

Eberhard Hoyer

Die katalytische Reinigung von Autoabgasen - Stand und Erwartung*

Im März 1995 tagt in Berlin das erste Folgetreffen der UN-Umweltkonferenz von Rio de Janeiro. Wenn auch Klimagas Nummer 1 Kohlendioxid und mithin sein zu mindernder anthropogener Ausstoß im Mittelpunkt von Debatten und hoffentlich Protokollen stehen, und der Anstieg der atmosphärischen CO_2 -Konzentration nur teilweise durch das Kraftfahrzeug verursacht wird, so sind die vom Personenverkehr und Güterverkehr ausgehenden Belastungen offensichtlich. Und sie nehmen national und global zu. Dem deutschen Wald geht es schlecht. Trotz enormen technischen Fortschritts bleiben Kraftfahrzeuge naturbelastende Erzeugnisse, aber der Personenkraftwagen bleibt dennoch das meistgenutzte Personenverkehrsmittel in den Industrieländern (ca. 80% in Deutschland) und der Lastkraftwagen das Transportrückgrat der deutschen Wirtschaft (Prognose für 1994 ca. 85% der transportierten Gütermengen in Deutschland). Trotz Staus, hoher Preise und Steuern und trotz der unmittelbar durch Verkehrsunfälle ausgehenden Gefahren - Autos sind ein ganz wichtiger Part für die Volkswirtschaft und das Individuum.

Luftschadstoffe

Die Luftschadstoffe, an deren Zustandekommen das Kraftfahrzeug mit Verbrennungskraftmaschine, also gegenwärtig OTTO- oder DIESEL-Motor beteiligt ist, zeigt Abb. 1.

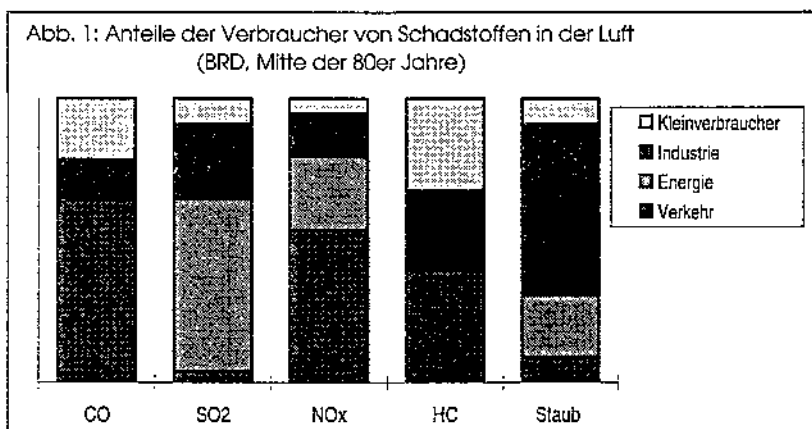
Tab.1 Luftschadstoffe:

Staub	(u.a. Ruß als erwärmendes Aerosol)
Schwefeldioxid	SO_2
Stickoxide	NO_x
Kohlenmonoxid	CO
Kohlenwasserstoffe	HC u.a. organisch chemische Stoffe

Der Verkehr - und auch hier wiederum der Landverkehr per Kraftfahrzeug teilweise, wenn auch zu 2/3 bis 4/5, also größtenteils - ist Hauptverursacher der Luftschadstoffe Kohlenmonoxid CO, Stickoxide NO_x (dies ist die Sam-

* Vortrag, gehalten in der Klasse Naturwissenschaften der Leibniz-Sozietät am 19. Mai 1994

melsummenformel für die Stickstoffoxide NO^1 und NO_2 , die im wechselläufigen Gleichgewicht sind mit Sauerstoff, Wasserdampf, Salpetersäure und salpetriger Säure) und Kohlenwasserstoffe. Am Schadstoff Staub ist der Kraftverkehr im Vergleich zu industriellen Prozessen nur minderbeteteiligt; allerdings sind die aus den Auspuffanlagen vor allem von Dieselmotoren austretenden Partikel (PM = engl. particle moisture), „Dieselruß“ 1. offensichtlich im Wortsinn und 2. alles andere als harmlos. Da die Diesel- und Vergaserkraftstoffe in den Erdö Raffinerien bereits weitestgehend entschwefelt werden, ist Schwefeldioxid SO_2 nur geringfügig in den Auspuff-



