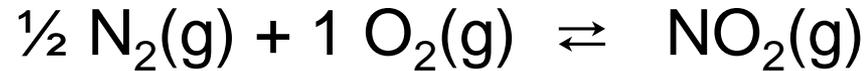
Quelle: ADAC Ecotest: Moderne Diesel sind sehr sauber (18.09.2018)

Bildung von Ruß und Stickstoffoxiden in Dieselmotoren



Quelle: *Verändert nach Abgastechnik
Verbrennungsmotoren, Springer Verlag, 2015*

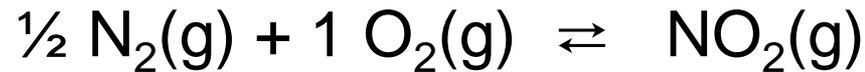
Bildung der Stickstoffoxide



$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

	$\Delta_B H_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_B S_m^0 / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta_B G_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
NO (g)	+90,3	+12,5	+86,6
NO ₂ (g)	+33,1	-60,1	+51,2

Bildung der Stickstoffoxide



$$\Delta G^0 = - R \cdot T \cdot \ln K_p$$

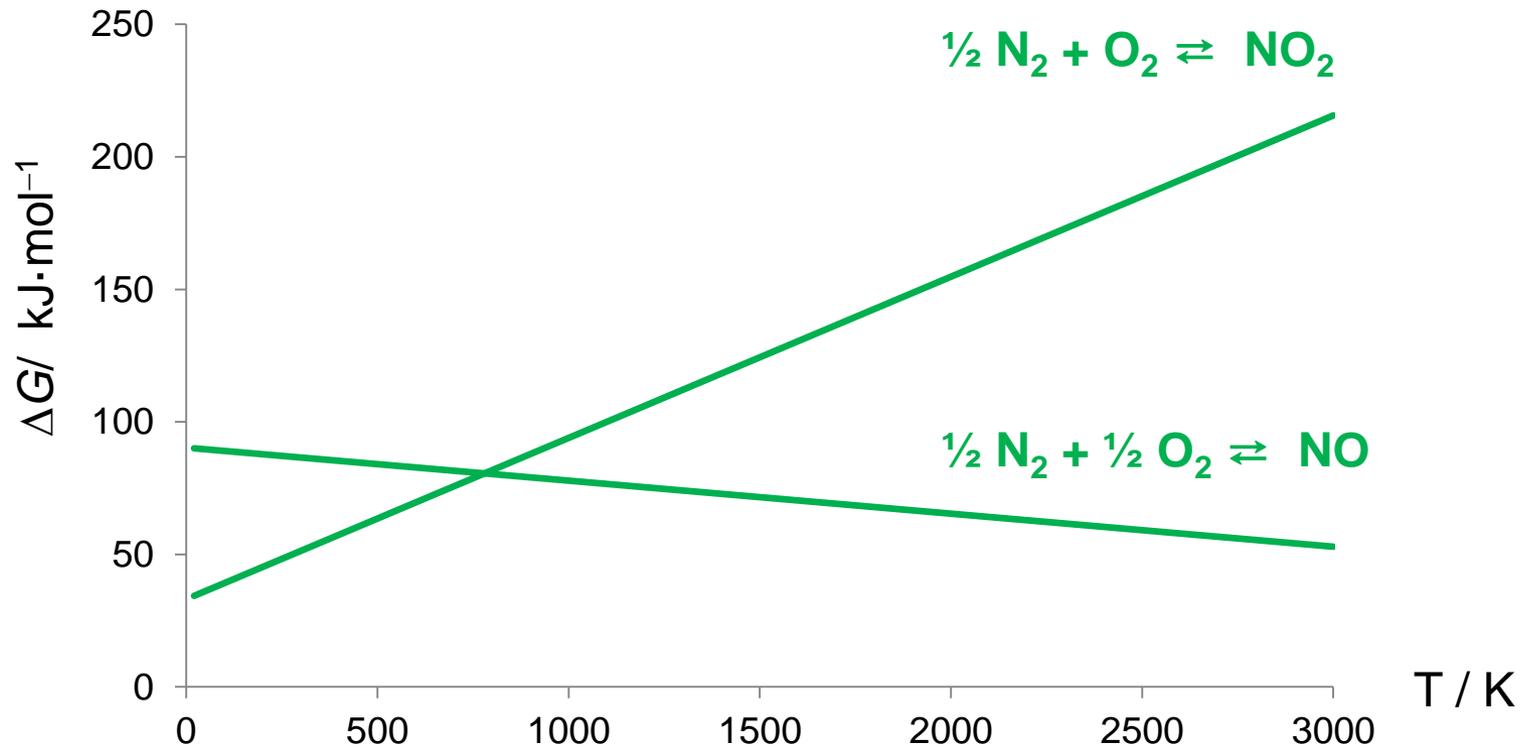
	$K_p(298 \text{ K})$	$c(\text{NO}_x) / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
NO (g)	$6,6 \cdot 10^{-16}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$
NO ₂ (g)	$1,0 \cdot 10^{-9} \text{ atm}^{-0,5}$	$8,0 \cdot 10^{-9}$ ($1,3 \cdot 10^{-6}$: WHO-Grenzwert)

$$p(\text{N}_2, \text{Standardbed.}) = 0,771 \text{ atm}$$

$$p(\text{O}_2, \text{Standardbed.}) = 0,207 \text{ atm}$$

Freie Enthalpie in Abhängigkeit der Temperatur

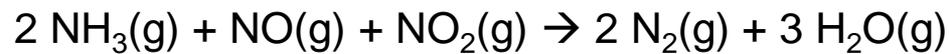
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$



Prinzipien von SCR-Katalysator und NO_x-Speicherkatalysator

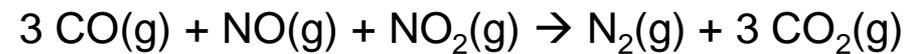
SCR-Katalysator

(SCR = Selektiv Catalytic Reduction)



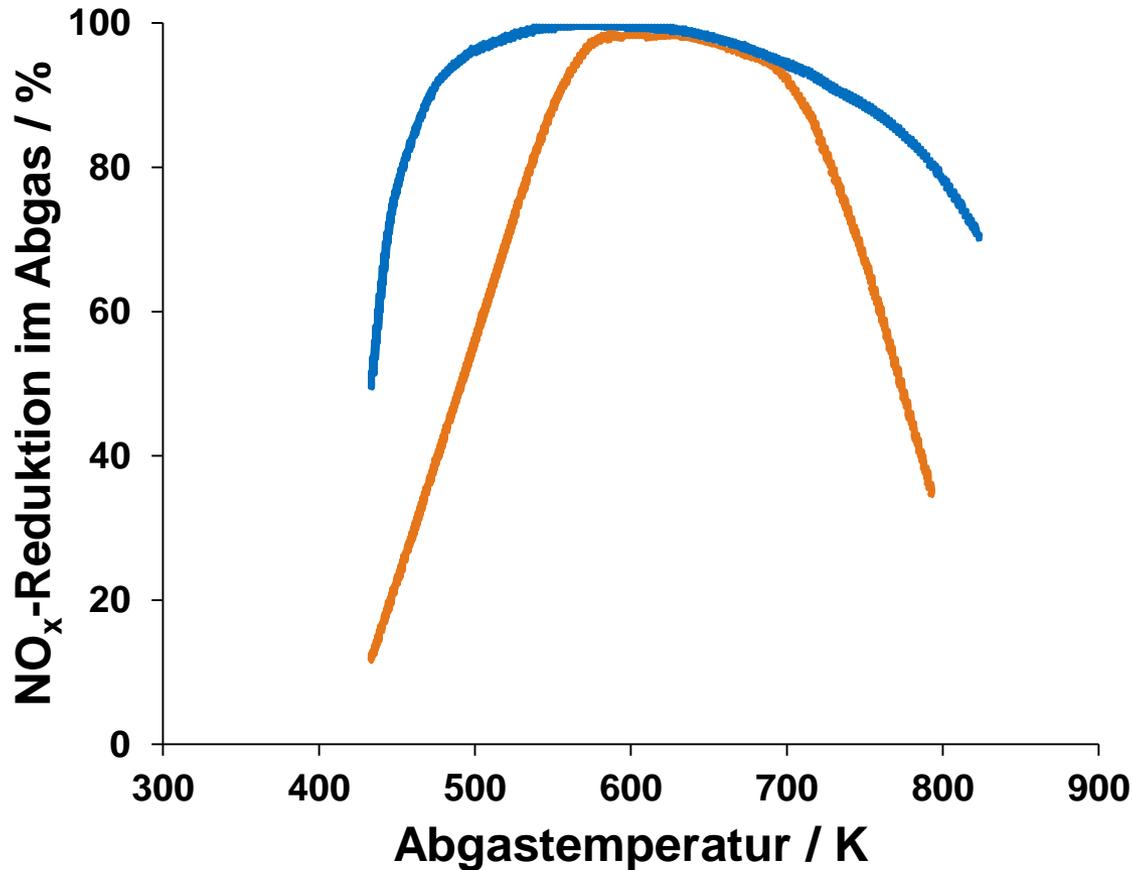
Reduktionsmittel *muss* zugeführt werden

