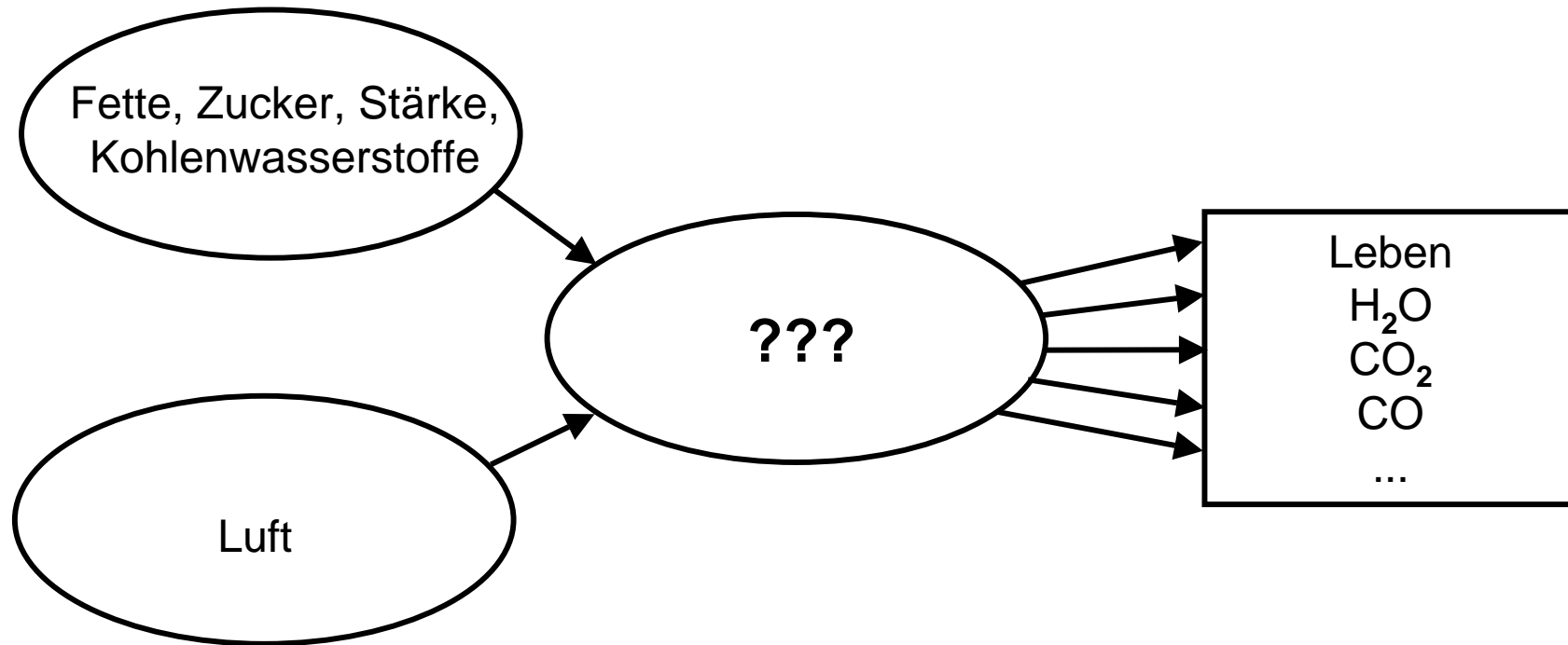


Umwelt und Verkehr

B 4. Klassische Abgasemissionen: CO, HC, NOx

Prof. Dr.-Ing. Udo Becker, 25.05.2011

Was ist das ???



Atmosphäre des Planeten Erde

Ungefähre Zusammensetzung der Atmosphäre

Stickstoff	ca. 77,1 %
Sauerstoff	ca. 20,8 %
Wasser (als Dampf)	ca. 1,1 % (schwankt)
Argon	ca. 0,9 %
Kohlendioxid	0,03 bis 0,05 % (260 .. 380 .. 520 ppm, parts per million)
Sonstiges (He, Edelgase)	ca. 0,07 %

Überall die selben Ausgangsstoffe für Verbrennungen, Motoren, Turbinen

... es kommt nur noch Kraftstoff dazu:



Emission – Transmission – Immission

Emission: Schadstoffausstoß, Ursache

Transmission: Schadstoffverteilungsprozess

Immission: Schadstoff in der Luft, Wirkung



Quelle: Ott, W.; Seiler, B.; Kälin, R.: Externe Kosten im Verkehr: Regionale Verteilungswirkungen, Berichte des NFP 41 „Verkehr und Umwelt“, Projekt D4, Bern 1999, siehe www.nfp41.ch



Stoffwerte von Kraftstoffen (gemittelte Werte für die Klausur)

Kraftstoffe	Hauptbestandteile	Dichte	Spezif. Heizwert
flüssig	(Gew.%)	(kg/l)	(MJ/kg)
E10 Benzin	83 C, 14 H	0,754	39,5
Otto Super	86 C, 14 H	0,75	41,0
Diesel	86 C, 14 H	0,835	43,0
Flugbenzin	85 C, 15 H	0,72	43,5
Kerosin	87 C, 13 H	0,80	43,0
Schiffsschweröle	83 C, 11 H	0,98	40,0
LPG Flüssiggas	83 C, 17 H	0,54	46,1
	(Propan, Butan)		
gasförmig	(Gew.%)	(kg/m ³)	(MJ/kg)
Erdgas	75 C, 25 H	0,80	47
Wasserstoff	100 H	0,09	120

volumetrischer Heizwert = Dichte * gravimetrischer Heizwert

Flüssigkeiten

J/l

kg/l

J/kg

Gase

J/m³

kg/m³

J/kg

DIE FORMEL für CO₂- und H₂O-Emissionen

CO₂-Emissionen bei vollständiger Oxidation:

$$\text{CO}_2 \text{ [kg]} = \text{Kraftstoff [l]} * \text{Dichte [kg/l]} * \text{C-Anteil [Gew.\-%]} * \frac{\text{Molmasse CO}_2}{\text{Atommasse C}}$$

H₂O-Emissionen bei vollständiger Oxidation:

$$\text{H}_2\text{O [kg]} = \text{Kraftstoff [l]} * \text{Dichte [kg/l]} * \text{H-Anteil [Gew.\-%]} * \frac{\text{Molmasse H}_2\text{O}}{\text{Molmasse H}_2}$$

Relative Atommassen: H 1,00 C 12,00 O 15,99 (16)

Molmassen: H₂O 18 CO₂ 44 CO 28

Tipp: hier andere Inhaltstoffe vernachlässigen (H-Anteil + C-Anteil) = 1



Emissionsarten

1.) **Direkte Emissionen:**

bei der Verbrennung des Kraftstoffes in den Motoren
abhängig von Technik, Fahrzeug, Verhalten, Witterung, Last

2.) **Indirekte Emissionen:**

- Förderung Erdöl
- Transport bis Grenze
- Transport zur Raffinerie
- Raffinerie-Emissionen
- Verdunstungen Lager, Zwischenlager, Transport ...
- Betankungen
- Fahrzeugproduktion, Wegebau, Fahrzeugentsorgung ...

