

1 Einleitung

Die Emission von Luftschadstoffen wurde in Deutschland erstmalig im Jahr 1974 durch das Bundes-Immissionsschutzgesetz [1] systematisch reguliert. Zunächst standen hier Ruß und grober Staub im Fokus, die vor allem im Ruhrgebiet ursächlich durch Kohleabbau und -verbrennung gesundheitsschädliche Konzentrationen aufwiesen [2]. In den späten 1970er Jahren verschob sich das Interesse zu Schwefeldioxid (SO_2), das als Auslöser für den damals vermehrt auftretenden sauren Regen ausgemacht wurde [3]. Schnell wurde erkannt, dass die Emission von Luftschadstoffen grenzüberschreitend reguliert werden muss. Die Genfer Luftreinhaltekonvention (*Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution*) [4] von 1979 stellt das erste internationale Abkommen im Bereich der grenzüberschreitenden Luftverschmutzung dar. In den 1980er Jahren folgten Ozon (O_3) und Stickoxide (NO_x), insbesondere in Bezug auf Photosmog, als vordergründig betrachtete Schadstoffe [5, 6] und seit den 1990er Jahren steht vor allem Feinstaub (*particulate matter*, PM) im Mittelpunkt der Regulierung [7]. Inzwischen existiert eine gemeinsame Strategie der Europäischen Union (EU) zur Bekämpfung der Luftverschmutzung, die im CAFE-Programm (*Clean Air for Europe*) [8] aus dem Jahr 2001 ihren Ursprung hat. Die Erfolge dieser Regulierungen sind anhand der Entwicklung der Emissionen ausgewählter Luftschadstoffe in Deutschland in Abbildung 1.1 zu erkennen. Mit Ausnahme von Ammoniak, das vor allem in der Landwirtschaft emittiert wird, zeigen die Emissionen aller Luftschadstoffe einen rückläufigen Trend.

Heute gilt das öffentliche Interesse wieder vermehrt den Stickoxiden (NO_x). Dies ist zum Teil auf den sogenannten „Abgasskandal“ von 2015 zurückzuführen, der die verbotene Manipulation von Abgasreinigungsanlagen in Kraftfahrzeugen einiger Hersteller zur Umgehung gesetzlich vorgeschriebener Grenzwerte bezeichnet [9]. Die dafür eingesetzten Abschaltvorrichtungen (*defeat devices*) wurden zuerst bei Modellen der Volkswagen AG von der Umweltbehörde EPA (*Environmental Protection Agency*) der Vereinigten Staaten von Amerika (USA) entdeckt [10]. Zusätzlich sorgen regelmäßige Grenzwertüberschreitungen der Stickoxid-Konzentrationen in deutschen Großstädten wie Stuttgart, Darmstadt und München für öffentliche Aufmerksamkeit [11]. Neben diesen Ereignissen haben vor allem neue Studien zu den Gesundheitsrisiken von Stickoxiden und ihren Folgeprodukten (siehe z. B. [12]) zur Entwicklung strengerer legislativer Auflagen beigetragen. Stickoxide stammen hauptsächlich aus Verbrennungsprozessen sowie zu einem kleinen Teil aus der

Landwirtschaft. Insbesondere der Straßenverkehr in Ballungsräumen führt oft zu hohen Konzentrationen in der Luft. Daher konzentrieren sich die Bemühungen zur Reduktion der Emission von Stickoxiden primär auf den Verkehrssektor. Hier wurde mit Einführung der Abgasnormen Euro 6 in der EU [13] und Tier 3 in den USA [14] und ihren nachfolgenden Erweiterungen und Varianten die Grundlage für eine langfristige Verschärfung der Grenzwerte für die Emission von Stickoxiden geschaffen.