NO_x-Speicherkatalysator



Reduktionsmittel *muss im Motor erzeugt* werden

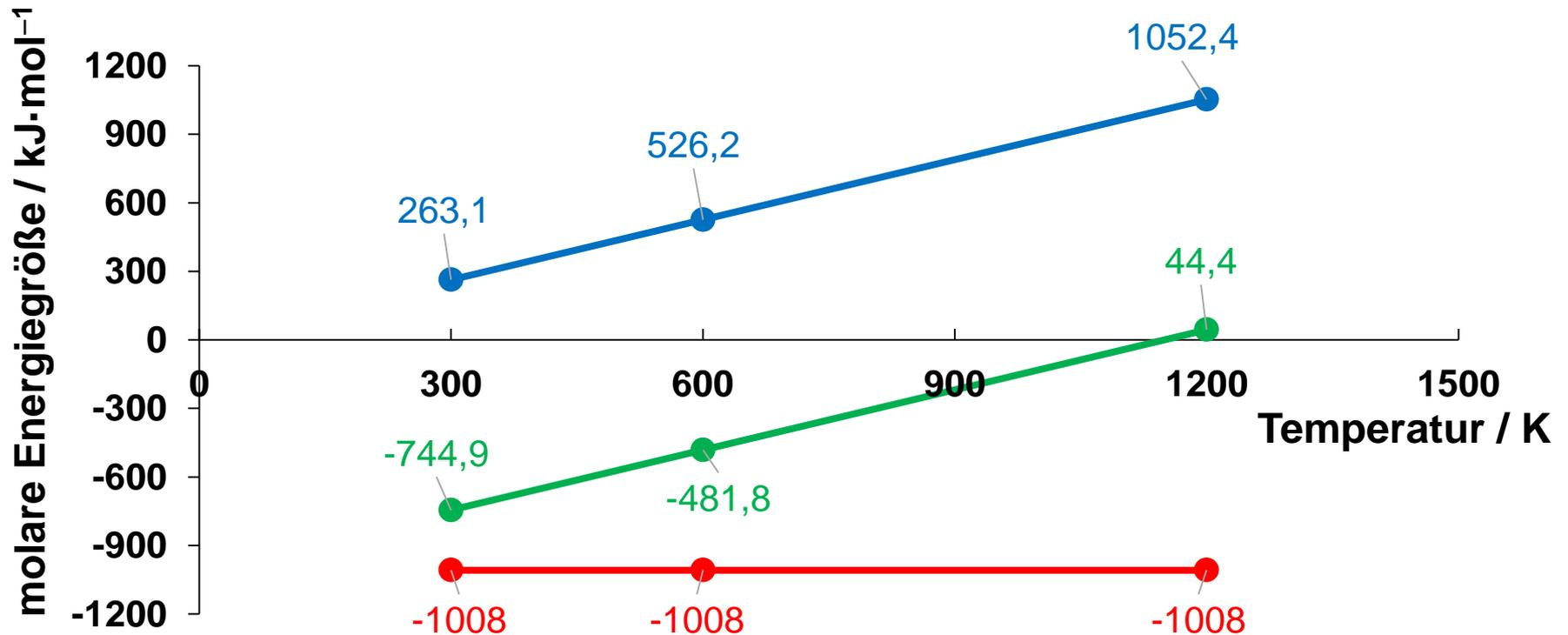
Reduktion von Stickstoffoxiden in Abhängigkeit von der Temperatur



SCR- Katalysator

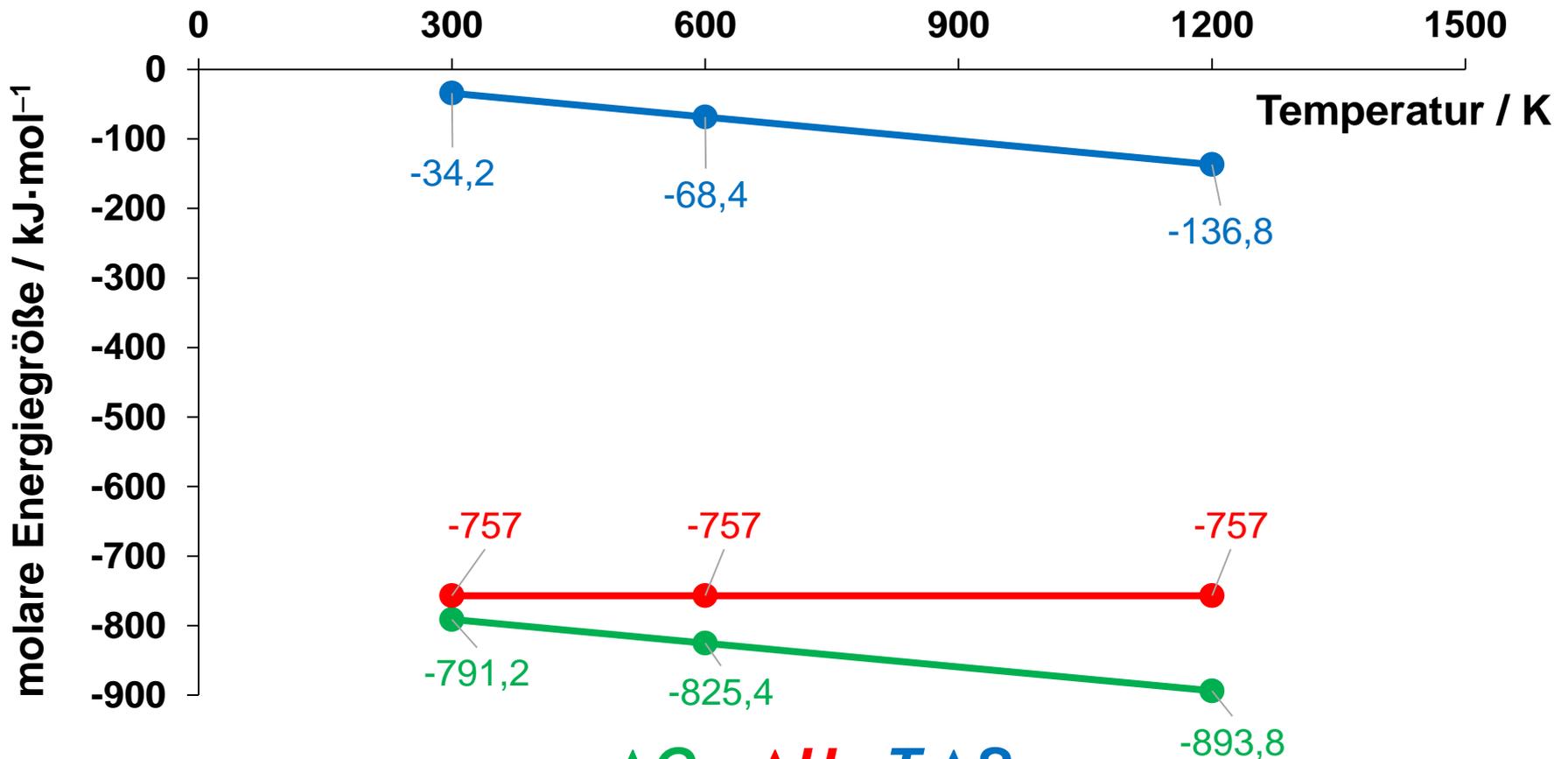
NO_x-Speicherkatalysator

Energetik des NO_x-Speicherkatalysatorsystems



$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Energetik des AdBlue® – SCR-Katalysatorsystems

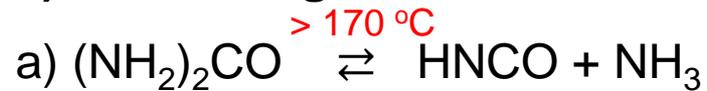


$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

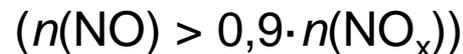
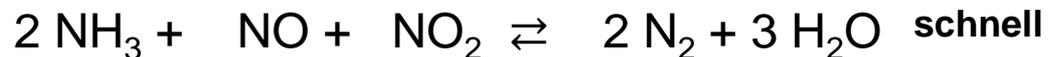
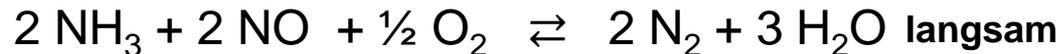
Reduktion von Stickstoffoxiden mit SCR-Katalysator

AdBlue®: konzentrierte, wässrige Harnstofflösung, $w(\text{Harnstoff}) = 32,5\%$

1) Zersetzung von Harnstoff:



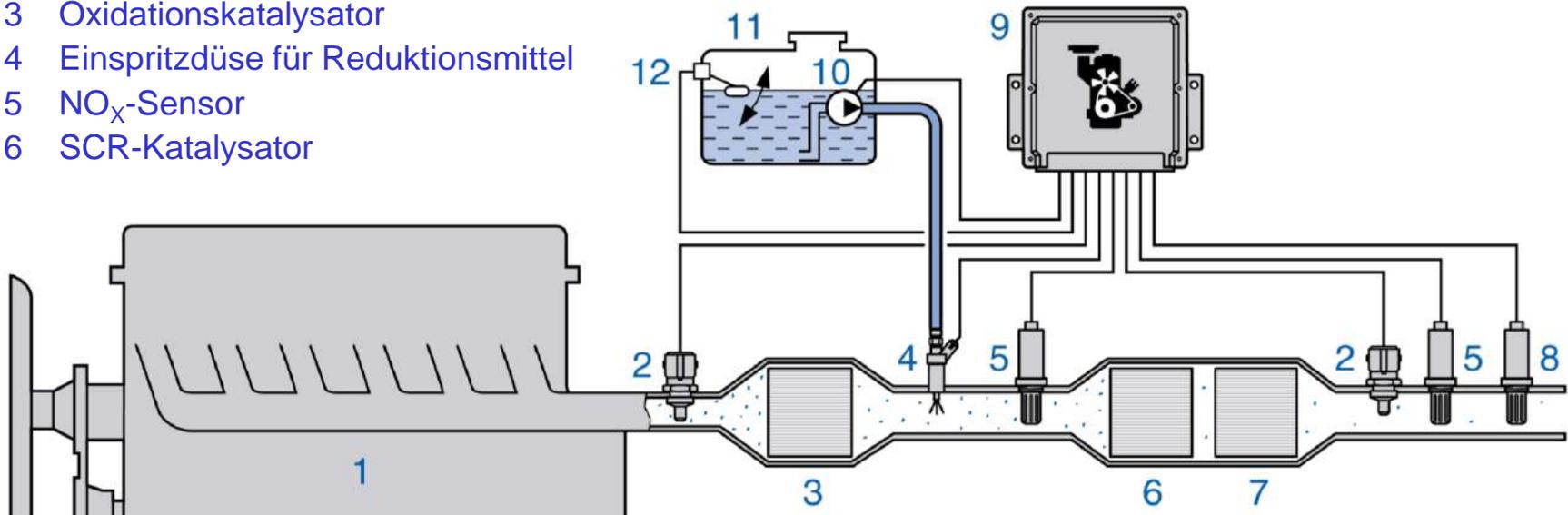
2) Reduktion von Stickstoffoxiden: [1]



[1] Koebel, M., Elsener, M., Kleemann, M. *Catalysis Today*, **2000**, 59, 335.

Abgastechnik bei Dieselmotoren

- 1 Dieselmotor
- 2 Temperatursensor
- 3 Oxidationskatalysator
- 4 Einspritzdüse für Reduktionsmittel
- 5 NO_x-Sensor
- 6 SCR-Katalysator



- 7 NH₃-Sperrkatalysator
- 8 NH₃-Sensor
- 9 Steuergerät
- 10 Reduktionsmittelpumpe
- 11 Reduktionsmitteltank
- 12 Füllstandssensor

**Quelle: Robert Bosch
GmbH Abgastechnik für
Dieselmotoren (2004)**

Stickstoffoxide und Co

Aspekte für den Chemieunterricht



Quelle: Stuttgarter Nachrichten Januar 2019

Stickstoffoxide aus Dieselmotoren im Unterricht

Abituraufgabe BW, 2016

Aufgabe 1

Seit Einführung der Abgasnorm EURO 6 gelten strenge Grenzwerte für die Emission von Stickoxiden (NO_x). Zur Einhaltung dieser Grenzwerte findet in der Fahrzeugtechnik seit einigen Jahren ein Verfahren Anwendung, bei dem Stickoxide durch Ammoniak reduziert werden. Hierbei kommt eine wässrige Lösung von Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) zum Einsatz, die unter dem Markennamen AdBlue® im Handel ist. In einem Liter AdBlue® sind 325 g Harnstoff gelöst. Aus dieser Lösung wird das für das Verfahren erforderliche Ammoniak nach folgender vereinfachter Reaktionsgleichung gewonnen:



- In einem Liter Wasser kann bei Raumtemperatur über ein Kilogramm Harnstoff gelöst werden, in Benzin hingegen ist Harnstoff nur wenig löslich. Das Harnstoff-Molekül besitzt eine Carbonyl- und zwei Aminogruppen.

 - Geben Sie die Strukturformel des Harnstoff-Moleküls an, wobei die freien bindenden und nicht-bindenden Elektronenpaare an.
 - Erklären Sie ausgehend von der Strukturformel des Harnstoff-Moleküls die geringe Löslichkeit von Harnstoff in Benzin.

3 VP

Chemisches Grundwissen

Stickstoffoxide aus Dieselmotoren im Unterricht

Abituraufgabe BW, 2016

- 2 Die Gewinnung von Ammoniak aus AdBlue[®] geschieht in zwei Schritten. In einem ersten Schritt zerfällt Harnstoff thermolytisch in Ammoniak und Isocyanensäure.



Die entstehende Isocyanensäure wird in einem zweiten Schritt durch eine Hydrolyse in Ammoniak und Kohlenstoffdioxid gespalten.

- Geben Sie die Strukturformel des Isocyanensäure-Moleküls an.
Hinweis: In dem Molekül liegt eine Wasserstoff-Stickstoff-Bindung vor.
- Überprüfen Sie ausgehend von den Strukturformeln der beteiligten Moleküle, ob es sich bei der formulierten Thermolyse um eine Redoxreaktion handelt.
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Hydrolyse der Isocyanensäure.

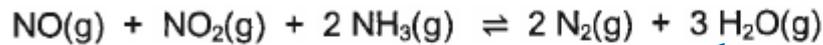
4 VP

Redoxreaktionen

Stickstoffoxide aus Dieselmotoren im Unterricht

Abituraufgabe BW, 2016

- 3 Das aus AdBlue[®] entstandene Ammoniak reagiert mit den im Abgas enthaltenen Stickoxiden u.a. nach der folgenden Reaktionsgleichung:



- Berechnen Sie die zugehörige Standardreaktionsenthalpie $\Delta H^\circ_{\text{R}}$ und die zugehörige Standardreaktionsentropie $\Delta S^\circ_{\text{R}}$. Beurteilen Sie, ob die Reaktion im Abgas enthaltenen Stickoxide durch Ammoniak spontan abläuft.
- Beurteilen Sie, inwiefern der Druckverlauf in einem Dieselmotor Auswirkungen auf die oben genannten chemischen Prozesse hat.
- Berechnen Sie das Volumen an AdBlue[®], welches erforderlich ist, um eine Mischung von einem Mol Stickstoffmonoxid und einem Mol Stickstoffdioxid zu Stickstoff und Wasser umzusetzen.

Energetik

Chemisches Gleichgewicht

Stöchiometrische Berechnung

7 VP

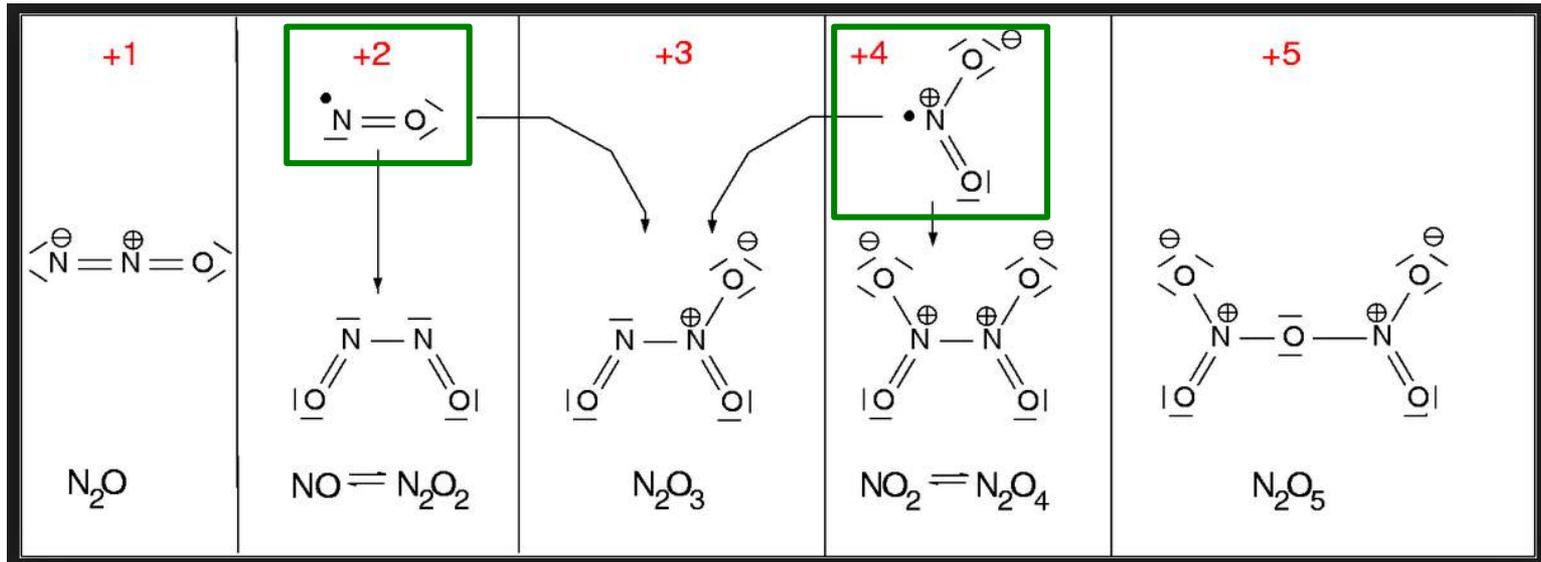
1.1 Was versteht man unter Stickoxiden bzw. Stickstoffoxiden?

