

1 Chemische Verbrennung

1.1 Einleitung

Vor etwa einer halben Million Jahre entdeckten die Vorfahren des heutigen Menschen die Nutzung des Feuers. Seine Nutzbarmachung war ein großer Fortschritt in der menschlichen Entwicklung. Während zunächst das Feuer vor allem zum Schutz vor wilden Tieren, gegen die Kälte oder zur Zubereitung von rohem Fleisch eingesetzt wurde, entwickelten sich über Jahrtausende, Jahrhunderte und Jahrzehnte immer neue Anwendungsmöglichkeiten für den im Feuer ablaufenden grundlegenden chemischen Prozess. Ob im Transportsektor, zur Heizung und Stromerzeugung, in industriellen Prozessen oder in vielen anderen Anwendungsgebieten - der Prozess der chemischen Verbrennung spielt in unserem modernen Zeitalter eine entscheidende Rolle in Wirtschaft und Gesellschaft.

1.2 Erste Definition

Doch was versteht man unter einer chemischen Verbrennung? Im Jahr 1774 definierte der französische Chemiker Antoine Lavoisier eine Verbrennung als eine chemische Reaktion eines Stoffes mit Sauerstoff. Die bei einer solchen Oxidation neu entstehenden Stoffe nannte er Oxide.

Es werden nun zwei verschiedene Arten der Verbrennung unterschieden: Bei einer schnellen Verbrennung kommt es zu einer Feuererscheinung und es wird Wärme freigesetzt. Die Ausgangsstoffe der Verbrennung (Edukte) sind häufig Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Methan oder Benzin. Die bei der schnellen Verbrennung entstehenden Stoffe (Produkte) sind in der Regel Wasser und Kohlenstoffdioxid. Typische Anwendungen sind Heizprozesse, beispielsweise die Stromproduktion in Heizkraftwerken. Eine zweite Art der Verbrennung ist die stille, langsame Oxidation. Sie kann bei Stoffwechselftätigkeiten in Lebewesen oder beim Rosten von Metallen beobachtet werden.

1.3 Voraussetzungen und Verbrennungsgeschwindigkeit

Um eine Verbrennungsreaktion zu starten, müssen grundsätzlich drei Voraussetzungen erfüllt sein. Zum einen muss der brennbare Stoff in ausreichender Menge vorhanden sein. Des Weiteren muss dieser in Kontakt mit einem Oxidationsmittel, in der Regel Sauerstoff, kommen können. Als drittes muss eine genügend hohe Entzündungstemperatur in der Umgebung des Brennstoffs herrschen.

Die Verbrennungsreaktion kann unterschiedlich schnell ablaufen. Ihre Verbrennungsgeschwindigkeit ist davon abhängig, wie schnell das Oxidationsmittel zur Verfügung gestellt werden kann und wie gut der Kontakt zwischen Brennstoff und Oxidationsmittel ist. Eine Verbrennung lässt sich durch Änderung dieser Parameter beschleunigen (z.B. Oberflächenvergrößerung durch Zerstäubung des Brennstoffs) oder verlangsamen (z.B. durch geregelte langsame Zuleitung des Oxidationsmittel). Zusätzlich spielt die Temperatur bei der Verbrennungsgeschwindigkeit eine Rolle. Nach der RGT-Regel (Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel) steigt die Ablaufgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion um etwa das Zwei- bis Vierfache bei einer Temperaturerhöhung um 10 Kelvin.

2 Energetische Betrachtung

2.1 Exotherme Reaktion

Die Verbrennungsreaktion gehört zum Typ der exothermen Reaktionen. Eine exotherme Reaktion ist eine chemische Reaktion, bei der Energie, zum Beispiel in Form von Wärme oder Licht, an die Umgebung abgegeben wird. Bevor jedoch Energie freiwerden kann, muss der Reaktion zunächst ein gewisser Betrag an Aktivierungsenergie zugeführt werden. Dadurch erhöht sich die kinetische Energie der an der Reaktion beteiligten Atome und Moleküle. Übersteigt die Temperatur die Schwelle der Entzündungstemperatur, so reicht die kinetische Energie der Teilchen aus, um bei einem Zusammenstoß miteinander zu reagieren. Bei dieser gemeinsamen Reaktion erreichen die Teilchen einen für sie energetisch günstigeren Zustand und es wird insgesamt mehr Energie frei, als zuvor der Reaktion zugeführt werden musste.