3.) Kohlenstoff im Kraftstoff wird immer zu **CO₂**: vollständige Oxidation

4.) Wasserstoff im Kraftstoff wird immer zu **H₂O**: vollständige Oxidation



Kohlenmonoxid (CO)-Emissionen

CO-Emissionen entstehen bei nicht vollständiger Oxidation

v. a. durch unvollständige Verbrennung mit fettem Gemisch

Luftzahl λ = tatsächliche Luftmenge / stöchiometrisch nötige Luftmenge

fett: λ ist kleiner als 1,0 viel Kraftstoff, wenig Luft

mager: λ ist größer als 1,0 wenig Kraftstoff, viel Luft

wo: im Motor bei Kaltstart, Fahrt, Zweitakt

Wirkung: blockt Blutsauerstoff-Austausch,
Kopfschmerz, Bewusstlosigkeit, Tod

früher: z. T. besorgniserregend, im Normalfall 2 Tage Brummschädel

Lösung: 4-Takt-Motor, Magermotor, Katalysator

heute: praktisch keine Gesundheitsgefahr mehr



Kohlenwasserstoff (HC)-Emissionen

HC-Emissionen (VOC, OGD, ...): Sammelbezeichnung für Kohlenwasserstoffe (sehr, sehr viele verschiedene Stoffe)

Wirkungen: z. T. harmlos, z. T. extrem krebserregend (Benzol), oxidierend, krebserregend, Asthma, Leukämie, Sommersmog

a) durch Verdampfung, Verdunstung, Verschütten, Tropfen

wo: Bohrloch, Raffinerie, Zug, Lager, Tanklastwagen, Tanken, Auto ...
wie viel: früher: 5 – 10 g/kg Benzin, z. T. 120 g/Tag bei geparkten Autos im Sommer

Lösung: Aktivkohlefilter, Gaspenderverfahren, spezielle Tankdeckel

b) durch unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen

wo: Motor beim Kaltstart, bei der Fahrt, beim Abstellen, Leckagen ...
Wie viel: durch zu fette Einstellung des Motors und zu geringe Luftzufuhr, λ zu klein, früher: 3 Millionen t/a, heute: ca. 1,5 Millionen t/a

Lösung: 4-Takt-Motor, Magermotor, Katalysator

Stickoxid (NO_x)-Emissionen

NO_x-Emissionen entstehen durch heiße Verbrennung, Oxidation des Luftstickstoffs (i. d. R. zu NO, sofort zu NO₂, allgemein: NO_x)

Während CO und HC durch Magermotoren, Dieselmotoren, effiziente Motoren (= heiße Motoren) reduziert wird, steigen die NO_x-Emissionen damit deutlich.

wo: im Motor bei Kaltstart, vor allem bei heißer Fahrt

wie viel: Unklar, da beide Stoffe aus der Atmosphäre stammen, prozessabhängig

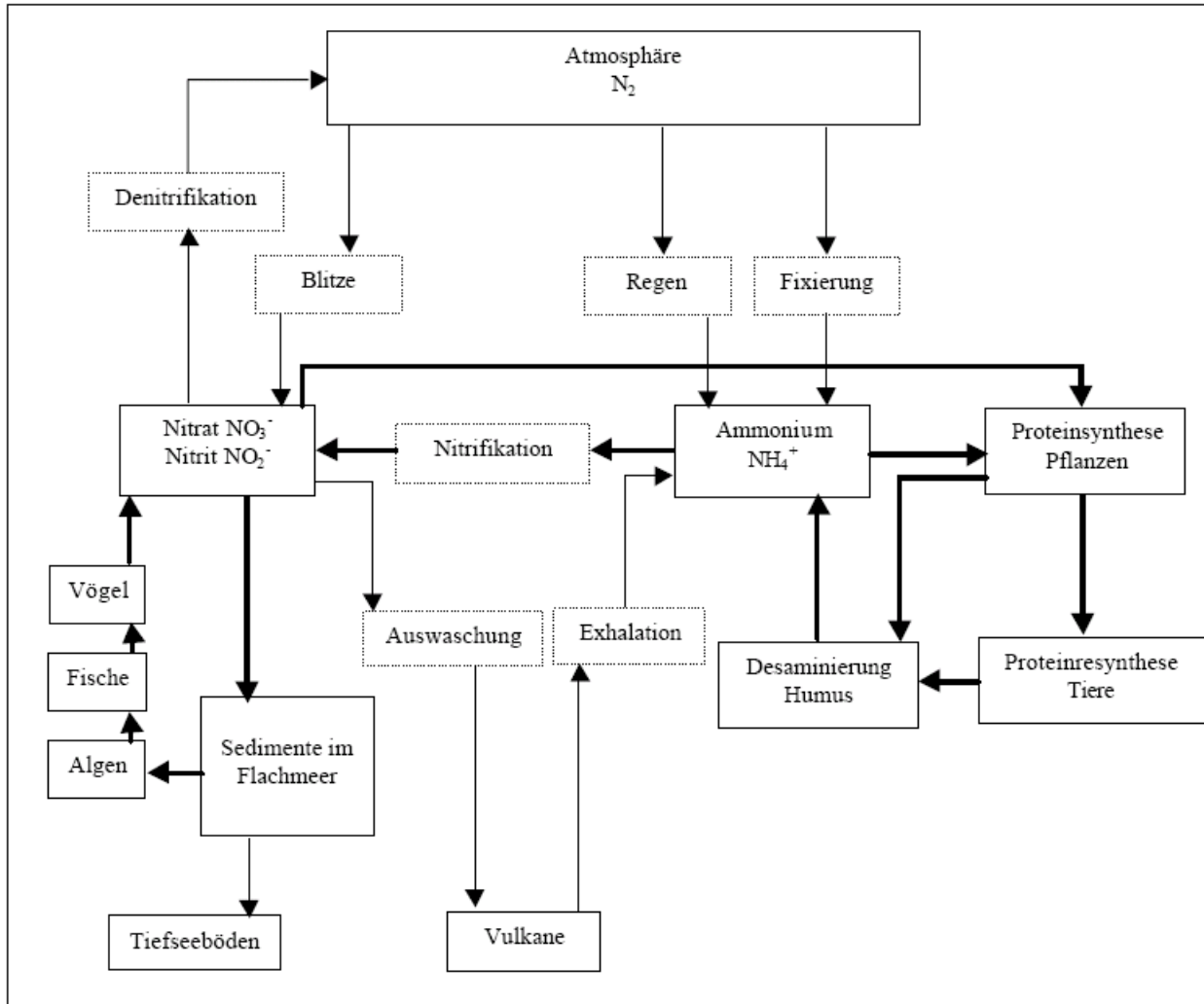
Wirkung: Reizgas (aber erst bei hoher Dosis), saure Niederschläge, versauernd, N-Kreislauf, düngend, eutrophierend, z. T. krebserregend (Nitrat/Nitrit) ...

Lösung: Katalysator, im Luftverkehr vollkommen ungelöst

Längerfristiges, mindestens kontinentales Problem, Trend zum globalen Problem. (Erinnern Sie sich noch an den Stickstoff-Kreislauf?)



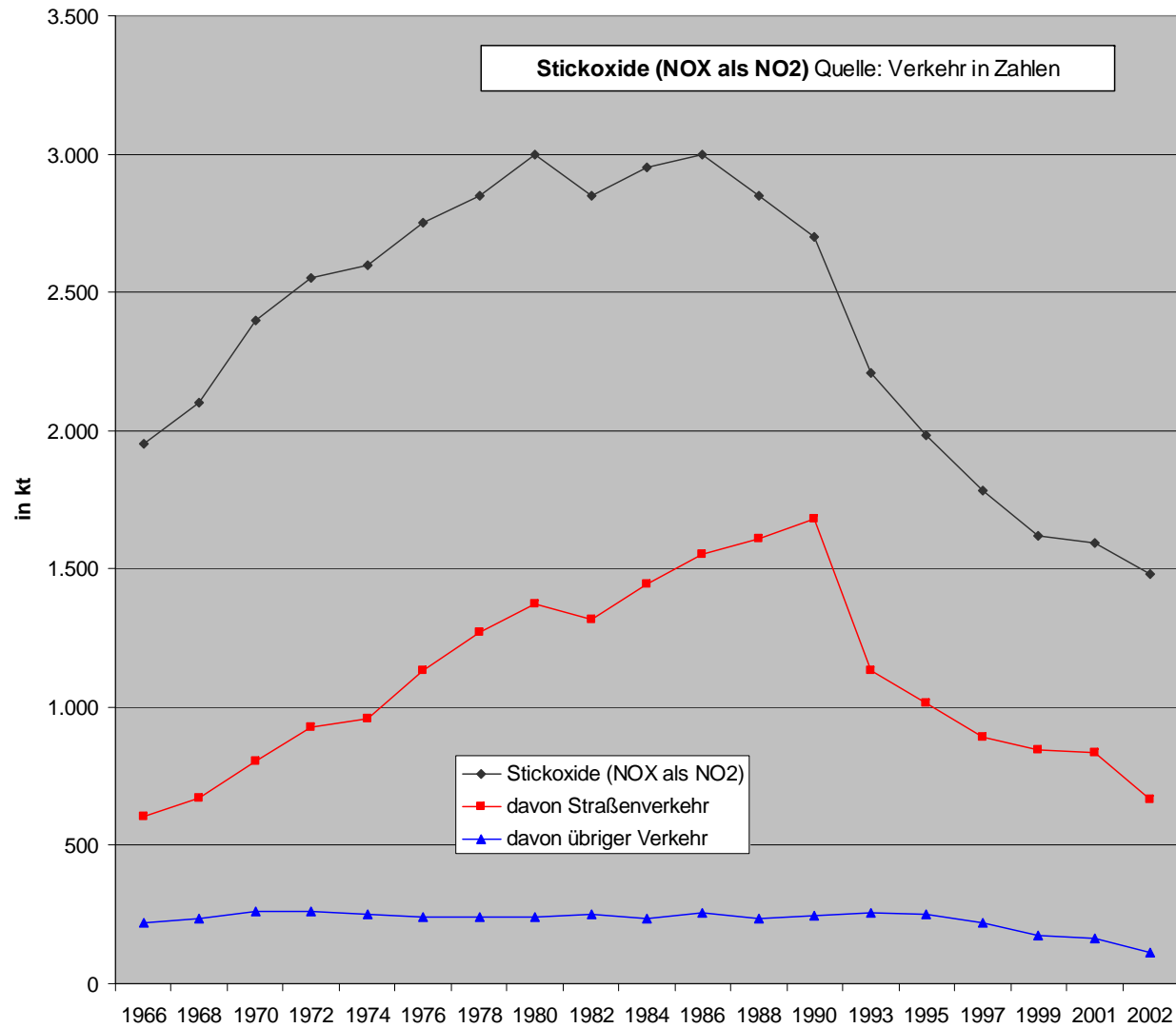
Der natürliche Stickstoffkreislauf (nach Müller)