Stickstoffoxide \longrightarrow Oxide des Stickstoffs

Oxidationsstufe

Strukturformel

Summenformel



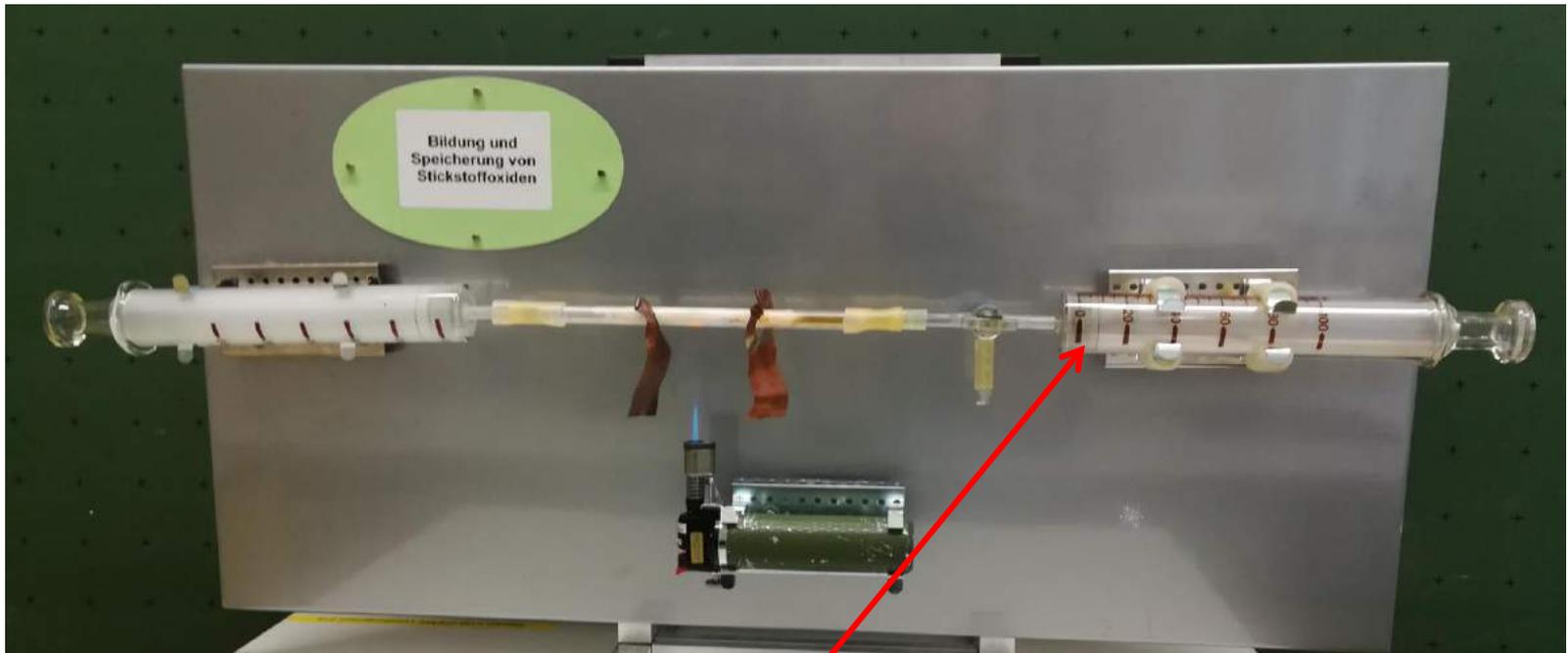
Quelle: http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/nichtmetalle_6_4.html

Was verbirgt sich hinter NO_x ?

Didaktische Reduktion \longrightarrow NO und NO_2

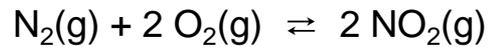
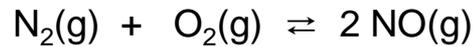
1.2 Bildung von Stickstoffoxiden im Lehrerversuch

- aus Nitraten, z.B. Bariumnitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)
- Umkehrung der Einspeicherung von Stickstoffoxiden



$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{endotherm und endergonisch}$$

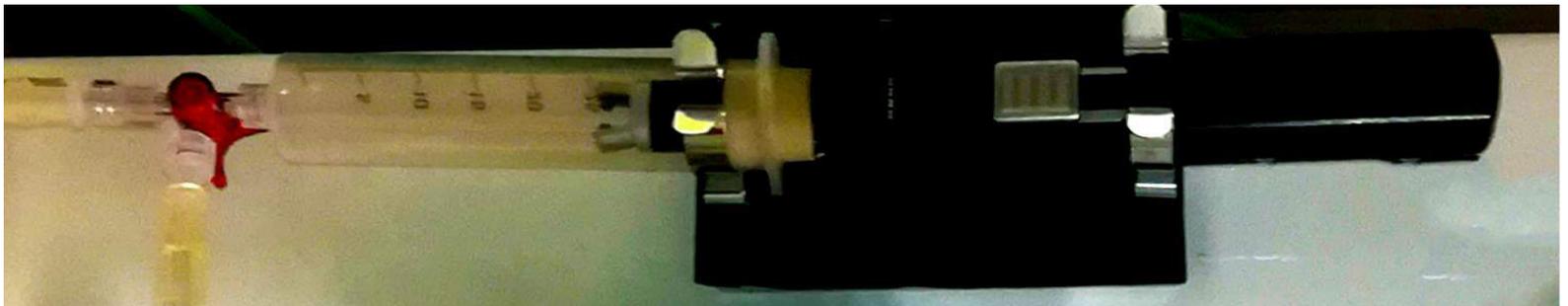
1.3 Bildung von Stickstoffoxiden im Schülerversuch



- aus den Elementen in der Brennerflamme (Kerzenflamme): äußeren Bereich absaugen
- aus den Elementen mit einem Piezozünder: einzelne Zündfunken

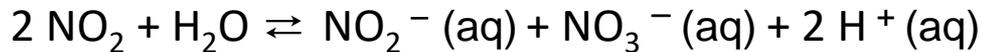


- aus den Elementen mit dem Plasmafeuerzeug: permanenter Lichtbogen über 10 s

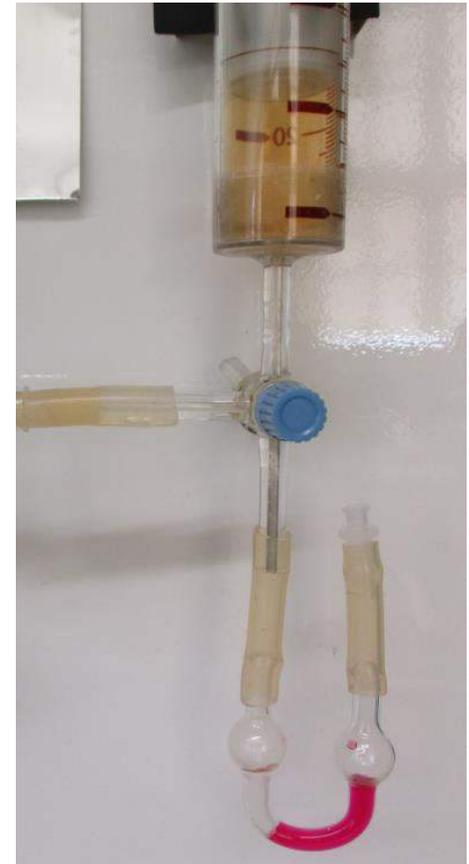
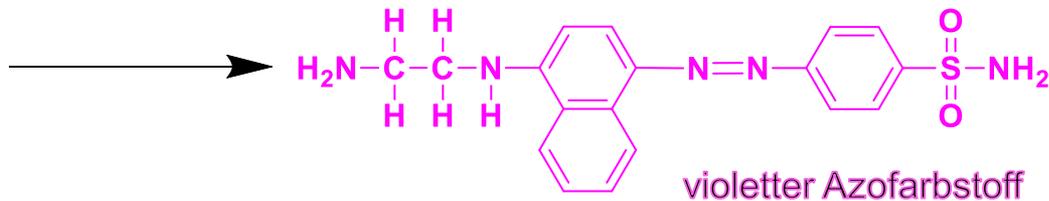
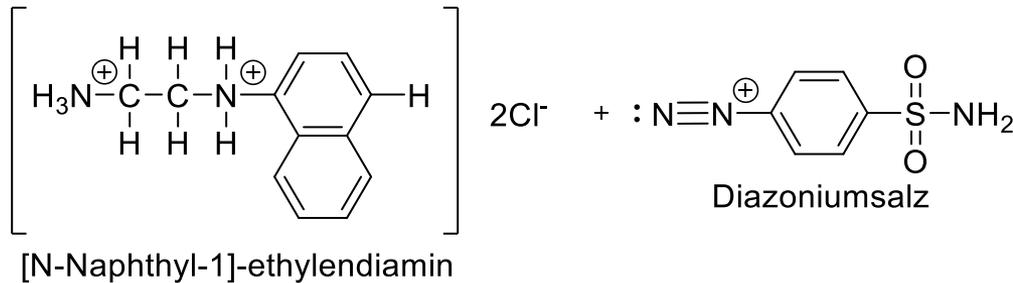
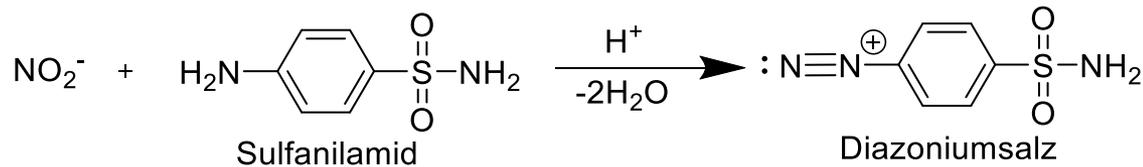