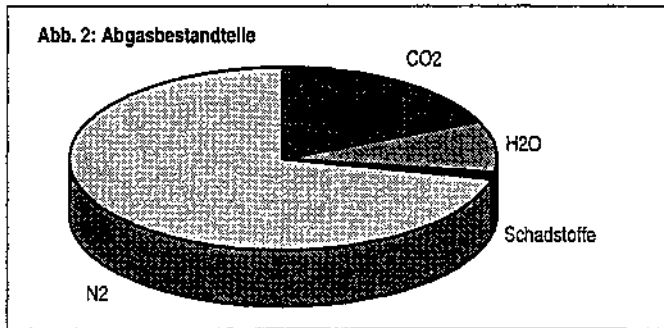
gasen enthalten.

Das Fazit der Abbildung 1 lautet: Kraftverkehr bringt (außer bei Staub) mehr Belastungen als industrielle Prozesse !

Was kommt an ungereinigten Autoabgasen aus dem Auspuffrohr? Die folgende Übersicht Abb.2 zeigt, daß es sich bei den Schadstoffen nur um ca 1% der Gesamtabgasmenge handelt. Ein „nur“ ist indes unangebracht, weil es sich (bei einer derzeit in Deutschland angemeldeten Kraftfahrzeugflotte von 40 Millionen Pkw) den Daten 1992/93 des Umweltberichts des Umweltbundesamts zufolge 1993 immerhin um 806 000 Tonnen Stickoxide im Personenverkehr und 733 000 Tonnen im Straßengüterverkehr, zusammen also um reichlich 1,5 Millionen Tonnen NO_x in Deutschland handelte. Be-

¹ In Spuren allerdings sind NO und sehr wahrscheinlich sogar CO für den Menschen endogene neuronale Wirk- und Botenstoffe mit wichtigen regulierenden Funktionen in und außerhalb des Gehirns. NO wurde 1992 zum „Molekül des Jahres“ gewählt.[1]

also um reichlich 1,5 Millionen Tonnen NO_x in Deutschland handelte. Bemerkenswert daran ist auch, daß tendenziell der Ausstoß des Personenverkehrs seit 1987 durch Einführung und Verbreitung des Katalysatorautos geringer wurde, die NO_x -Emissionen des Lkw-DIESEL-Straßengüter-

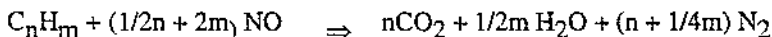


verkehrs im gleichen Zeitraum aber diese Verbesserungen „kompensierte“. Ich komme auf das zugrundeliegende Problem „Kat auch für Diesel?“ zurück.

Bleiben wir bei den ungereinigten Autoabgasen: Die Hauptverbrennungsprodukte des Kraftstoffes - es handelt sich um Kohlenwasserstoffe, die letztlich unmittelbar oder mittelbar in lange zurückliegende Erdgeschichtsperioden und über vergleichsweise lange Zeiträume hinweg gespeicherte Sonnenenergie verkörpern - sind Kohlendioxid und Wasser(dampf). Und wäre der Luftstickstoff auch chemisch gänzlich unbeteiligt (er ist es nicht, sonst gäbe es kein NO_x - Problem), so würde gemäß seinem Anteil von rund 80% in der Luft sein Anteil an den Auspuffgasen sogar noch geringfügig höher sein. Sehen wir also einmal vom zusätzlichen Treibhauseffekt durch das Verbrennungs- CO_2 ab, so sind Stickstoff und Wasser unkritisch, CO_2 problematisch aber unvermeidlich, solange Verbrennungskraftmaschinen mit Kohlenwasserstoffen betrieben werden, die Millionen Tonnen Schadstoffe aber weitgehend, nämlich zu 90 - 98% vermeidbar. Darum geht es bei der katalytischen Reinigung von Autoabgasen, also beim „KAT“.