Quelle: Müller, H.J.: Ökologie. Gustav Fischer Verlag Jena, 1991



NO_x als NO₂-Emissionen



Aber Achtung:
EURO-3 Diesel,
EURO-4 Diesel:
wieder stark
erhöhter NO₂-Anteil

Grenzwerte, Alarmwerte für NO₂ in µg/m³

Quelle: http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/download/luft/Grenz-_und_Zielwerte.pdf

NO ₂ [µg/m ³]	1-h-Wert	24-h-Wert	Jahresmittel	Berechnungsvorschrift	Zeitbezug	Schutzziel	Wert
EU-Richtlinie 2008/50 und 22. BImSchV	400			gleitender Stundenmittelwert	drei aufeinander folgende Stunden	menschliche Gesundheit	A
	200 (18-mal)*			Stundenmittelwert	volle Stunde	menschliche Gesundheit	G ab 2010
			40	berechnet aus Stundenmittelwerten	01.01.-31.12.	menschliche Gesundheit	G ab 2010

* maximal zulässige Überschreitungshäufigkeit im Jahr

G = Grenzwert;

S = Schwellenwert;

A = Alarmwert;

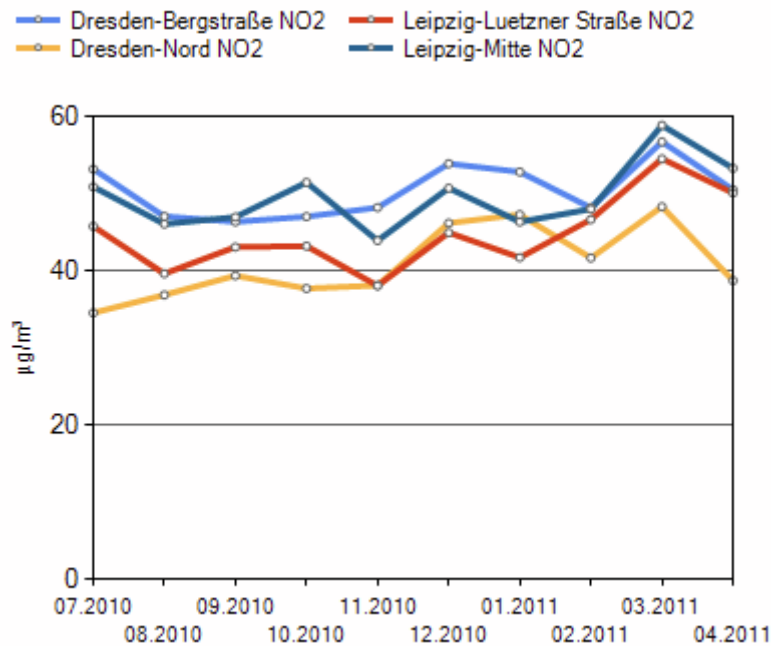
Z = Zielwert;

LFZ = Langfristzielwert (ohne Termin),

K = Kritische Werte für den Schutz der Vegetation



LfULG: NO₂ Monatsmittelwerte in µg/m³

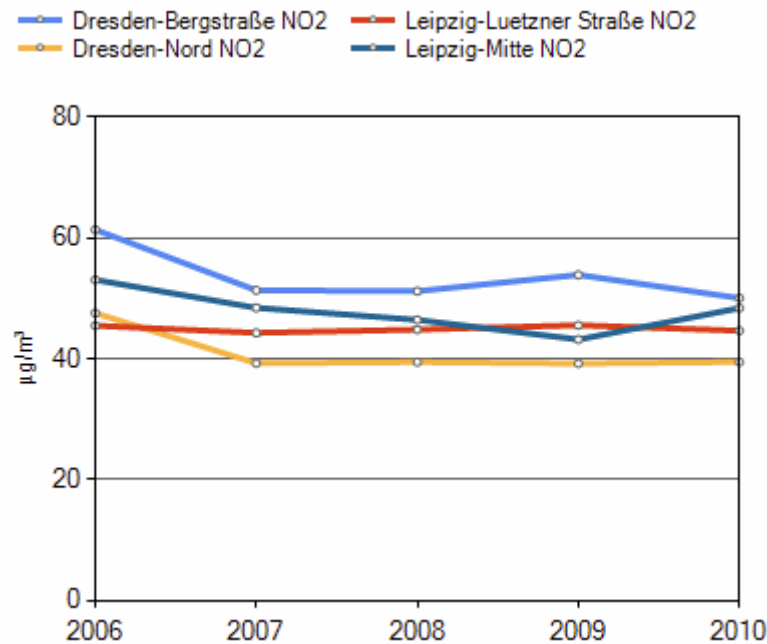


Datum Zeit	Dresden Bergstraße NO ₂ [µg/m ³]	Dresden Nord NO ₂ [µg/m ³]	Leipzig Luetzner Straße NO ₂ [µg/m ³]	Leipzig Mitte NO ₂ [µg/m ³]
04.2011	51	39	50	53
03.2011	57	48	55	59
02.2011	48	42	47	48
01.2011	53	47	42	46
12.2010	54	46	45	51
11.2010	48	38	38	44
10.2010	47	38	43	51
09.2010	46	39	43	47
08.2010	47	37	40	46
07.2010	53	35	46	51

Quelle: <http://www.smul.sachsen.de/lfulg/> Datenservice Luftschadstoffe Datenrecherche (Stand: 12.05.2011)



LfULG: NO₂ Jahresmittelwerte in µg/m³



Datum Zeit	Dresden Bergstraße NO2 [µg/m³]	Dresden Nord NO2 [µg/m³]	Leipzig Luetzner Straße NO2 [µg/m³]	Leipzig Mitte NO2 [µg/m³]
2010	50	39	45	48
2009	54	39	46	43
2008	51	39	45	46
2007	51	39	44	48
2006	61	48	45	53

Quelle: <http://www.smul.sachsen.de/lfulg/> Datenservice Luftschadstoffe Datenrecherche (Stand: 12.05.2011)
<http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/luft/index.asp>



LfULG: Luftschadstoffe Dresden Bergstraße

Luftschadstoffe Dresden-Bergstraße

- Letzte Aktualisierung: 12.05.11-11:00
- Adresse: Bergstrasse 78/80
- Art: Verkehrsstation

Achtung: es handelt sich um vorläufige Messwerte, die noch nicht validiert sind.