1.4 Nachweis von Stickstoffoxiden

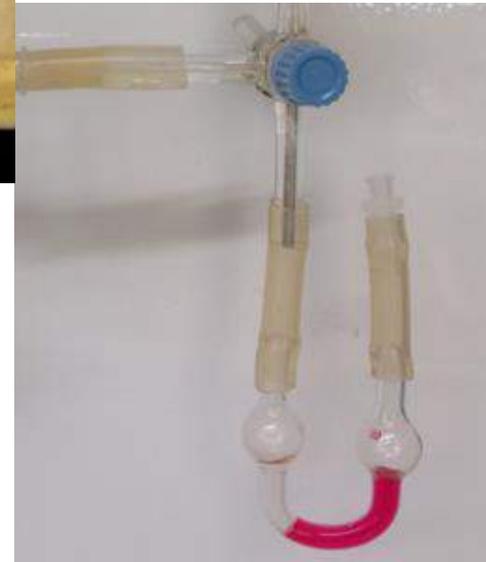
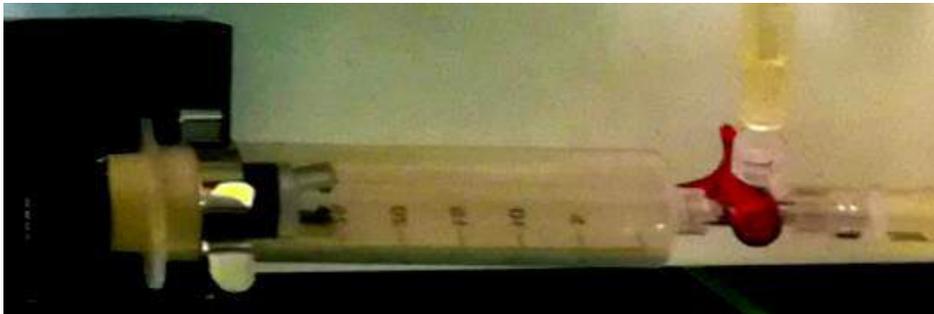
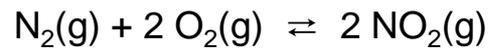
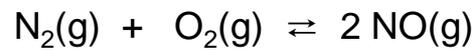
Stickstoffoxide reagieren mit Wasser zu Nitrit- und Nitrat-Ionen:



Nachweis der Stickoxide bzw. Nitrit-Ionen: **Saltzman Reagenz:**

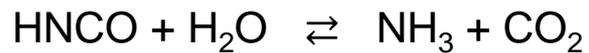
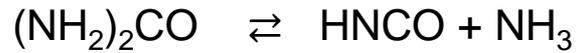


1.5 Nachweis der Stickstoffoxide im Schülerversuch



2.1 Bildung von Ammoniak aus Harnstoff

im Schülerversuch durch Thermolyse

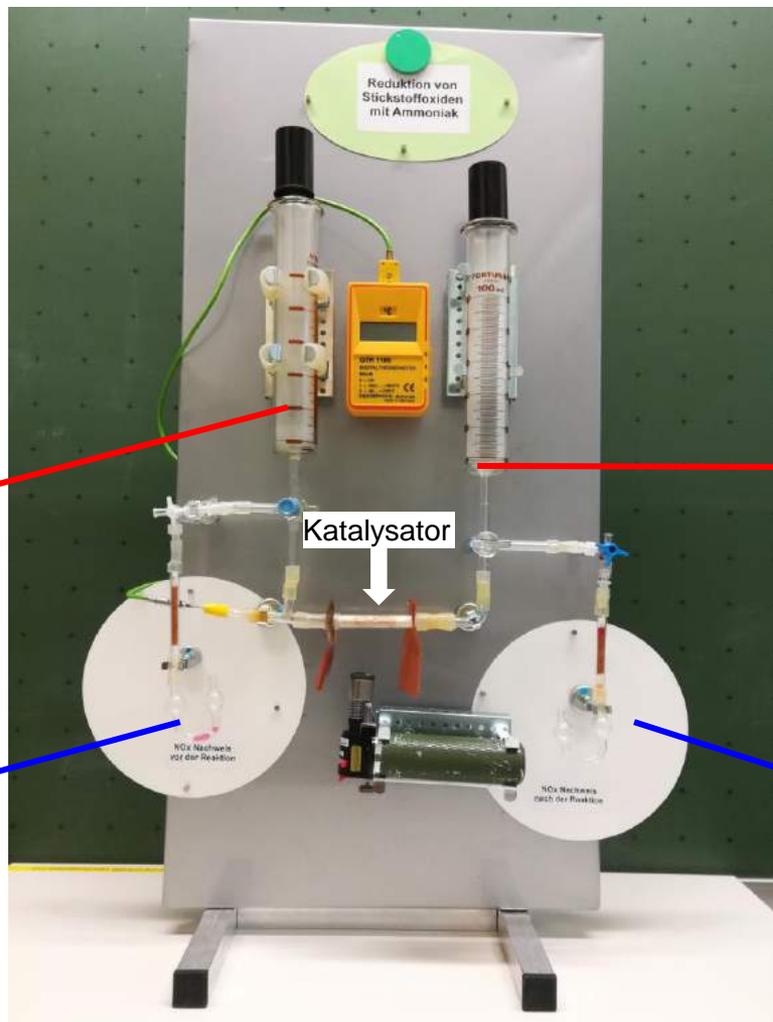


Nachweis von Ammoniak

mit Universalindikatorpapier:



2.2 Reduktion von Stickstoffoxiden mit Ammoniak

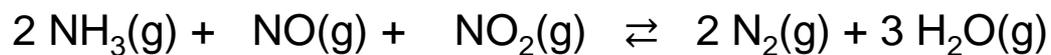


Stickstoffoxide
in Luft

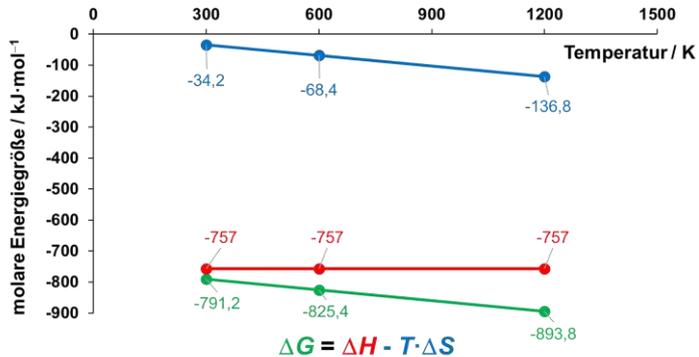
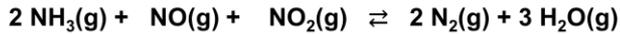
Ammoniak

Stickstoffoxide
nachweisbar

Keine Stickstoffoxide
mehr nachweisbar



3. Thermodynamische Betrachtungen der Reduktion der Stickstoffoxide



1. Berechnung der Reaktionsenthalpie

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}H &= 3 \cdot -242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (2 \cdot -46 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 90 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \\ &= -757 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

2. Berechnung der Reaktionsentropie

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}S &= (2 \cdot 192 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 3 \cdot 189 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}) - (2 \cdot 193 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 211 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 240 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}) \\ &= 951 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} - 837 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 114 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 0,114 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \end{aligned}$$

3. Berechnung der freien Reaktionsenthalpie

$$\begin{aligned} \Delta G &= -757 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 300 \text{ K} \cdot 0,114 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \\ &= -757 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 34,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= -791,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Erweiterung: Prinzip von Le Chatelier

Einfluss von

- Druck
- Temperatur
- Konzentration

4. Stöchiometrische Betrachtungen

Aufgabe: Berechnen Sie das Volumen an AdBlue®, das notwendig ist, um eine Mischung von 1 mol Stickstoffdioxid und 1 mol Stickstoffmonoxid zu Stickstoff und Wasser umzusetzen.