Die Chemie der heterogen katalysierten Nachverbrennung bzw. selektiven Reduktion von Autoabgasen:

Ziel ist die rasche Umwandlung der Schadstoffe CO, HC und NO_x, nämlich während der kurzen Passage der Abgase durch die Auspuffanlage, in CO₂, H₂O und N₂

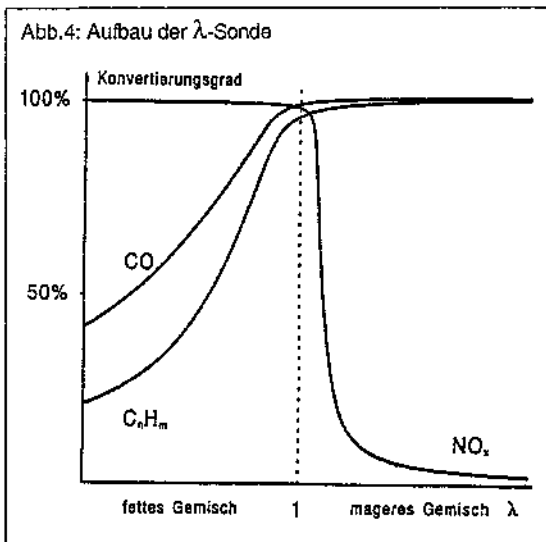
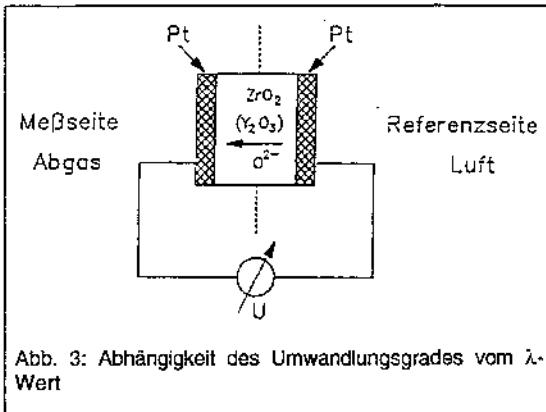


Die Anforderungen an den Katalysator sind enorm. Die einem Volumen von ca. 1 - 2 m³ Kraftstoff-Luftgemisch entsprechende Menge Abgas wird über den im porösen Festbett enthaltenen Katalysator geleitet und verweilt dort nur etwa 0,03 sec. In dieser Zeit müssen die simultanen Konvertierungsreaktionen zu über 90% abgelaufen sein. Die Mindestarbeitstemperatur am Katalysator ist 300° C. (Deshalb übrigens sollen Kraftfahrzeuge mit Kat nicht angeschoben oder angeschleppt werden, da vor dem Anspringen eine zu große Menge Kraftstoff, d.h. HC den Katalysator kalt passiert und ihn versotet.)

Die Sache wird zusätzlich kompliziert, weil die gekoppelten Reaktionen gegensinnig sind: Kohlenmonoxid und Restkohlenwasserstoffe sollen oxidiert werden zu Kohlendioxid und Wasser, dazu braucht man Luftsauerstoff. Andererseits soll genausoviel Kohlenmonoxid bzw. HC übrigbleiben, um die Stickoxide zu Stickstoff zu reduzieren. Sauerstoffüberschuß muß also vermieden werden, Sauerstoffunterschuß aber auch. [Der Kraftfahrer kennt das zu magere Gemisch bzw. zu fette Gemisch: Fährt man (auch ohne Kat) zu mager, läuft der Motor zu heiß, fährt man zu fett, so zeigt eine „Fahne“ unverbrannte HC an.] Um also eine hohe Umsatzrate für alle drei Schadstoffe zu realisieren, muß das Kraftstoff /Luftsauerstoff-Verhältnis möglichst genau eingehalten werden. Es wird charakterisiert durch die sog. Luftzahl (Lambda) beim „geregelten“ oder, sprachlich irreführend, „Dreiwegekatalysator“.

$$\lambda = \frac{\text{zugeführte Luftsauerstoffmenge}}{\text{stöchiometrisch notwendige Luftsauerstoffmenge}}$$

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit des Umwandlungsgrades vom Lambda-Wert.



Man sieht, wie schmal der Bereich, das sog. Lambda-Fenster, für eine optimale Konvertierung aller 3 Schadstoffe ist. Die Lambdazahl muß also in einem möglichst engen Bereich um den Wert 1 gehalten werden. Der linke Fensterrand liegt etwa bei 0,97 im fetten Bereich und der rechte bei höchstens 1,02 im mageren für einen guten Dreiwegekatalysator. Ein Ziel der Katalysatorforschung ist übrigens die Verbreiterung des Lambda-Fensters, der wiederum durch Stöchiometrie und Thermodynamik natürliche Grenzen gesetzt sind.