Aktuelle Einstundenmittelwerte

Datum Zeit	NO [µg/m³]	NO2 [µg/m³]
12.05.11 11:00	129	98
12.05.11 10:00	142	100
12.05.11 09:00	182	115
12.05.11 08:00	182	112
12.05.11 07:00	164	96
12.05.11 06:00	116	96
12.05.11 05:00	44	63
12.05.11 04:00	19	35

Tagesmittelwerte der letzten 3 Tage

Datum Zeit	NO [µg/m³]	NO2 [µg/m³]	PM10 [µg/m³]
11.05.11	64	72	38
10.05.11	73	78	35
09.05.11	51	54	25

Maximaler Einstundenmittelwert der letzten 24 Stunden

	NO [µg/m³]	NO2 [µg/m³]
Wert	182	115
Datum Uhrzeit	12.05.11 09:00	12.05.11 09:00

Quelle: <http://www.smul.sachsen.de/lfulg/> Datenservice Luftschadstoffe Aktuelle Messwerte
(Stand: 12.05.2011)



PM-Emissionen

PM-Emissionen entstehen u.a. durch unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, Abrieb, Aufwirbelung
(PM=Sammelbegriff für Partikel, Staub, Kohlenstoff+Anlagerungen)

wo: im Motor bei Kaltstart und bei der Fahrt, Straßen- und Reifenabrieb u. v. m.

wie viel: extrem situationsabhängig, meßmethodenabhängig

Wirkung: lungengängig, u. a. Lungenkrebs, auch im Blut nachgewiesen
... komplex

Lösung: bei großen, schweren Partikeln („startender alter Diesel“) Massegrenzwert, motortechnische Maßnahmen;
bei kleinen, leichten (lungengängigen) Partikeln in großer Anzahl („DI-Benziner“) Partikelfilter, Anzahlgrenzwert, Ruhmesblatt für Peugeot/Citroen

Fraktionen: PM gesamt PM_{10} $PM_{2,5}$ $PM_{1,0}$ $PM_{0,1}$ $PM_{0,05}$



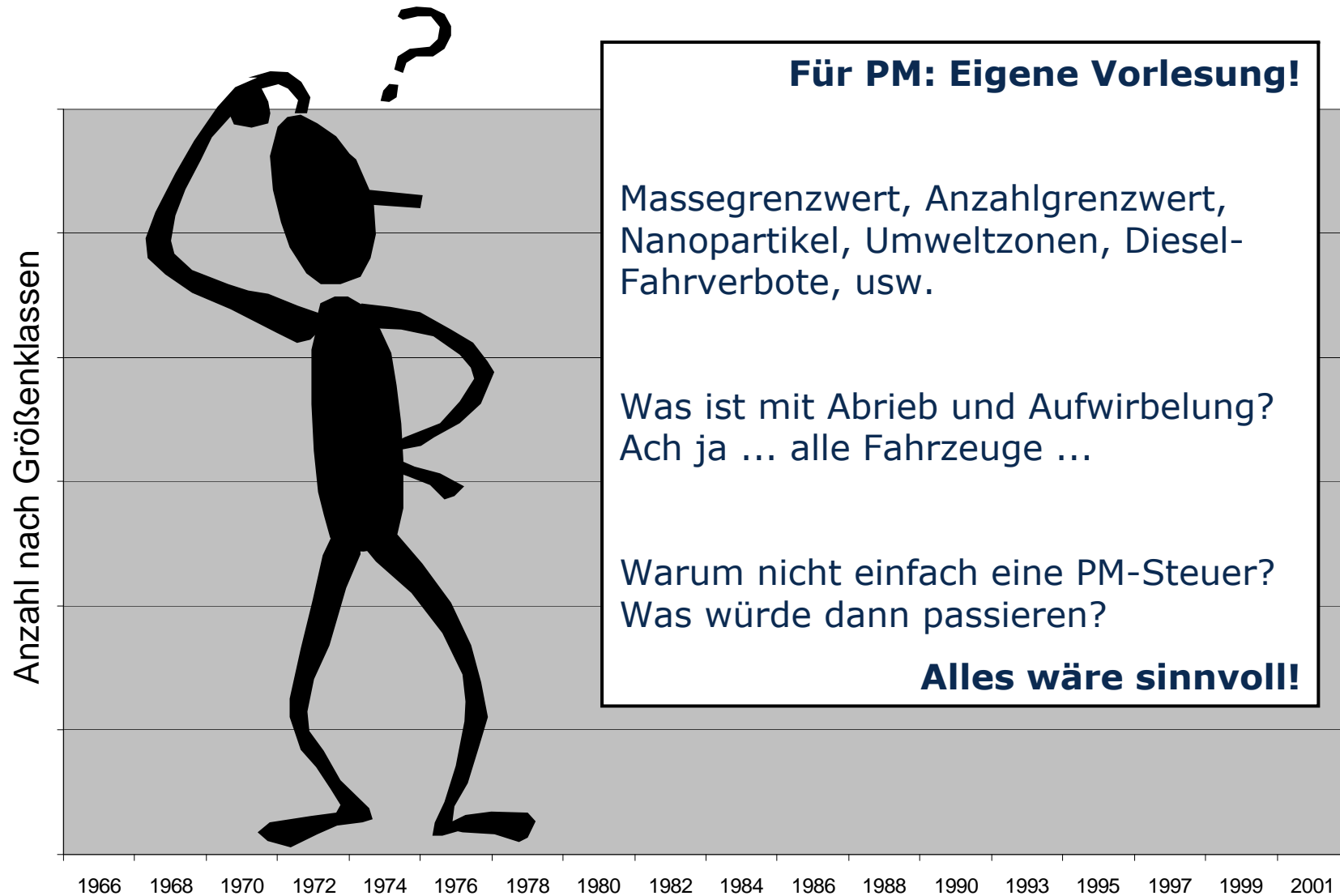
Partikel-Größenklassen, aktuelle Lage

PM _{7,5}	Staubbelastung von Straßen (i.a. nicht wirkungsrelevant)
PM ₁₀	(toraktale) inhalierbarer Schwebstaub, 50 % der Masse sind kleiner 10µm
PM _{2,5}	(fein) lungengängiger Schwebstaub
PM _{1,0}	(fein) Größe etwa wie atmosphärische Aerosole
PM _{0,1}	(ultrafein) Größe etwa wie atmosphärische Aerosole
PM _{0,05}	Nanopartikel, blutgängig

- Partikel sind gesundheitsschädlich (vor allem unter 2,5 µm).
- Die EU hat dazu 1999 Regelungen verabschiedet (mit deutscher Zustimmung!).
- Bei Überschreitungen müssen die Behörden Aktionspläne vorgelegen.
- Alle Bürger/NGOs haben ein Recht darauf, die Einhaltung der Werte einzuklagen.
- Städte, deutsche Autofirmen und deutsche Politiker haben seit 1999 „wenig vorbereitet“.
- Ausbaumaßnahmen sind unzulässig, wenn nachgewiesen werden kann, dass nach dem Ausbau die Immissionsgrenzwerte ... nicht mehr eingehalten werden können.



PM_{1,0}-Emissionen (Anzahl)



Einführung von Grenzwerten

Um die Gefahren zu senken, wurden gesetzliche Grenzwerte eingeführt.

Ansatz: Keine Verhaltensänderungen, keine Raumordnungsänderungen, die Maschinenbauer sollen es nachsorgend („end-of-pipe“) richten.

Die „Maschinenbauer haben Wunder bewirkt“, siehe oben, aber der Verkehr hat sich in der Zwischenzeit eben nochmals verdoppelt.