Informationen:



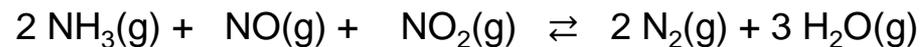
1. In einem Liter AdBlue® sind 325 g Harnstoff gelöst:

$$\beta = 325 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad \text{Massenkonzentration } \beta = \frac{m(\text{gelöster Stoff})}{V(\text{Lösung})}$$

2. Aus der Harnstofflösung wird Ammoniak gebildet:



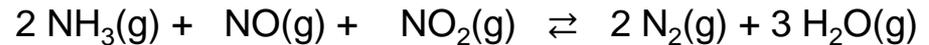
3. Reduktion der Stickstoffoxide durch Ammoniak



4. Stöchiometrische Betrachtungen

Aufgabe: Berechnen Sie das Volumen an AdBlue®, das notwendig ist, um eine Mischung von 1 mol Stickstoffdioxid und 1 mol Stickstoffmonoxid zu Stickstoff und Wasser umzusetzen.

Berechnung: $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2$



1. Berechnung der Masse an Harnstoff $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$:

$$m(\text{NH}_2)_2\text{CO} = n(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot M(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1 \text{ mol} \cdot 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 60 \text{ g}$$

2. Berechnung des Volumens an AdBlue®:

$$V(\text{AdBlue}^\circledast) = \frac{m(\text{NH}_2)_2\text{CO}}{\beta(\text{NH}_2)_2\text{CO}} = \frac{60 \text{ g}}{325 \text{ g/L}} = 0,185 \text{ L}$$

Stickstoffoxide aus Dieselmotoren im Unterricht

Themengebiete

1. Synthese und Nachweis von Stickstoffoxiden

- 1.1 Was versteht man unter Stickstoffoxiden?
- 1.2 Bildung von Stickstoffoxiden im Lehrerversuch
- 1.3 Bildung von Stickstoffoxiden im Schülerversuch
- 1.4 Nachweis der Stickstoffoxide
- 1.5 Nachweis der Stickstoffoxide im Schülerversuch

Chem. Grundwissen

Redoxreaktionen

Analytik

2. Reduktion von Stickstoffoxiden

- 2.1 Bildung von Ammoniak aus Harnstoff
- 2.2 Reduktion von Stickstoffoxiden mit Ammoniak

Redoxreaktionen

3. Thermodynamische Betrachtungen der Reduktion der Stickstoffoxide

Energetik

Chem. Gleichgewicht

Chem. Rechnen

Chem. Rechnen

4. Stöchiometrische Betrachtungen

... Stickstoffoxide ...

... Fahrverbote ...

Feinstaub ...

**... bis ich groß bin
habt Ihr diese
Probleme aber
gelöst !!!**



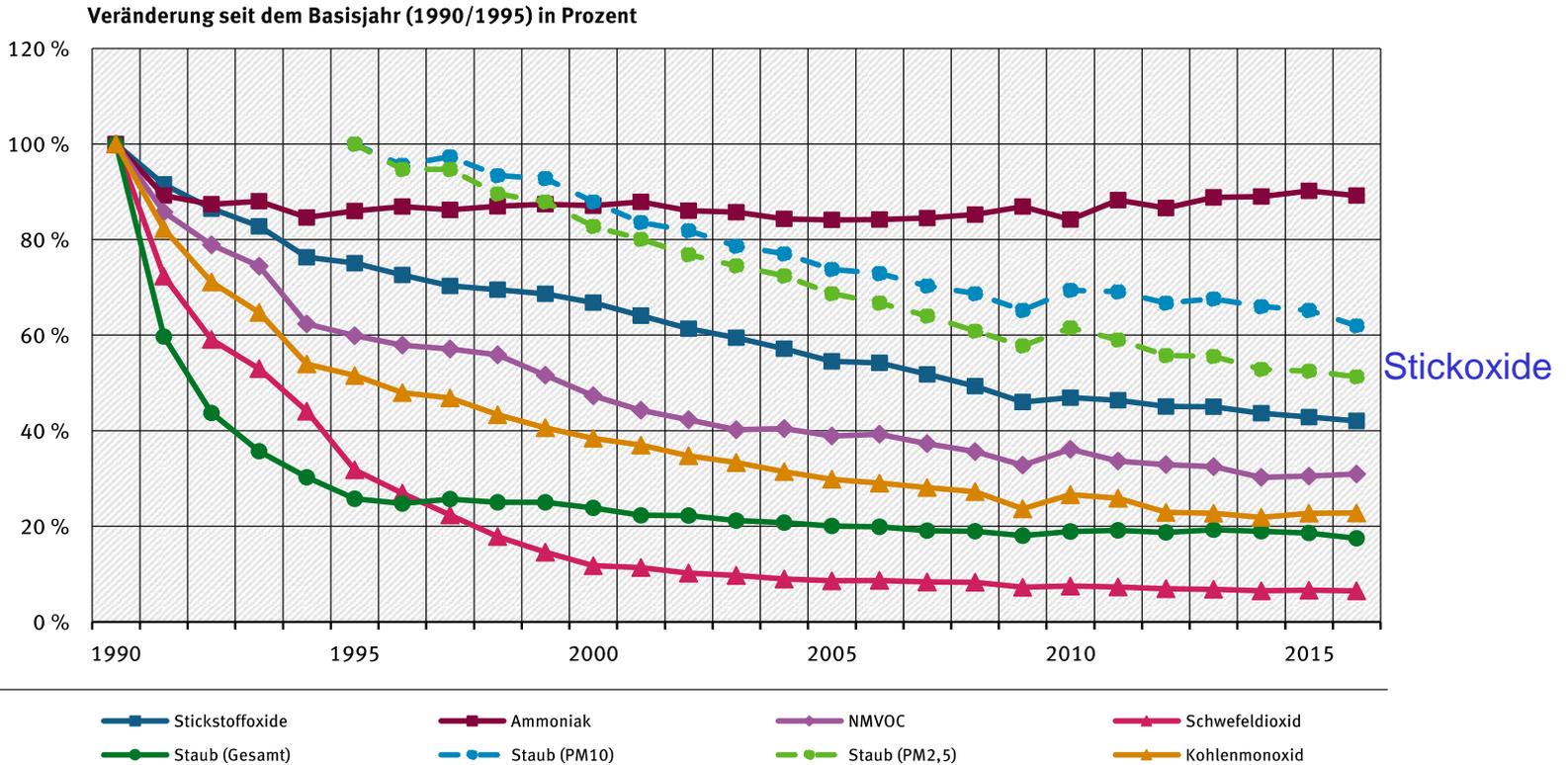
Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!



<https://moe-soft.de/kepler-seminar/lehrekongress2019/index.php>

Emissionen

Emissionen ausgewählter Luftschadstoffe



Quelle: Umweltbundesamt, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990 bis 2016 (Endstand 02/2018)

Quelle: Umweltbundesamt

Endergonische Erzeugung von Stickstoffoxiden durch Hochspannungsfunkenstrecke oder im Piezozünder

Stickoxidproduktion mit
Hochspannung (5000V / 60mA)
oder Piezo mit Handbetrieb

Nachweis als NO_2^- mit
Wasseranalytik (max. 1 mg/ l)
Bildung eines Azofarbstoffes
mit NO als Kupplungskomponente

Reaktionsgleichung:



Nur die Hälfte des NO_2 wird erfasst



Modellversuche zu Stickstoffoxiden: Nachweisreaktion mit Saltzmann-Reagenz

SCR- Kat: VWT= $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ bzw. Zeolith Fe

1. Luft ohne NO_2 **keine Reaktion auf NO_2^-**

2. Luft mit 1% NH_3 **keine Reaktion auf NO_2^-**

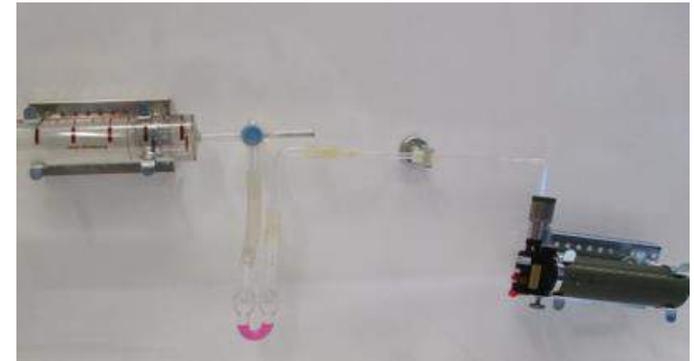
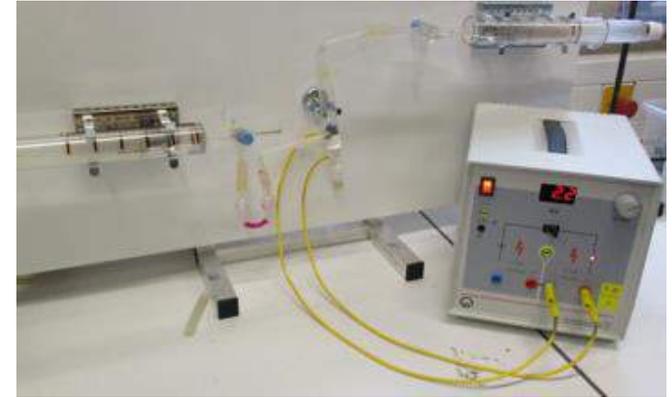
3. Luft mit 1% NO_2 aus Cu / HNO_3 ($2 NO_2 + H_2O \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + 2 H^+$) **positiv**