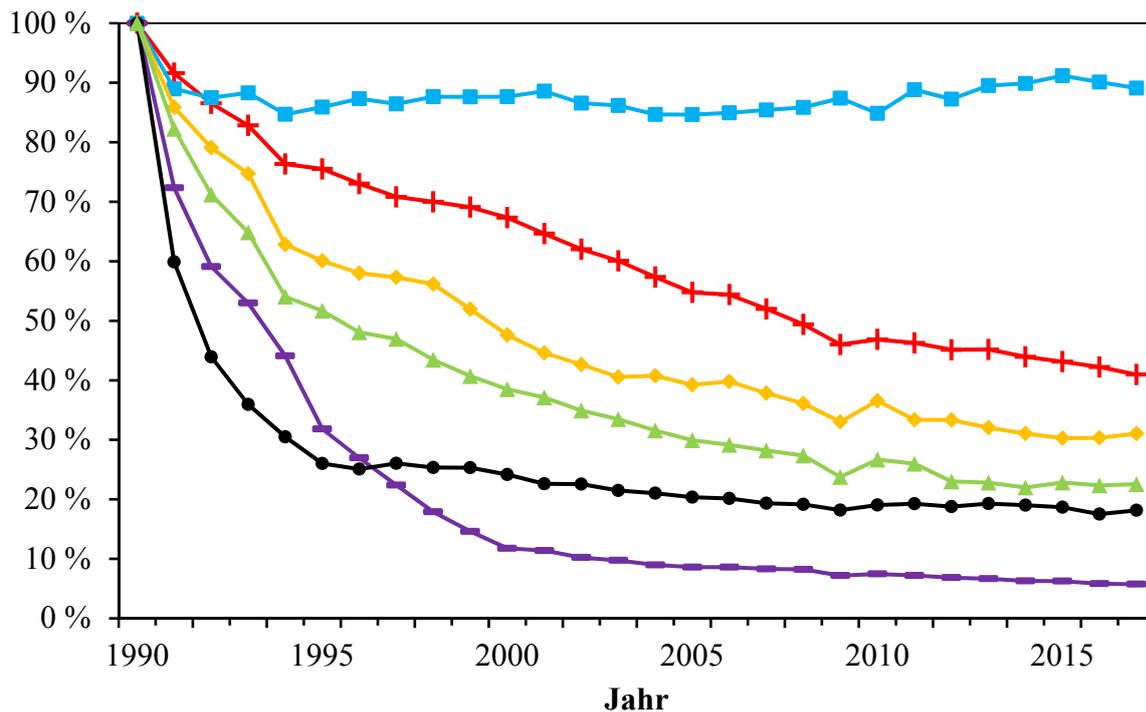


Abbildung 1.1: Zeitliche Entwicklung der Emissionen ausgewählter Luftschadstoffe in Deutschland, jeweils normiert, aus [15]. Quadrate: Ammoniak (blau); Kreuze: Stickoxide (rot); Rauten: flüchtige organische Verbindungen ohne Methan (gelb); Dreiecke: Kohlenstoffmonoxid (grün); horizontale Striche: Schwefeldioxid (lila); Punkte: Staub (schwarz).

Die Notwendigkeit strengerer Grenzwerte lässt sich auch anhand der Folgereaktionen von Stickoxiden in der Atmosphäre verdeutlichen [16]. Bei Verbrennungsprozessen, vor allem unter brennstoffarmen Bedingungen, entstehen Stickoxide hauptsächlich in Form von NO [17]. Von der Sonnenstrahlung initiiert erfolgt bei typischen atmosphärischen Konzentrationen tagsüber schnell die photochemische Oxidation von NO zu NO₂ über das HO₂-Radikal. Höhere NO-Konzentrationen, wie sie zum Teil in Abgasen vorkommen, be-

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Chemische Elementarreaktionen

Die folgenden Abschnitte sollen kurz die für diese Arbeit relevanten Grundlagen der chemischen Elementarkinetik erläutern. Sie sind in Anlehnung an die Lehrbücher [25-28] verfasst.

2.1.1 Molekularität und Zeitgesetz

Die allgemeine Umsatzgleichung einer chemischen Elementarreaktion kann formal in der Form



geschrieben werden, mit den Spezies der Reaktion A_i und den zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten v_i , wobei $v_i \leq 0$ für $i = 1, 2, 3, \dots$ und $v_i \geq 0$ für $i = I, II, III, \dots$, gemäß der üblichen Konvention für Reaktanten (A_1, A_2, A_3, \dots) und Produkte ($A_I, A_{II}, A_{III}, \dots$). Meist ist die Änderung von Konzentrationen mit der Zeit, die Reaktionsgeschwindigkeit r_{Reaktion} , von Interesse. Diese kann für die Spezies A_i wie folgt formuliert werden:

$$r_{\text{Reaktion}} = \frac{1}{v_i} \frac{d[A_i]}{dt} = k[A_1]^{|v_1|}[A_2]^{|v_2|}[A_3]^{|v_3|} \dots, \quad (2.1)$$