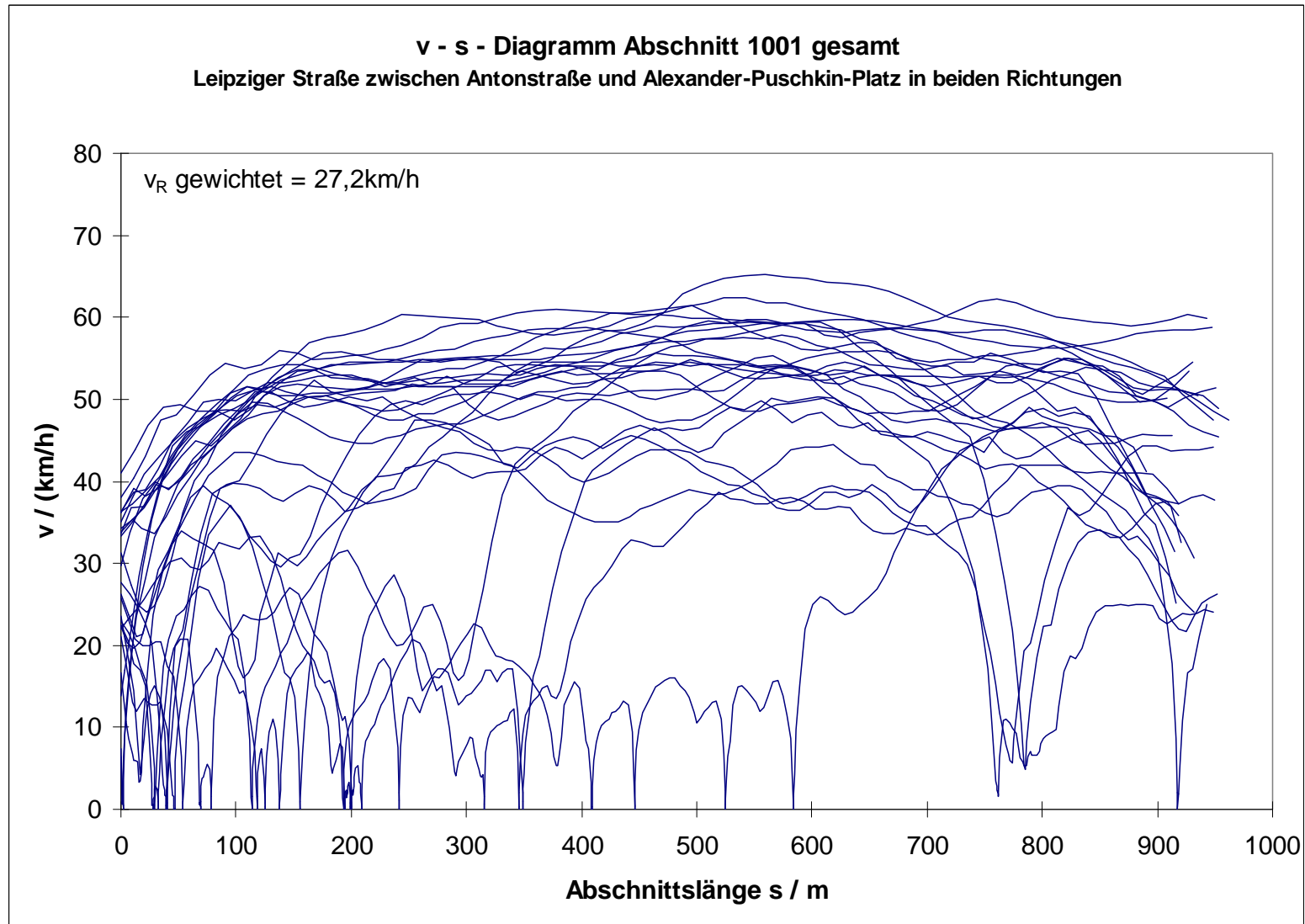
Beispiel Partikel: Zur Reduktion der Masse wurden Anzahlen erhöht und somit die Gefahren für die Gesundheit erhöht!

Für die gesetzlichen Kontrollen wurden Grenzwerte und Messverfahren eingeführt:

- | | |
|---|----------------|
| • repräsentativ für unsere Fahrzeuge | Neuzulassungen |
| • repräsentativ für unser Fahrverhalten | NEIN |
| • einfach | JA |
| • sinnvoll | ??? |
| • für alle gleich | JA |
| • ... | |



Geschwindigkeitsprofil in Dresden (TUD 2002)



Prüfzyklen für Pkw

USA

City-Zyklus für USA repräsentativ
Grundlage für FTP 75-Test

Highway-Zyklus repräsentativ für USA außerorts
(Tempolimit)

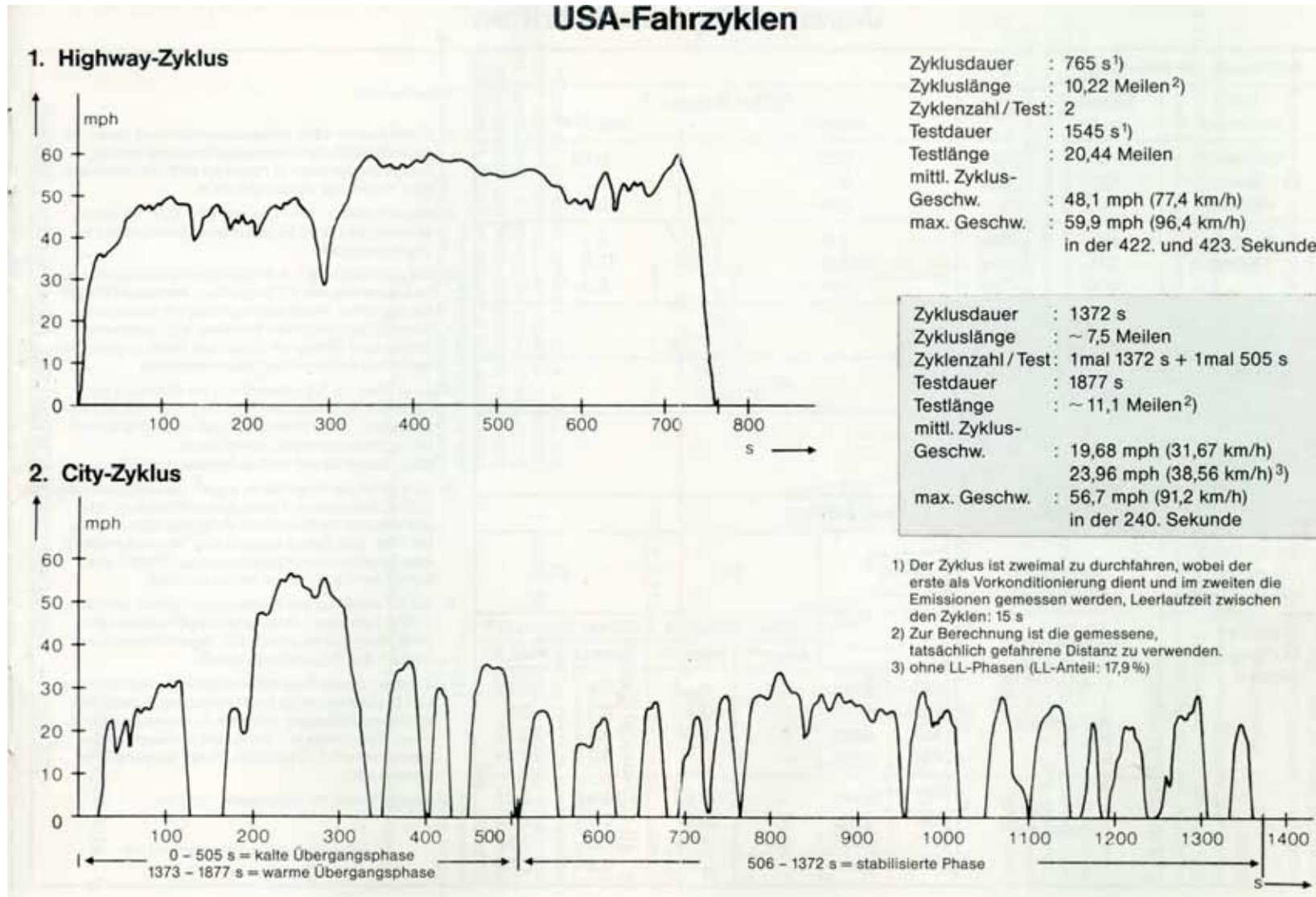
EU

NEFZ-Zyklus zu wenig Beschleunigung, unrepräsentativ
max. 120 km/h, Grundlage Typprüfung in EU