4. Luft mit NO_2 aus elektrischem Funken mit Piezo **positiv**

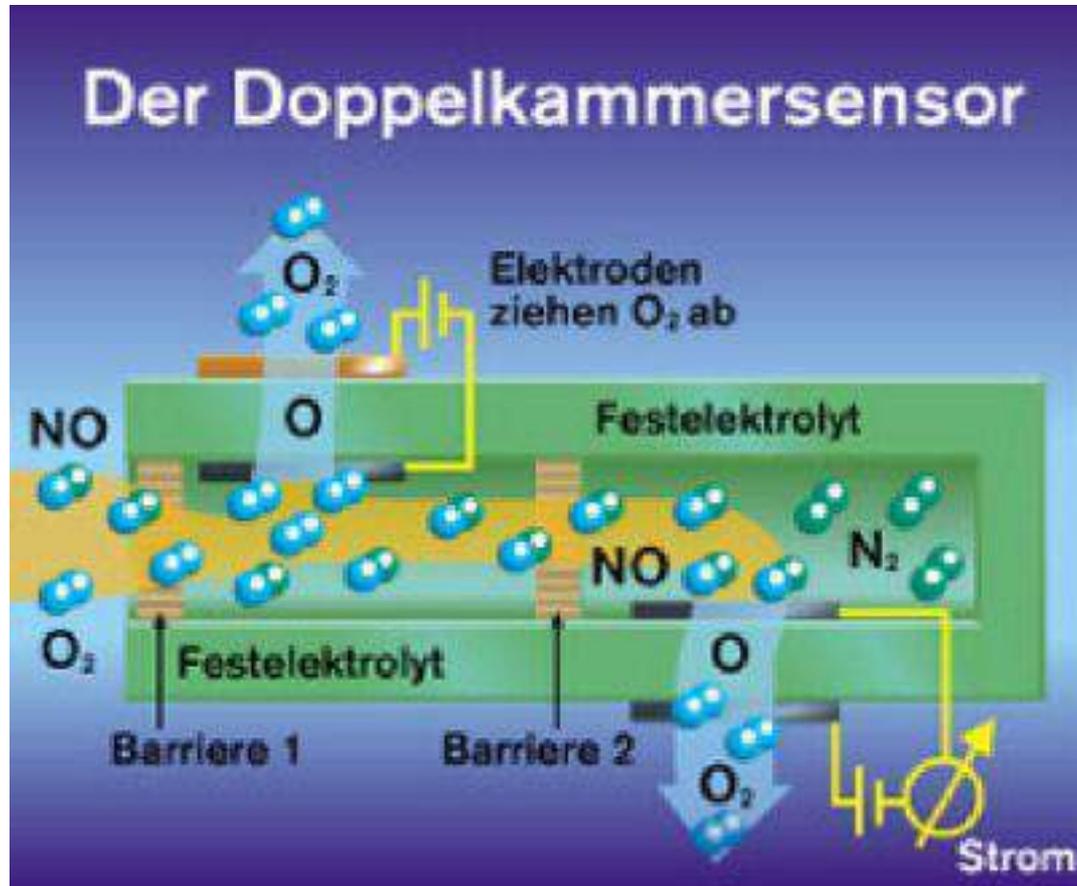
5. Luft mit NO_2 aus Brennerflamme **positiv**

6. $3 NO_2 + 4 NH_3$ aus V 2 und V3 mit kaltem Kat **positiv**

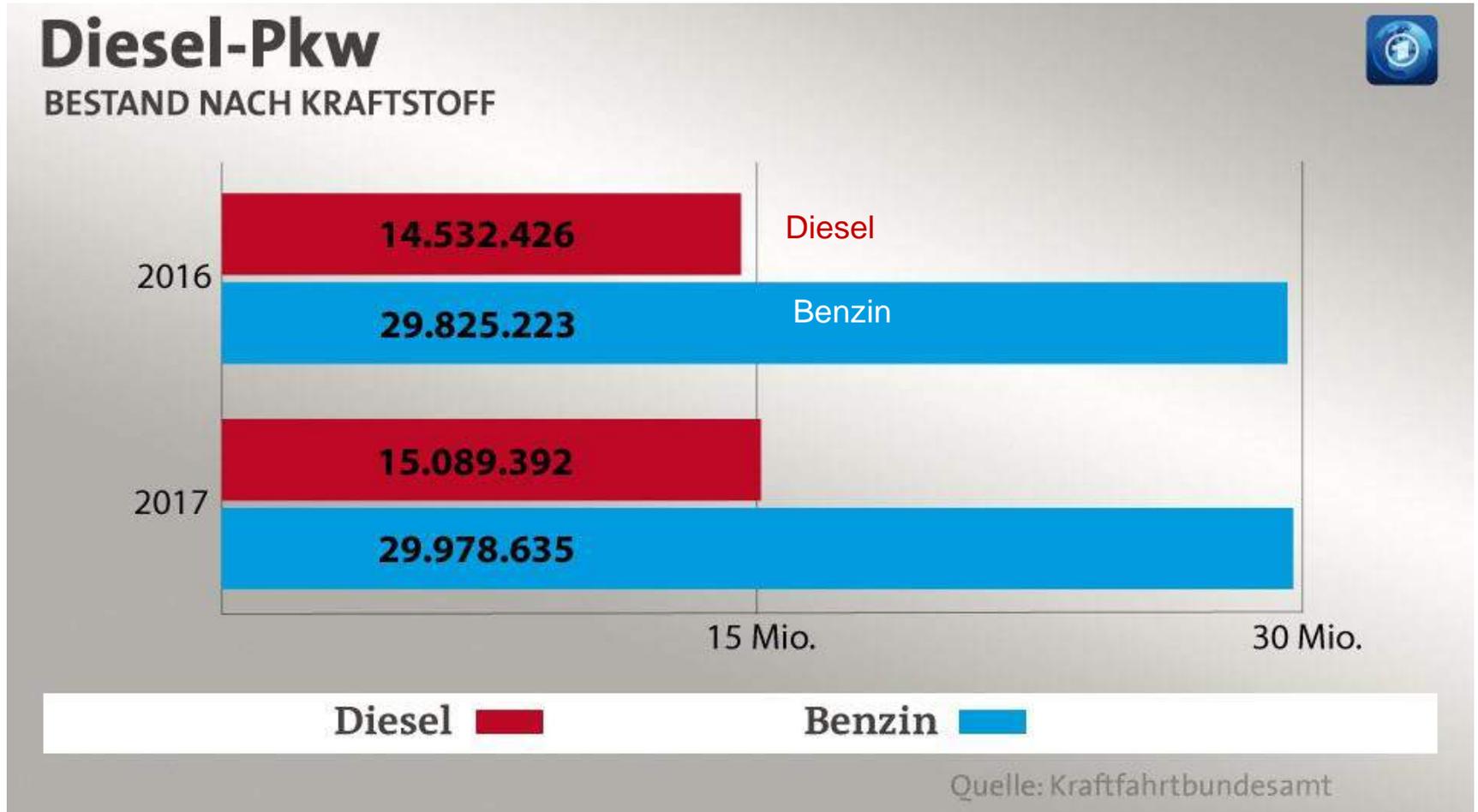
7. $3 NO_2 + 4 NH_3$ mit heißem ($200^\circ C$) Kat **keine Reaktion auf NO_2^-**