2.2 Reaktionsenthalpie

Die Differenz der inneren Energie der Atome und Moleküle vor der Reaktion und nach der Reaktion wird als Reaktionsenthalpie $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ bezeichnet. Die Reaktionsenthalpie gibt somit den Energieumsatz einer bei konstantem Druck durchgeführten chemischen Reaktion an und hat die Dimension einer Energie.

Nach dem Wärmesatz von Hess ist die Reaktionsenthalpie unabhängig vom Reaktionsweg. Wäre dies nicht der Fall, wäre das grundlegende Prinzip der Energieerhaltung verletzt, da über geschicktes Wählen des Reaktionswegs Energie gewonnen und ein Perpetuum Mobile erster Art realisiert werden könnte.

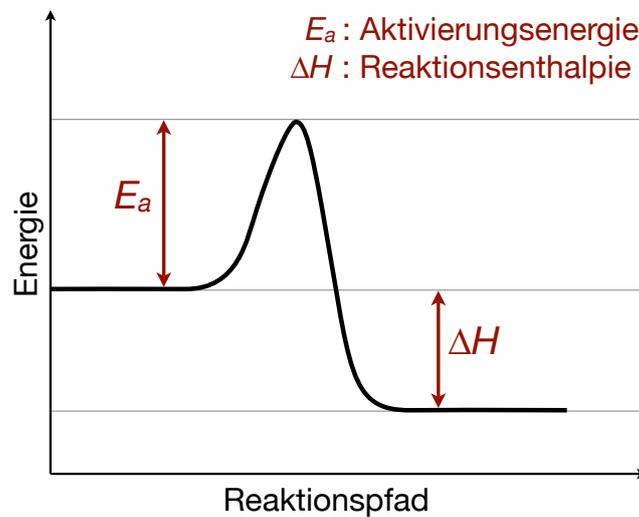


Abbildung 1: Verlauf einer exothermen Reaktion

2.3 Standardbildungsenthalpie

Es wird nun die Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 als die Reaktionsenthalpie definiert, die bei der Bildung von 1 Mol eines Stoffes aus seinen Elementen bei Standardbedingungen (Druck $p = 1013$ mbar, Temperatur $T = 25$ °C) umgesetzt wird. Es gilt also für die Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion:

$$\Delta H_{\text{Reaktion}}^0 = \sum \Delta H_{f,\text{Edukte}}^0 - \sum \Delta H_{f,\text{Produkte}}^0$$

Als Konvention wird festgelegt: Ist der Betrag von $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ negativ, so wird bei der Reaktion Energie frei, bei positivem Vorzeichen muss der Reaktion Energie zugeführt werden. Die Standardbildungsenthalpien werden experimentell bestimmt und können in der Fachliteratur nachgeschlagen werden. Die in der Natur vorkommenden stabilsten Formen der Elemente haben definitionsgemäß die Standardbildungsenthalpie Null. Da Sauerstoff in der Natur nur als zweiatomiges Molekül stabil vorkommt, wird ihm die Standardbildungsenthalpie Null zugeordnet.

2.4 Brennwert und Heizwert

Jeder Brennstoff besitzt einen spezifischen Brenn- und Heizwert. Der Brennwert entspricht genau der Reaktionsenthalpie, also der bei der Verbrennung frei werdenden Wärmemenge. Da bei Verbrennungen aufgrund der freiwerdenden Wärme jedoch häufig gasförmige Stoffe entstehen, ist der Heizwert

definiert als die Reaktionsenthalpie abzüglich der im Abgas (häufig Wasserdampf) verloren gehenden Wärmemenge. Damit ist der Heizwert ein Maß für die nutzbare Wärmemenge und dem Betrag nach kleiner als der Brennwert. Verwechselt werden darf der Heizwert jedoch nicht mit dem Wirkungsgrad, der eine Aussage über die Effizienz der Umsetzung des theoretisch erreichbaren Energieertrags macht.