Autobahn-Zyklus eher repräsentativ (bis 160 km/h)
keinerlei gesetzliche Verbindlichkeit

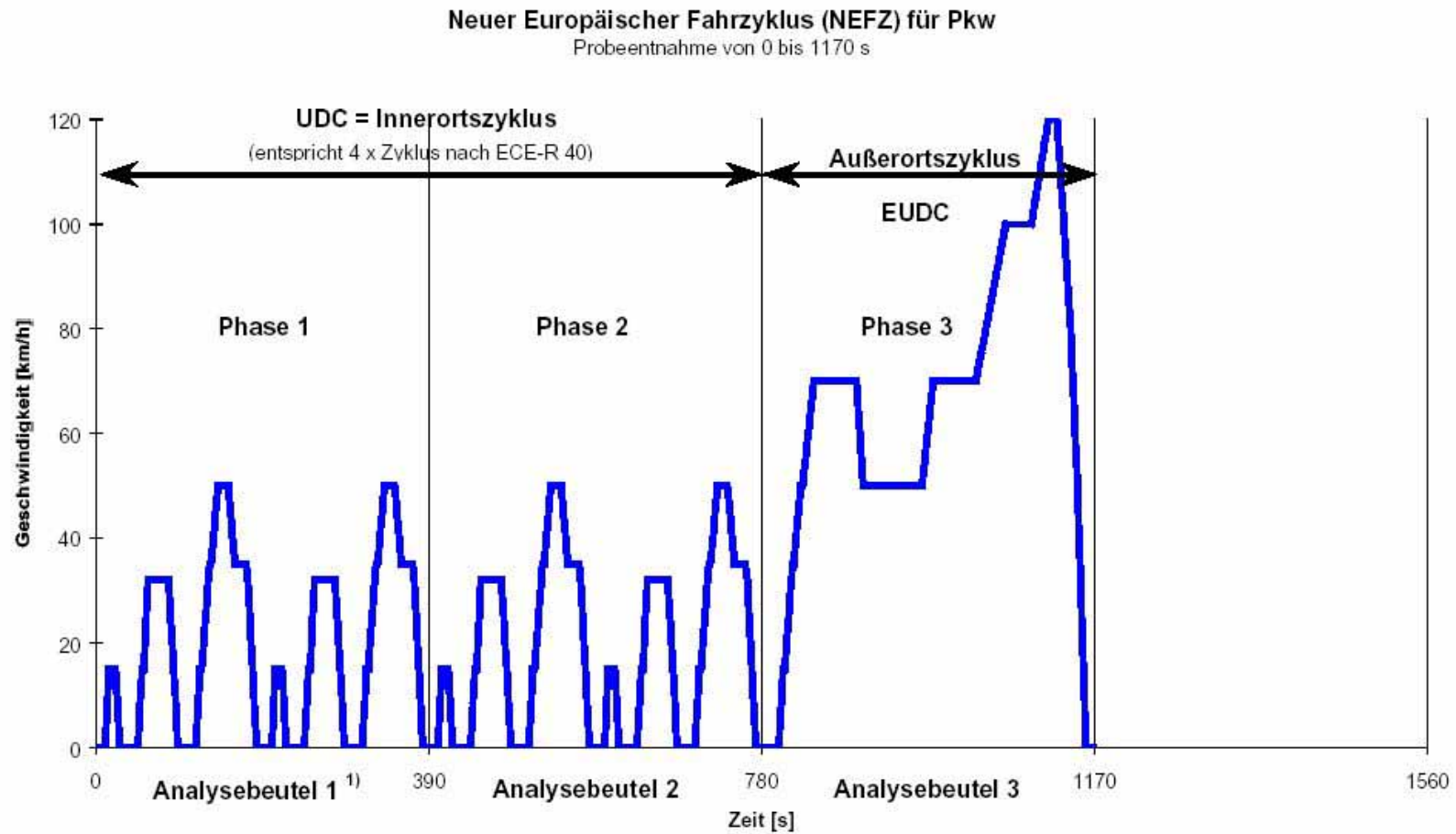


USA-Prüfzyklen



Europäischer Prüfzyklus für Pkw

Neuer Europäischer Fahrzyklus (NEFZ) für Pkw



Europäischer Prüfzyklus für Pkw

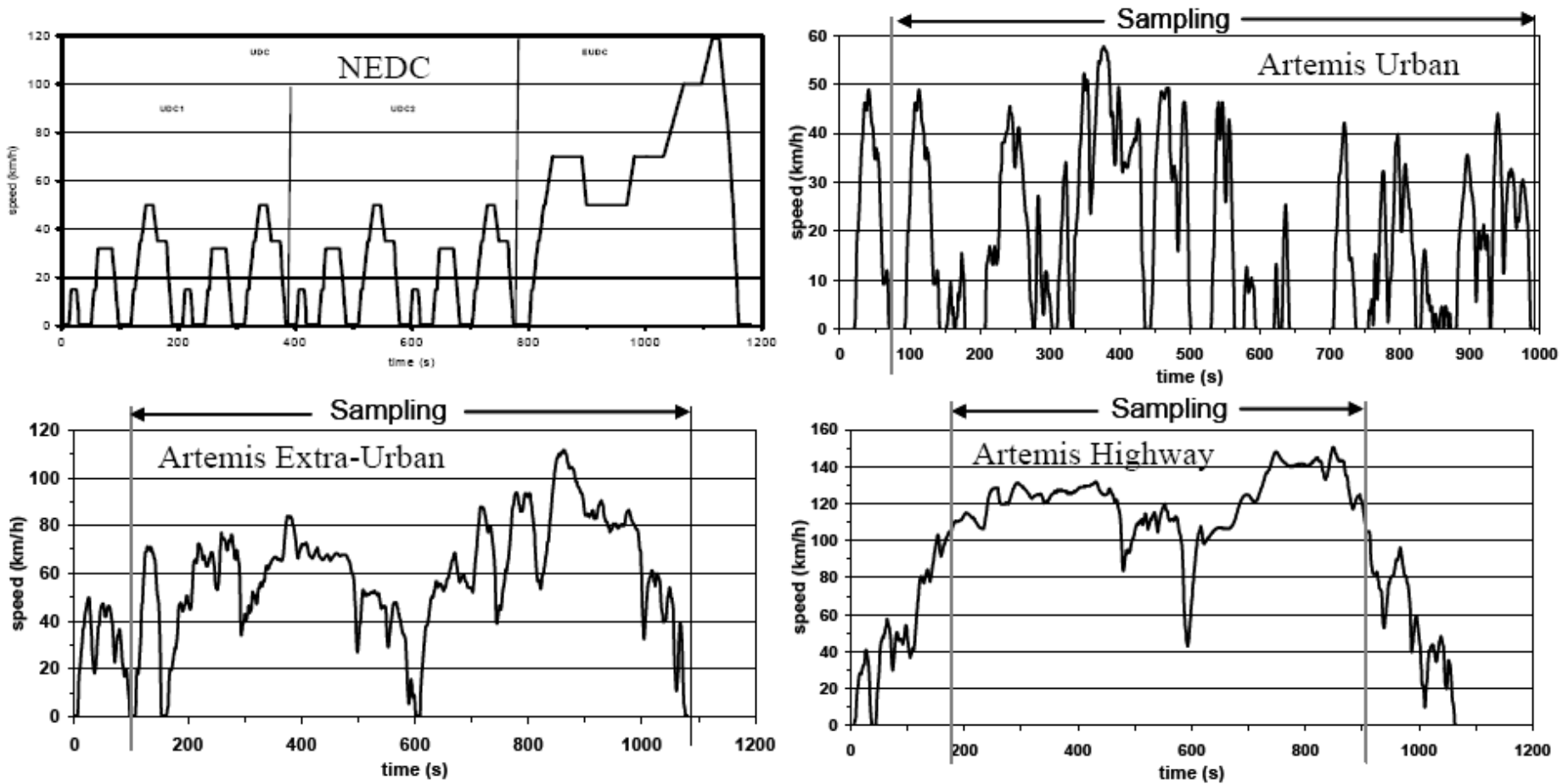
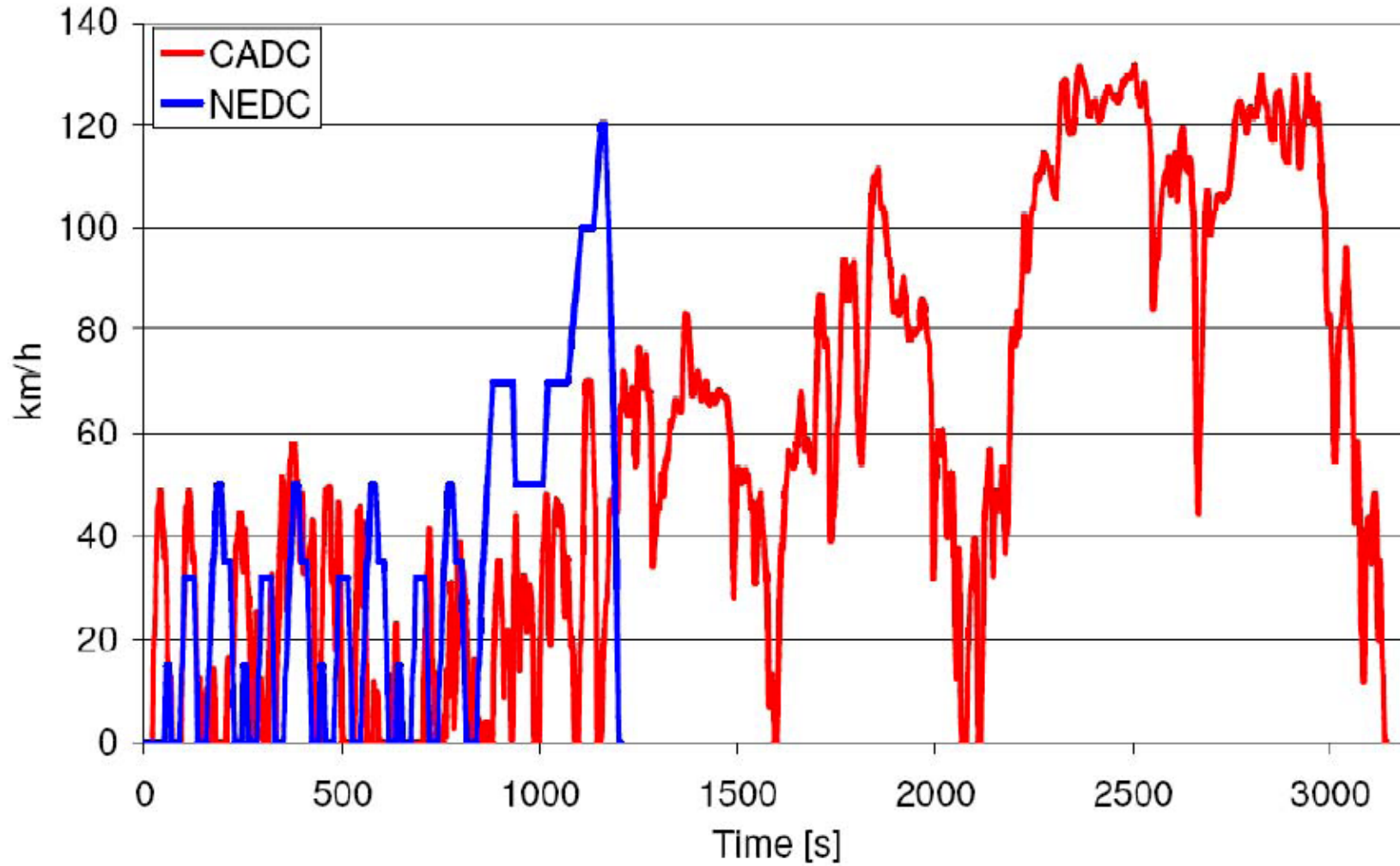


Figure 2: NEDC and Artemis (CADC) Driving Cycles

Europäischer Prüfzyklus für Pkw



Abgas-Grenzwerte: Pkw Benzin [g/km]

g/km	EURO 1 1993	EURO 2 1997	EURO 3 2000	EURO 4 2005	EURO 5 2009	EURO 6 2014