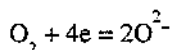
Gesteuert und geregelt wird der Prozeß über eine Sonde, die mittels elektrochemischer Feststoffzelle den Sauerstoffgehalt im Motorabgas vor dem Katalysator elektrisch mißt und über einen Regelkreis die Benzinzufuhr so regelt, daß ein λ -Wert von 1 erhalten wird

Die Lambdasonde

Ihren schematischen Aufbau zeigt Abb. 4

Herzstück ist eine ternäre nichtstöchiometrische Oxidkeramik mit sog. Oxidionenleerstellen und Defektelektronen. Diese Funktionskeramik hat etwa die Zusammensetzung $Zr_{0,85} Ca_{0,15} O_{1,85}$. (Zirkoniumoxid kann

durch Yttriumoxid ersetzt sein) und wirkt als Festkörperelektrolyt zwischen 2 Platin-elektroden, deren eine in das Abgas reicht (Meßseite), während die andere von umgebender Außenluft umspült wird (Referenzseite). Potentialbestimmend ist die Differenz der Partialdrücke des Sauerstoffs gemäß der Gleichgewichtsreaktion



Die Spannung zwischen beiden Elektroden ergibt sich aus der Nernstschen Gleichung. Bei fettem Motorbetrieb liegt sie bei etwa 0,8 V, bei magerem bei etwa 0,2 V. Für die notwendige rasche Konvertierung der Schadstoffe am Katalysator (Verweilzeit 0,03 sec,s.o.) ist eine relativ hohe Reaktionstemperatur erforderlich. Sie muß für hohe Umwandlungsraten mindestens die sog. Anspringtemperatur (300 - 400° C) erreiche. Dies ist bei normalem Betriebszustand des Motors unproblematisch, wohl aber in der Kaltphase nach dem Anlassen, weshalb fortgeschrittene Hersteller Katheizende Motoren anbieten, die unmittelbar nach dem Anspringen mit vergleichsweise heißem Abgas schnell viel Wärme zum Katalysator transportieren. Andererseits kommt es bei unsachgemäßem Betrieb durch Überhitzung etwa 800 °C zur Zerstörung des Katalysators.

Der geregelte Dreiwege-Katalysator ist Stand der Technik für die Abgasreinigung von OTTO-Motoren. Vor Einführung der Abgasreinigung wurden die Verbrennungsmotoren relativ fett eingestellt und betrieben, weil in diesem Bereich (0,9) die Leistungsparameter günstig lagen. Die ersten Katalysatoren waren reine Oxidationskatalysatoren, und sie bedurften für die Nachverbrennung von HC und CO der zusätzlichen Lufteinpumpung in die Auspuffleitung vor dem Katalysator. Stickoxide wurden so nicht beseitigt, im Gegenteil. Noch später wurden deshalb Doppelbettkatalysatoren, d.h. nacheinander angeordnet 2 Katalysatoren verwendet: Bei 1 werden in einem Reduktionskatalysator zunächst die Stickoxide zu Stickstoff reduziert. Dann erfolgt die Lufteinspeisung in die Auspuffleitung, und der Oxidationskatalysator (s.o.) wandelt in einem zweiten Katalysatorbett HC und CO um. Unge-regelte Katalysatoren wandeln nur ca. 50% der Abgasschadstoffe um. Der geregelte Dreiwegekat schafft 90 - 98%.

Der eigentliche Katalysator

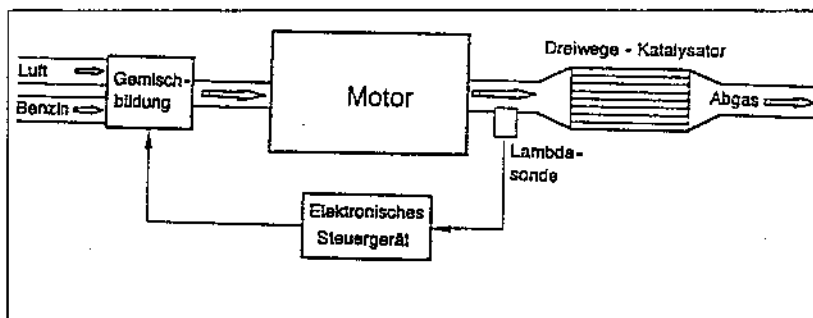


Abb. 5: Funktionsprinzip des geregelten Dreiwege-Katalysators

Wir kommen zum eigentlichen Katalysator. Der eigentliche Katalysator befindet sich auf einem porösen, wabenförmig von sehr vielen parallelen Strömungskanälen (ca 1mm) durchzogenen monolithischen Keramikkörper und dieser wiederum, meist drahtgewebeumgeben, in einem Edelstahlblechgehäuse, das anstelle des ersten Auspufftopfes in die Abgasleitung gebaut ist (Abb. 5).