3 Atomphysikalische Basis

3.1 Redoxreaktion

Zunächst haben wir eine Oxidation als eine Reaktion mit Sauerstoff definiert. Genauer entspricht eine Oxidation einer Reaktion, bei der Elektronen abgegeben werden: $A \longrightarrow A^+ + e^-$

Eine Reduktion ist dann als eine Reaktion definiert, bei der Elektronen aufgenommen werden: $B + e^- \longrightarrow B^-$

Treten beide Reaktionen gemeinsam auf, spricht man von einer Redoxreaktion (Reduktions-Oxidations-Reaktion). Diese ist also eine Reaktion, bei der Elektronen übertragen werden: $A + B \longrightarrow A^+ + B^-$

3.2 Bohr'sches Atommodell

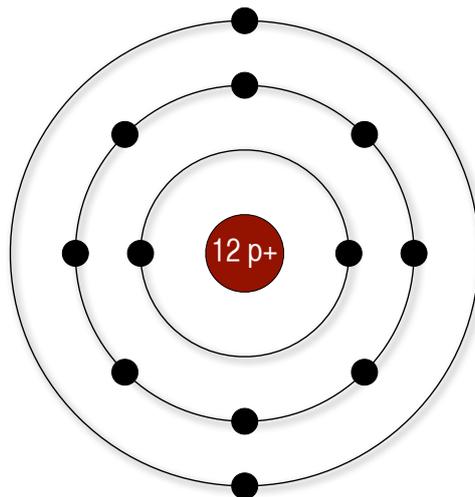


Abbildung 2: Bohr'sches Atommodell von Magnesium

Um die Vorgänge der Redoxreaktion besser verstehen zu können, müssen wir zunächst den Aufbau der Atome genauer betrachten. Nach dem vom dänischen Physiker Niels Bohr im Jahr 1913 entwickelten Bohr'schen Atommodell bewegen sich Elektronen auf diskreten konzentrischen Bahnen um den Atomkern. Die verschiedenen Bahnen werden auch als Schalen mit Buchstaben (K, L, M, N, \dots) bezeichnet und entsprechen unterschiedlichen Energieniveaus. Elektronen auf äußeren Bahnen können leichter aus ihren gebundenen Zuständen gelöst werden und damit das Wechselwirkungsfeld des Atomkerns verlassen. Die äußerste Schale heißt Valenzschale und bestimmt das chemische Verhalten des Atoms. Bei chemischen Reaktionen strebt das Atom die Edelgaskonfiguration an, einen Zustand, in dem die Valenzschale voll besetzt ist. Dabei kann entweder die bisher äußerste Schale durch Abgabe von Elektronen aufgelöst oder durch Aufnahme von Elektronen ergänzt werden. In der Edelgaskonfiguration erreicht das Atom seinen energetisch günstigsten Zustand, da eine ideale symmetrische Verteilung der Elektronen möglich ist. Die Elektronen ordnen sich in Zweierpaaren in einer Tetraederform um den Atomkern.

Bei einer Redoxreaktion reagieren Stoffe also so miteinander, dass ihre Atome die Edelgaskonfiguration und so einen energetisch günstigeren Zustand erreichen. Dies geschieht durch Aufnahme (\rightarrow Reduktion) oder Abgabe (\rightarrow Oxidation) von Elektronen. Es können sowohl Ionenbindungen als auch kovalente Bindungen entstehen.

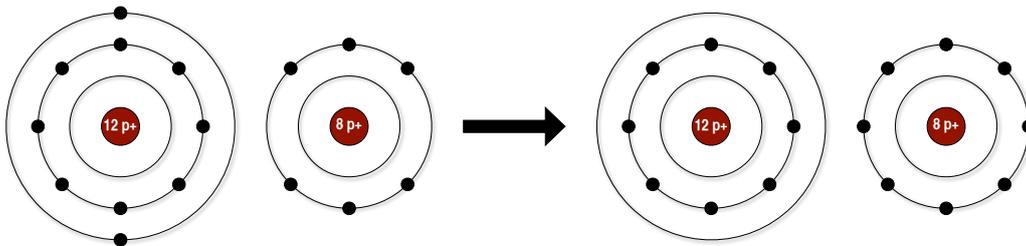


Abbildung 3: Redoxreaktion von Magnesium mit Sauerstoff. Für eine bessere Übersicht wurden die Elektronen der innersten Schale weggelassen. Reaktionsgleichung: $Mg + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Mg^{2+} + O^{2-} \longrightarrow MgO$