CO	3,16	2,2	2,3	1,0	1,0	1,0
HC	-	-	0,2	0,1	0,1	0,1
NO _x	-	-	0,15	0,08	0,06	0,06
HC+NO _x	1,13	0,5	(0,35)	(0,18)	(0,16)	(0,16)
NMHC	-	-	-	-	0,068	0,068
PM	-	-	-	-	0,005	0,005



Abgas-Grenzwerte: Pkw Diesel [g/km]

g/km	EURO 1 1993	EURO 2 1997	EURO 3 2000	EURO 4 2005	EURO 5 2009	EURO 6 2014
CO	3,16	1,0	0,64	0,5	0,5	0,5
HC	-	-	-	-	-	-
NO_x	-	-	0,5	0,25	0,18	0,08
HC+NO_x	1,13	0,7	0,56	0,3	0,23	0,17
PM	0,18	0,08	0,05	0,025	0,005	0,005



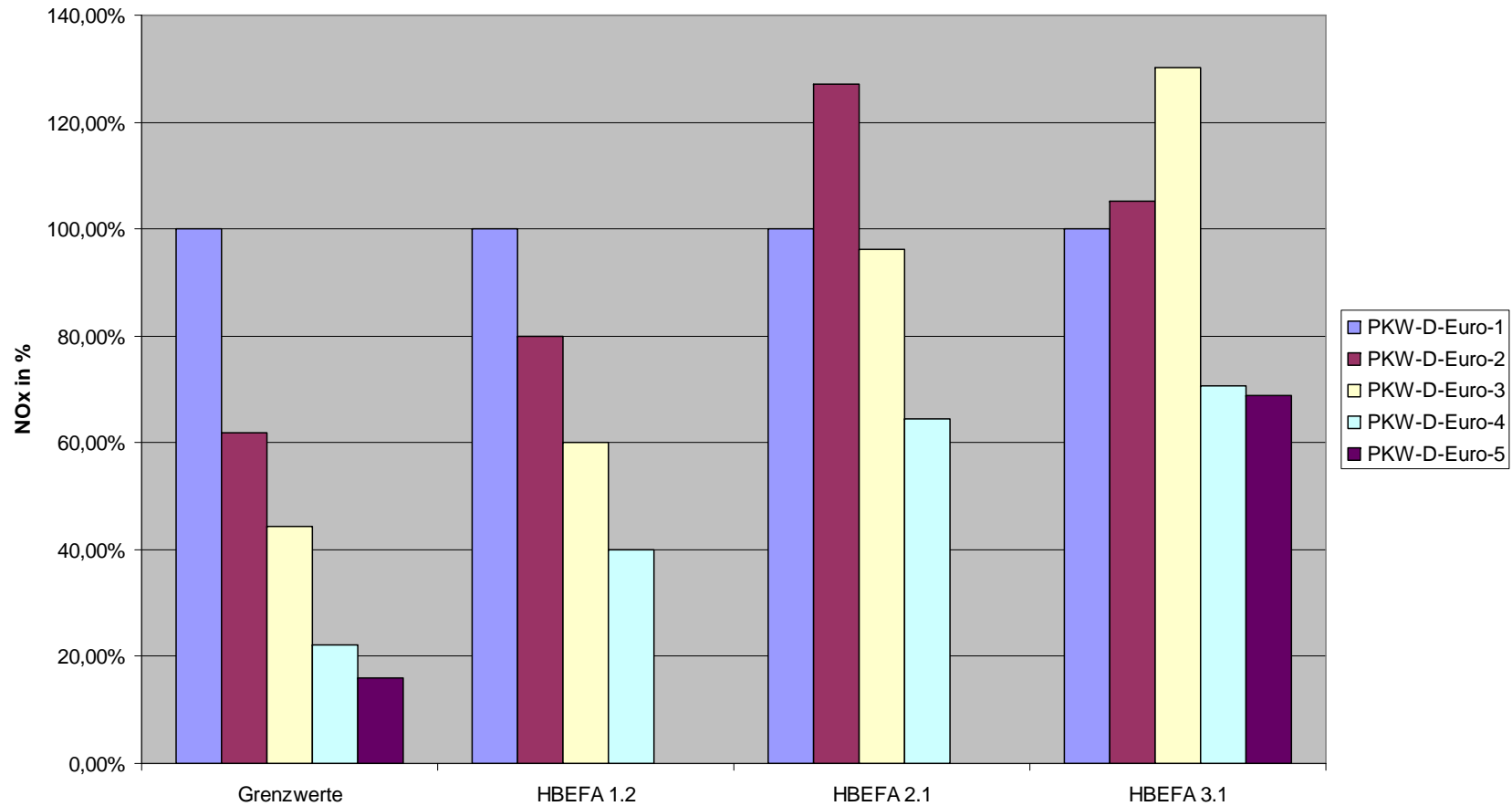
Abgas-Grenzwerte für Lkw und Busse [g/kWh]