Chemisch handelt es sich um eine Domäne der Oxidkeramik und Festkörperchemie: Der monolithische Träger ist eine Konstruktionskeramik, nämlich Cordierit, ein temperaturfestes Magnesiumalumosilikat mit kleinem thermischen Ausdehnungskoeffizient. Cordierit hat die Zusammensetzung $Mg[(AlO_2)_2(SiO_2)_2]$. Er ist bedeckt mit $\gamma-Al_2O_3$, einem Aluminiumoxid mit defekter Spinellstruktur, das als sog. wash coat aufgebracht wird. Und darauf befindet sich eine Edelmetallbeschichtung aus Platin, Rhodium und Palladium. Rhodium ist ganz wichtig (und auch deshalb das teuerste Platinmetall: Platin ist etwas teurer, Rhodium fast doppelt so teuer wie Gold; es ist wirksamer Katalysator bei vielen chemischen auch homogenkatalysierten Prozessen so der Oxosynthese und dem Monsanto-Essigsäure-Verfahren): Rhodium vermag an seiner Oberfläche Sauerstoff gleichsam zu speichern und verbreitert vermöge dieser Pufferwirkung das Lambda-Fenster!

Wie alle heterogenen Katalysatoren hält auch der Autoabgaskat nicht ewig. Es gibt einen gewissen Abbrand, und es kommt nach und nach zur katalytischen Desaktivierung durch chemische Vergiftung durch in Spuren im Kraftstoff doch enthaltene Schwermetalle und z.B. Phosphorverbindungen. Einerseits sucht man deshalb nach neuen Katalysatorphasen, die immun

sind gegen solche Vergiftungen. Aussichtsreich erscheint ein Oxidsystem aus TiO_2 , V_2O_5 und MoO_3 .

Andererseits trägt auch die vorgeschriebene Abgasuntersuchung (in Deutschland seit 1.12.1993) dazu bei, daß vermehrt Altkats anfallen, die wiederum entsorgt werden müssen.

Auf Deutschlands Straßen stehen und fahren mittlerweile rund 40 Millionen Pkw (Gesamtbestand angemeldete Pkw per 1.7.1994: 39 765402). Noch haben nicht alle davon Kats, z.B. die Zweitakter. Bei einer Austauschquote von jährlich 5% könnten allein in Deutschland etwa 350 000 Altkats in ein Recycling gehen. In Europa wird 1995 mit einer, in 2000 mit acht Millionen Stück gerechnet. Die Aufarbeitung von 350 000 Stück entsprechend ca 250 t liefert zurückgewonnenes Platin, Rhodium und Palladium im Wert von 10 Millionen DM. Dennoch ist die Entsorgung nicht kostenneutral. Letztlich muß wie stets der Endverbraucher zahlen; aber für ein vernünftiges Konzept und für Arbeitsplätze und für eine etwas bessere oder gegenwärtig für eine nicht ganz so schlechte Umwelt: „Umwelt macht Arbeit“.

Ein Wort zum *Diesel*: Der Dieselmotor arbeitet mit Luftüberschuß, d.h. mit $\gamma < 1$. Konsequenterweise können deshalb aus prinzipiellen Gründen Stickoxide unter dieser Bedingung im Dieselabgas nicht reduziert werden. Trotz Luftüberschuß kann bei nichtoptimierten Dieselmotoren Dieselfuß entstehen, weil es wegen der Temperaturerniedrigung im Brennraum während der Expansion in partiellen Zonen zur Verschleppung bzw. Aussetzung der Verbrennung kommt. Der Diesel bleibt also hinsichtlich der Umweltbelastung problematisch, zumal die Kohlenstoffpartikel auf ihrer Oberfläche von höheren Kohlenwasserstoffen bedeckt sind, die in den Luftwegen unangenehm werden können. An verträglichen Kompromissen wird gearbeitet. Der bei Dieselmotoren eingesetzte Katalysator ist ein reiner Oxidationskatalysator, der Kohlenwasserstoffe zu Wasser und Kohlendioxid und Kohlemonoxid zu Kohlendioxid aufoxidiert. Die Stickoxidreduktion vermag er mangels reduzierender Reaktanten nicht zu begünstigen. Durch teilweise Abgasrückführung im Teillastbereich kann dennoch die Stickoxid-Emission verringert werden (Reaktion mit den HC auf den Partikeln, Seitenerdperovskite als Katalysatoren), allerdings nicht im Vollastbereich.