4 Technische Verbrennungsprozesse

4.1 Brennstoffzelle

Ein Anwendungsgebiet von Redoxreaktionen ist die Elektrochemie, die sich mit den Zusammenhängen zwischen elektrischen und chemischen Vorgängen befasst. Werden bei einer Redoxreaktion Oxidation und Reduktion räumlich getrennt, so entsteht eine elektrochemische Zelle, nach dem italienischen Arzt Luigi Galvani auch galvanische Zelle genannt. In einer solchen Brennstoffzelle wird nun die chemische Reaktionsenergie eines Brennstoffs und eines Oxidationsmittels in elektrische Energie umgewandelt. Vorteil hierbei ist eine direkte Umwandlung der Energie ohne Umweg über Wärme und mechanische Arbeit, womit ein weitaus besserer Wirkungsgrad als bei Wärmekraftmaschinen erzielt werden kann. Während Wärmekraftmaschinen durch den Carnot'schen Wirkungsgrad beschränkt sind, beträgt der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle theoretisch bis zu 100 Prozent.

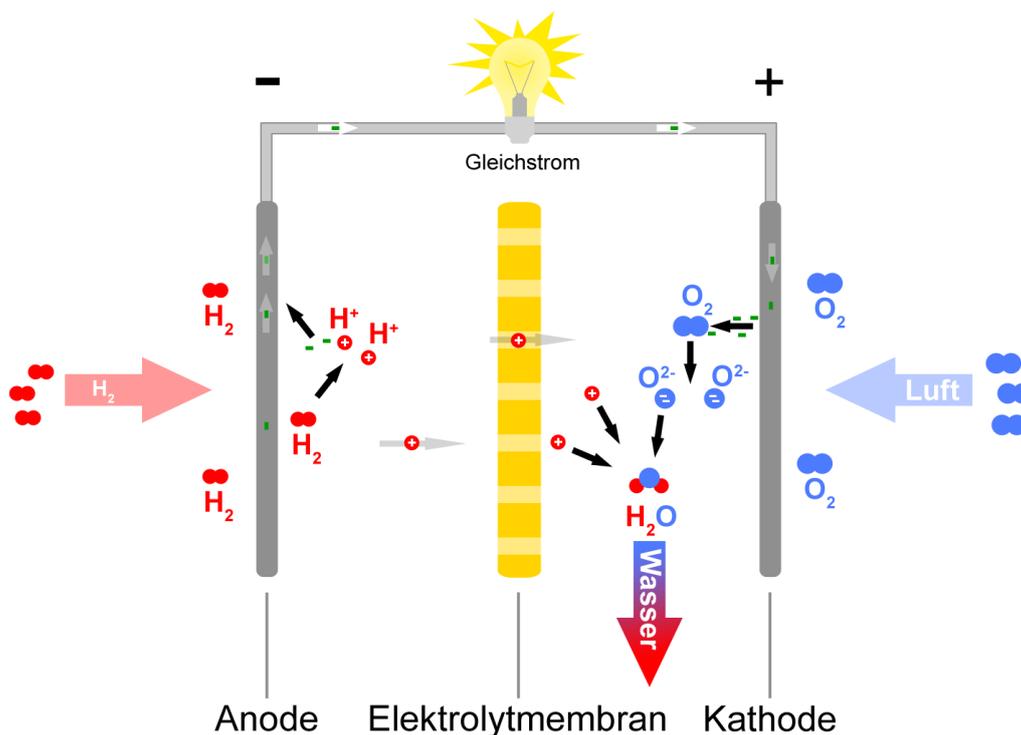


Abbildung 4: Funktionsprinzip einer Polymeren Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle besteht aus zwei Elektroden, die von einer Polymermembran oder einem Elektrolyt voneinander getrennt werden. Als Katalyt

werden Säuren oder Laugen verwendet. Die Elektroden sind meist aus Metall und mit einem Katalysator (z.B. Platin oder Palladium) beschichtet.