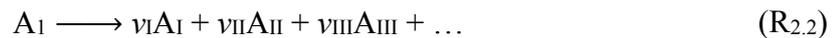
mit der Konzentration $[A_i]$ der Spezies A_i , der Zeit t und der Proportionalitätskonstanten k , die allgemein als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet wird. Die Molekularität N_{Mol} einer Elementarreaktion ergibt sich aus der Summe der stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktanten, also

$$N_{\text{Mol}} = \sum_i^{N(v_i < 0)} |v_i| \quad (2.2)$$

mit der Anzahl der Reaktanten $N(v_i < 0)$, und beschreibt die Anzahl der reagierenden Spezies einer einzelnen Elementarreaktion. Für Elementarreaktionen entspricht die Molekularität der Reaktionsordnung.

Integration des differentiellen Zeitgesetzes in Gl. (2.1) führt auf die integrierten Zeitgesetze, die im Folgenden nach ihrer Reaktionsordnung unterschieden werden.

Eine Reaktion erster Ordnung der Form



liefert

$$\ln \left(\frac{[A_1]_t}{[A_1]_0} \right) = -kt. \quad (2.3)$$

Hier ist $[A_1]_t$ die Konzentration der Spezies A_1 zum Zeitpunkt t und $[A_1]_0$ die Konzentration der Spezies A_1 zum Zeitpunkt $t = 0$.

Eine Reaktion zweiter Ordnung der Form



führt auf

$$\frac{1}{[A_1]_0 - [A_2]_0} \ln \left(\frac{[A_2]_0 [A_1]_t}{[A_1]_0 [A_2]_t} \right) = kt. \quad (2.4)$$

Eine Reaktion dritter Ordnung der Form



liefert über Partialbruchzerlegung

$$\frac{1}{[A_1]_0 - 2[A_2]_0} \left(\frac{1}{[A_1]_0} - \frac{1}{[A_1]_t} \right) + \frac{1}{([A_1]_0 - 2[A_2]_0)^2} \ln \left(\frac{[A_2]_0 [A_1]_t}{[A_1]_0 [A_2]_t} \right) = kt. \quad (2.5)$$

Eine Auftragung der linken Seiten der Gl. (2.3)–(2.5) gegen t ermöglicht sowohl die Ermittlung der Reaktionsordnung als auch, über lineare Regression, die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k .

2.1.2 Temperatur- und Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten

Historisch geht die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten auf Arbeiten von Arrhenius [29] zurück, der bereits im Jahr 1889 den als Arrhenius-Gleichung oder Arrhenius-Ausdruck bekannt gewordenen folgenden Zusammenhang erkannte:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (2.6)$$

Hier ist A der präexponentielle Faktor, E_A die Aktivierungsenergie und R die molare Gaskonstante. Alle Parameter werden als temperaturunabhängig angenommen. Der Arrhenius-Ausdruck wird häufig zur Parametrisierung experimentell erhaltener temperaturabhängiger Geschwindigkeitskonstanten verwendet. Um eine größere Flexibilität bei der Parametrisierung zu ermöglichen, wurde die sogenannte modifizierte Arrhenius-Gleichung eingeführt, die einen zusätzlichen Parameter n enthält:

$$k(T) = A T^n \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (2.7)$$

Die Arrhenius-Gleichung ist ein empirisch gefundener Ausdruck und wird im Allgemeinen auch als solcher verwendet, um vorhandene experimentelle und theoretische Daten kompakt darzustellen. Daher ist eine physikalische Interpretation häufig nicht sinnvoll. Jedoch können prinzipiell durch einen Vergleich mit der Eyring-Gleichung (2.11) (siehe Abschnitt 2.1.3) physikalische Ausdrücke für die Parameter der Arrhenius-Gleichung (2.6) formuliert werden (siehe z. B. [26]).

Die Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen kann nach Lindemann [30] mit einem einfachen Modell beschrieben werden, nach dem der Reaktant A durch einen beliebigen Stoßpartner M zunächst aktiviert werden muss, bevor die aktivierte Spezies A^* zu den Produkten reagiert. In Konkurrenz dazu steht die Desaktivierung von A^* :