Im Turbodiesel ist diese Abgasrückführung im geschlossenen Regelkreis mikroprozessorgesteuert. (Parameter: Motortemperatur, Drehzahl, Last). Aber es bleibt dabei:

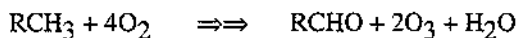
Partikel und Stickoxide müssen beim Diesel, insbesondere bei den „Brummis“ leider in Kauf genommen werden. Was der Kat bei den PKWn in Deutschland 1993 an Stickoxiden minderte, wurde leider durch die LKW wieder überkompensiert (s.o.).

Kohlenwasserstoffe und Stickoxide sind Ozonvorläufer:

Bodennahes Ozon, das dreiatomige Allotrop der Elementarsubstanz Sauerstoff, ist ein ziemlich aggressives Reizgas und zerstört oxidativ organische Substanz und lebendes Gewebe. In 15 - 50 km Höhe wiederum ist es lebenswichtig als Schutzschild gegenüber harter ultravioletter Strahlung, die es absorbiert, und die deshalb gar nicht erst auf die Erdoberfläche trifft. Das Ozonloch darf also nicht größer werden. Der Erhaltung dieser stationären Ozonschicht dienen Maßnahmen zum Ausstieg aus den Fluorchlorkohlenwasserstoffen als Treibgas oder Kühlmittel in der Kältetechnik.

In bodennahen Schichten begünstigen in sehr komplexen Reaktionen Kohlenwasserstoffe und Stickoxide die photochemische Umwandlung von molekularem Sauerstoff in hier schädliches Ozon. Es müssen also zusammen treffend Sonnenlicht, Sauerstoff und eben die genannten Ozonvorläufer. Besonders bei Hochdruckwetterlagen im Sommer (hohe mittlere Sonnenscheindauer) kommt es in Verkehrsballungsgebieten in Großstädten zum gefürchteten Sommersmog in der Atmosphäre und in dessen unmittelbarer Folge zu gesundheitsgefährdenden Ozonkonzentrationen:

NO wirkt als Homogenkatalysator für die photochemische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Oxidationsprodukte (Aldehyde, Peroxide und deren Folgeprodukte) und Ozon, z.B. nach den folgenden Bruttoreaktionsgleichungen (in Wirklichkeit handelt es sich um mehrere Gruppen von radikalischen Reaktionen und Zyklen)



Bei Sommersmog soll deshalb (Umweltministerkonferenz Dezember 1994 in Chemnitz) ab 1995 Fahrverbot für „Benziner“ ohne geregelten Katalysator und nicht-schadstoffarme Diesel-Pkw gelten. Das erscheint vernünftig. Die Diesel-Lkw, die stark an der Ozonbildung beteiligt sind, befinden sich statistisch mehr auf Fernstraßen außerhalb geschlossener Ortschaften.

In der Volksrepublik China kommen bislang nur 1,2 Autos auf 1000 Menschen; es handelt sich aber um weit über 1000 x 1000 x 1000 Menschen, und der ehrgeizige Plan des Reiches der Mitte, ein eigenständiges chinesi-

sches Volks-Familien-Auto für mehrere hundert Millionen mit Hilfe gestandener Automobilhersteller zu produzieren, mobilisiert gegenwärtig die Branche weltweit. Hochgerechnet auf den deutschen Sättigungsgrad von aktuell 510 Autos auf 1000 Einwohner sind das 600 Millionen Pkw. Sie würden sich als gigantischer Konvoi 67 mal um den Äquator schlingen. Selbst wenn das nur teilweise und mit dem anvisierten Öko-Mobil mit einer 3 vor dem Komma im Verbrauch realisiert würde: Was kommt da zusätzlich auf die Atmosphäre zu?

Der Autor dankt der Volkswagen AG Wolfsburg für freundlichst überlassene Angaben .

[1] E. Culotto, D.R. Koshland jr.; Science 258, 1862 -1865 [1992]