An der Anode wird einströmender Wasserstoff katalytisch in H^+ -Ionen und freie Elektronen aufgespalten. Die erzeugten Protonen können durch die für sie durchlässige Elektrolytmembran zur Kathode wandern. Die freien Elektronen fließen über einen äußeren Stromkreis ebenfalls zur Kathode, wodurch ein elektrischer Verbraucher betrieben werden kann. An der Kathode wird zunächst der einströmende Sauerstoff mit den ankommenden freien Elektronen zu O^{2-} -Ionen reduziert. Danach reagieren die Sauerstoffionen mit den durch die Membran gewanderten Protonen und es entsteht Wasser als endgültiges Reaktionsprodukt.

4.2 Übersicht über verschiedene Brennstoffe

- Wasserstoff ist das erste Element im Periodensystem. Es ist das am häufigsten im Universum vorkommende Element. Auf der Erde kommt Wasserstoff fast ausschließlich in Verbindungen, vor allem in Wasser, vor. Verwendung findet er als Energieträger, zum Beispiel beim Schweißen, als Raketentreibstoff oder als Kraftstoff für Verbrennungsmotoren und Brennstoffzellen.
- Ein weiteres brennbares Gas ist Methan. Methan ist der einfachste Kohlenwasserstoff und gehört zu den Alkanen. Als Hauptbestandteil von Erdgas und Biogas entsteht es durch bakterielle Zersetzung organischer Stoffe. Methan ist ein bedeutendes Treibhausgas, da seine Wirkung in der Atmosphäre 25-mal größer ist als die von Kohlenstoffdioxid. Häufig wird es als Heizgas oder zur Herstellung anderer organischer Verbindungen verwendet. In der Natur kommt es in Erdgaslagerstätten und am Meeresboden in Methanhydratablagerungen vor.
- Bekannt durch die Nutzung als Kraftstoff in Motoren ist Benzin. Benzin ist ein komplexes Gemisch aus über 100 Bestandteilen. Hauptbestandteile sind Alkane, Alkene und Cycloalkane sowie aromatische Kohlenwasserstoffe. Hergestellt wird Benzin aus veredelten Komponenten der Erdölraffination durch Destillation und Cracken.
- Wichtiger Brennstoff bei der Energiegewinnung in Kraftwerken ist Kohle, ein bräunlich-schwarzes Sedimentgestein mit einem Kohlenstoffanteil von über 50 Prozent. Kohle entsteht aus pflanzlichen Überresten, die in Mooren oder Sümpfen unter Luftabschluss über Jahrtausende hohem Druck und hoher Temperatur ausgesetzt sind.

4.3 Schadstoffe

Bei einer idealen Verbrennungsreaktion eines Kohlenwasserstoffs würden ausschließlich die Verbrennungsprodukte Kohlenstoffdioxid und Wasser entstehen. Jedoch sind technische Verbrennungsprozesse häufig wesentlich komplexer und es kommt zu unerwünschten Nebenprodukten. Bei ungenügender Sauerstoffzufuhr sind nicht vollständig oxidierte Produkte wie zum Beispiel Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoff im Abgas enthalten. Verunreinigungen im Brennstoff, beispielsweise Schwefel oder Metalle, führen zu weiteren unerwünschten Verbrennungsprodukten. Zusätzlich kommt es bei hohen Verbrennungstemperaturen zu Reaktionen der anderen in Luft enthaltenen Gase, wodurch zum Beispiel Stickstoffoxide entstehen. Die bei Verbrennungen entstehenden Nebenprodukte sind oft umwelt- und gesundheitsschädlich und senken die Nutzenergie der chemischen Reaktion.

Vor dem Hintergrund einer begrenzten Verfügbarkeit fossiler Energieträger, des Klimawandels und einer fortschreitenden Umweltzerstörung ist es deshalb unumgänglich, technische Verbrennungsprozesse weiter zu optimieren. Vorrangiges Ziel ist eine Senkung des Verbrauchs des Brennstoffs durch Steigerung des Wirkungsgrads. Zugleich sollte die Bildung und Emission von Schadstoffen und Treibhausgasen wie Kohlenstoffdioxid vermieden werden, um damit die Belastung der Umwelt möglichst gering zu halten. Zuletzt sind weitere Anforderungen wie Sicherheit, Zuverlässigkeit, geringe Kosten und eine einfache Nutzung wichtig.