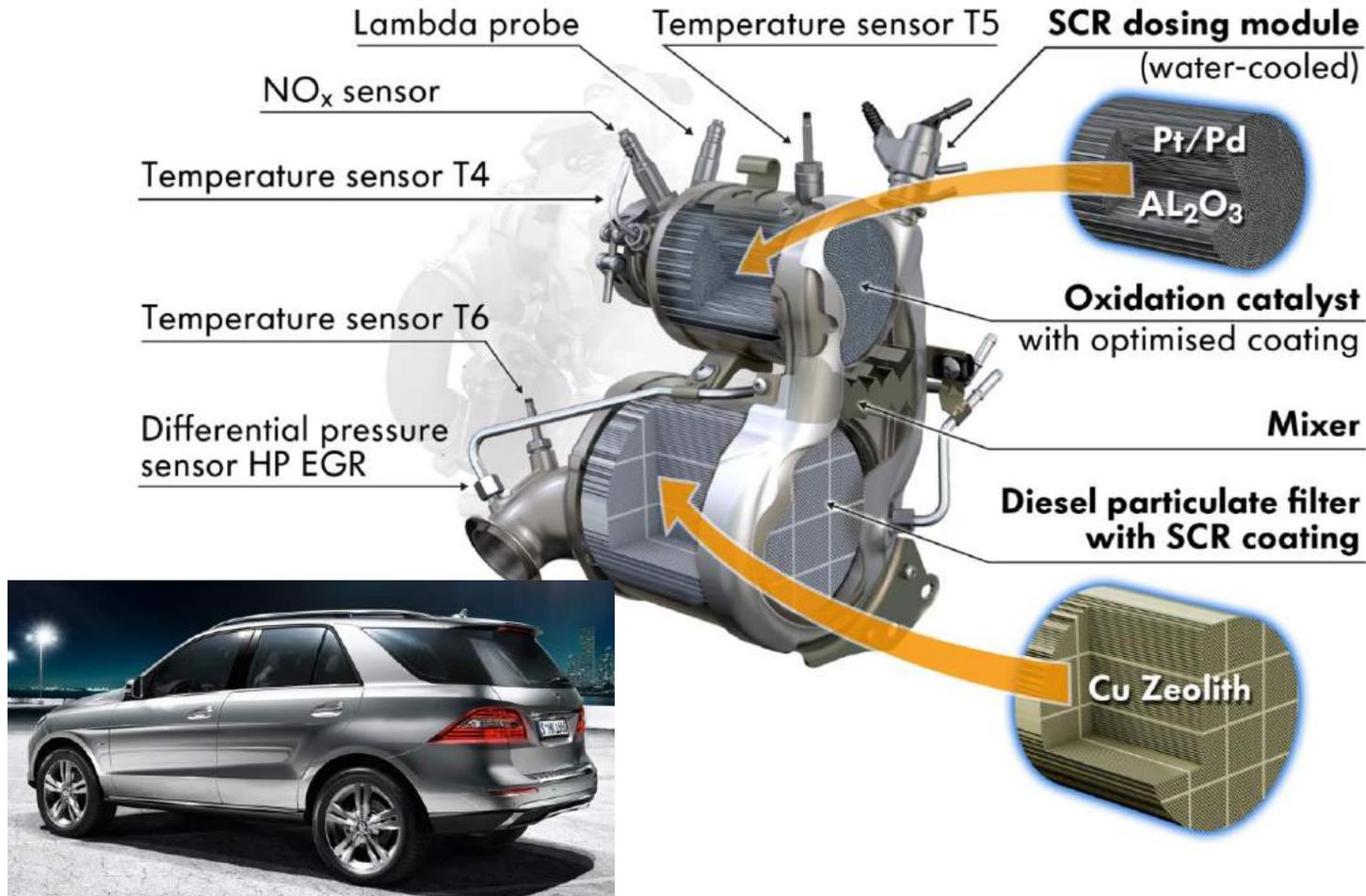
Stickstoffoxidmessung mit der Stickstoffoxidsonde



KFZ-Bestand



Abgasreinigung beim Dieselmotor mit dem SCR-Kat

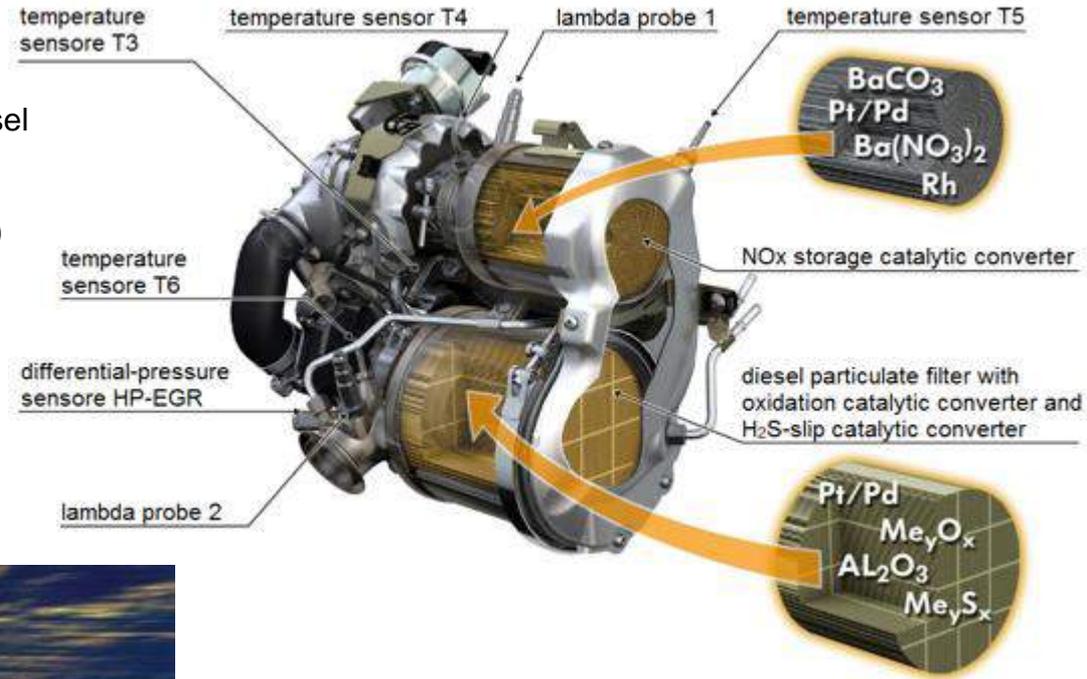


Quelle: Daimler AG

Abgasreinigung beim Dieselmotor: CO statt AdBlue®

Golf 7 Blue 2.0 TDi CR Frontengine: Eu6 I4 TC CR Diesel

engine swept volume [ccm]	1,968
rated power/speed [kW/rpm]	110/4000
nom. torque/speed [Nm/rpm]	340/1750-3000
rated veh. speed [kph]	216
acceleration 0 – 100kph [sec]	8.6
comb. fuel consumption [l/100km]	4.1
CO ₂ emission [g/km]	106



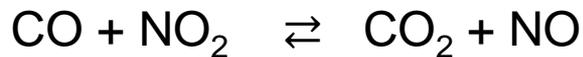
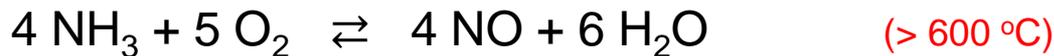
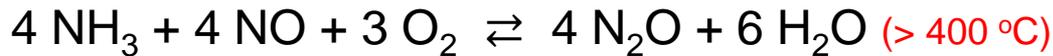
Quelle: VW AG 2014

Reduktion von Stickstoffoxiden: Zusätzliche Informationen

optimales Verhältnis

$$n(\text{NO}) : n[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] = 2,2 - 2,9$$

Unerwünschte Nebenreaktionen:



geschätzte Motor-Emission

1 g Stickstoffmonoxid / km

Kosten für Harnstoff:

ca. 300 € / t

Ruß, Kohlenstoffmonoxid und das Boudouard-Gleichgewicht



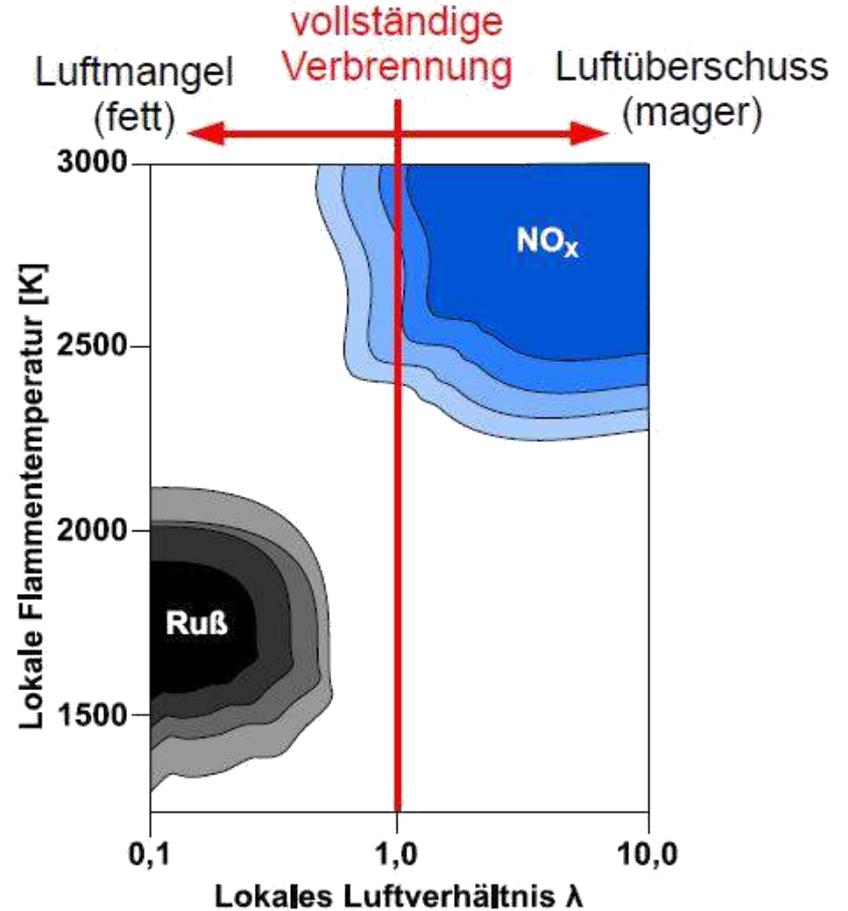
$p(\text{Dieselmotor}) > p(\text{Ottomotor})$



mehr
Ruß



mehr
Kohlenstoffmonoxid



Quelle: *Verändert nach Abgastechnik Verbrennungsmotoren Springer Verlag 2015*