g/kWh	EURO 0	EURO 1	EURO 2	EURO 3		EURO 4		EURO 5		EURO 6	
	1990	1992	1996	2000	2000	2005	2005	2008	2008	2013	2013
	ECE R-49	ECE R-49	ECE R-49	ESC & ELR	ETC	ESC & ELR	ETC	ESC & ELR	ETC	ESC & ELR	ETC
CO	12,3	4,9	4,0	2,1	5,45	1,5	4,0	1,5	4,0	1,5	4,0
HC	2,6	1,23	1,1	0,66	-	0,46	-	0,46	-	0,13	-
NMHC	-	-	-	-	0,78	-	0,55	-	0,55	-	0,16
NO_x	15,8	9,0	7,0	5,0	5,0	3,5	3,5	2,0	2,0	0,4	0,4
PM	-	0,4	0,15	0,1	0,16	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01
Ruß (m⁻¹)	-	-	-	0,8	-	0,5	-	0,5	-	-	-



Rückkopplung: Grenzwerte und Messverfahren

Prozentuale Emissionsentwicklung PKW Diesel - Autobahn ohne Tempolimit



Ständiges Hase-Igel-Spiel zwischen Motorentechnik und Messung. Systeme!



Katalysatoren



Seit den **70-er Jahren USA:** Clean Air Act, Forschung, Kat-Einführung ...

Mitte der **80-er Jahre Deutschland:** Abgasgroßversuch, Erlaubnis von Förderungen durch EU, Zitate Automobilwirtschaft: „Unmöglich“ ; „Tod des Standortes Deutschland“ ...

Konzept: Reduktion von NO_x , Weiteroxidation HC, CO zu CO₂ und H₂O

Zweiwegekatalysator: Nachgelagerter, ungesteuerter Katalysator, ca. 50 % Reduktion

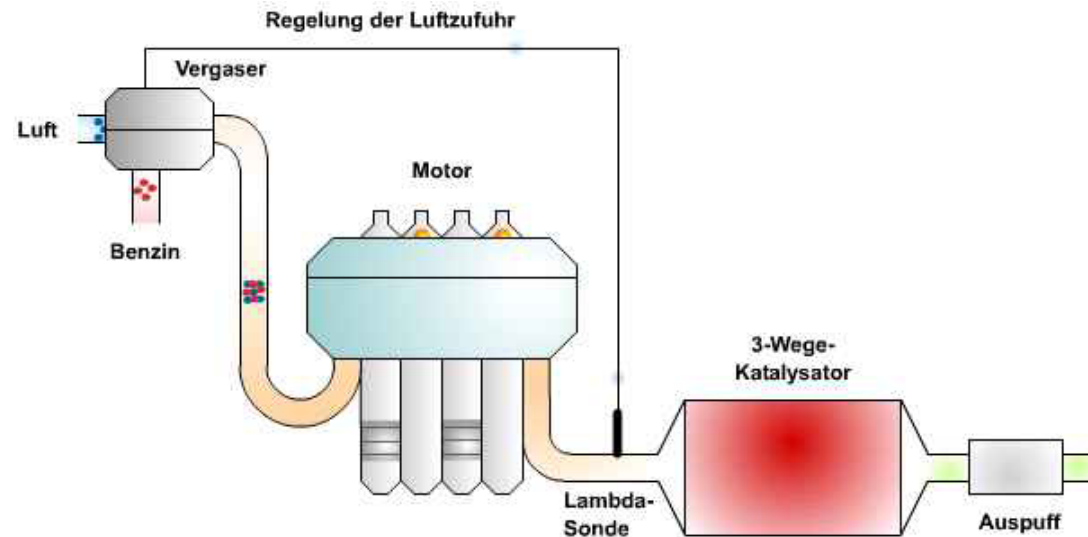
Dreiwegekatalysator: Nachgelagerter, gesteuerter Katalysator bis zu 99 % Reduktion: λ - Sonde misst Restsauerstoff (elektrisch), Messwerte gehen an Gemischaufbereitung, realistisch sind 60-90 % Reduktion je nach Schadstoff und Strecke.

Wie? Träger (i.a. Keramik) mit Wash-coat (z.B. Aluminiumoxide) und Platin- (Oxidation) sowie Rhodium-/Palladium-Atomen (Reduktion)

komplexes thermisches Wechselspiel zwischen 450 und 800 Grad Celsius ... toll.



CO, HC, NO_x: GKAT mit Lambda-Sonde



siehe auch: www.bosch-lambdasonde.de/de/einspritzsystem.htm

Katalysatoren: prima für CO, HC, NO_x; brauchen Pt, Rh, Pd

Zu diesem Thema: siehe auch Katalysator_Wirkungen_GSF.pdf

**Katalysatoren in Kraftfahrzeugen –
Freund oder Feind für Umwelt und Gesundheit?**

Wo landen die Edelmetalle eigentlich? Ein neues „Hase-und-Igel“ Spiel!



Fazit: Abgas CO, HC, NO_x

Was haben Sie gelernt?

Die „klassischen“ Abgase CO, HC und NO_x zeigen typische Entwicklungen:

- zuerst gegen lokale, direkt sichtbare Effekte
- aber am Verhalten nichts ändern, lieber technisch vorgehen
- durch die „Lösungen“ werden z. T. neue Probleme erst geschaffen (Stickoxide, Partikel, Platin, Rhodium, Palladium, ...)
- gesetzlichen Grenzwerten folgen technisch eindrucksvolle Konzepte
- aber dann werden „kalte Fahrten“/Kurzstreckenfahrten wichtiger
- die Messverfahren sind zum Teil für die Praxisabbildung ungeeignet
- für Praxisabschätzungen braucht man Flotte und Fahrverhalten
- beim Modelleinsatz ohne Fachwissen können große Fehler entstehen
- die Techniker haben die Gesetze zum Teil „kalt umgangen“

Heute stellen sich viele Fragen neu ... vor allem wegen des Verkehrswachstums ... und dennoch ist das Feld ein toller Erfolg.



Hausaufgabe B 4: CO₂- und H₂O-Emissionen

CO₂-Emissionen bei vollständiger Oxidation:

$$\text{CO}_2 \text{ [kg]} = \text{Kraftstoff [l]} * \text{Dichte [kg/l]} * \text{C-Anteil [Gew.\-%]} * \frac{\text{Molmasse CO}_2}{\text{Atommasse C}}$$

Wie viel CO₂ entsteht bei der Verbrennung von 1 l Benzin Super?

H₂O-Emissionen bei vollständiger Oxidation:

$$\text{H}_2\text{O [kg]} = \text{Kraftstoff [l]} * \text{Dichte [kg/l]} * \text{H-Anteil [Gew.\-%]} * \frac{\text{Molmasse H}_2\text{O}}{\text{Molmasse H}_2}$$

Wie viel Wasser entsteht bei der Verbrennung von 1 l Benzin Super?

Relative Atommassen: H 1,00 C 12,00 O 15,99 (16)

Molmassen: H₂O 18 CO₂ 44 CO 28

Tipp: hier andere Inhaltstoffe vernachlässigen (H-Anteil + C-Anteil) = 1

