

Jürgen Wolfrum

VERBRENNUNG, STICKOXIDE, DIESELGATE

EINLEITUNG

Seit über einer Million Jahren bedient sich der Mensch der Verbrennungsprozesse zur Energieumwandlung. Auch heute noch decken Verbrennungsprozesse nahezu 90 % des weltweiten Energiebedarfs. Die Freisetzung der in fossilen Brennstoffen gespeicherten Sonnenenergie hat damit inzwischen Dimensionen erreicht, deren globale Auswirkungen in der Atmosphäre und Biosphäre nicht mehr zu übersehen sind. Weltweit werden jährlich fossile Energievorräte verbraucht, die sich in der Erdgeschichte innerhalb von 1 Million Jahren gebildet haben.

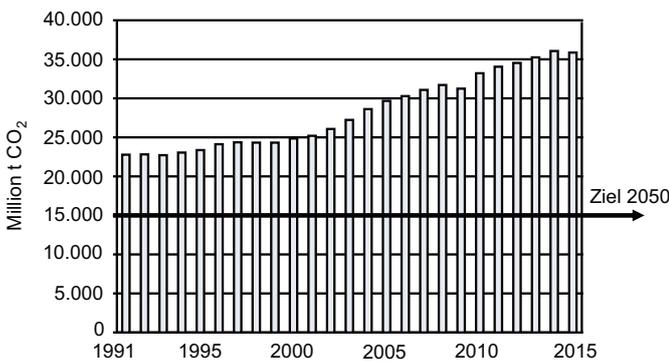


Abb. 1: Globale CO₂-Emissionen (globalcarbonproject.org2017).

Wie in Abb. 1 gezeigt, stiegen die weltweiten CO₂-Emissionen in den letzten 15 Jahren trotz aller Bemühungen um mehr als 40 %. Neben CO₂ entstehen zahlreiche weitere Schadstoffe. Während

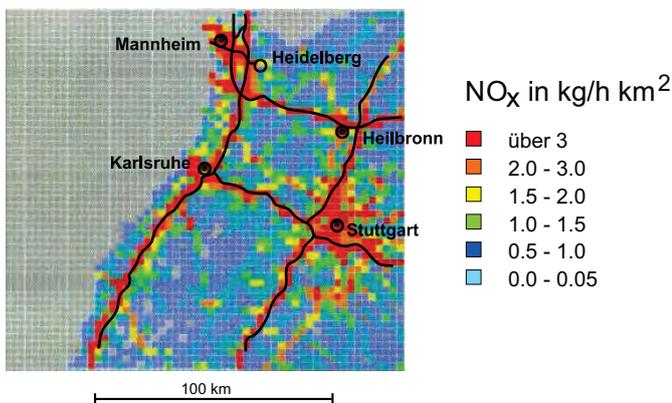


Abb. 2: Stickoxidemissionen (kg/Stunde km²) in Baden-Württemberg 1990 (Daten F. Fiedler, Karlsruhe und A. Voß, Stuttgart).

Prof. Dr. Dr.-Ing. E.h. Jürgen Wolfrum
 BioQuant (0001)
 Im Neuenheimer Feld 267, 69120 Heidelberg
 Tel : +49 (0)6221 54-51200
 E-Mail: wolfrum@urz.uni-heidelberg.de

am Beginn des vergangenen Jahrhunderts die katalytische Spaltung des Luftstickstoffes zur NH₃-Synthese mit dem Haber-Bosch-Verfahren eine chemisch-technische Großtat war, wurde am Ende des Jahrhunderts in Deutschland etwa doppelt so viel Luftstickstoff in Verbrennungsprozessen gespalten wie auf technischem Wege. Wie in Abb. 2 gezeigt, lässt sich damit die Autobahn nicht nur mit dem GPS sondern auch mit einem NO₂-Detektor finden.

GESUNDHEITLICHE WIRKUNG DER STICKOXIDE

Während der Verbrennung entstehen zunächst vorwiegend die Stickoxide NO und NO₂. NO wird in der Atmosphäre dann über verschiedene Reaktionen in NO₂ umgewandelt. Im Sonnenlicht und in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen wird unter Bildung von Ozon der Smogzyklus in Gang gesetzt [1]. In der Nacht kann O₃ über die Reaktion NO + O₃ → NO₂ + O₂ teilweise wieder abgebaut werden. Durch Reaktionen von NO₂ in der Atmosphäre bilden sich mit NH₃ Ammoniumnitrate und mit SO₂ in wässrigen Aerosolpartikeln im Wintersmog Sulfate als Sekundärteilchen (SOA) [2]. Aufgrund der intensiven Wechselwirkung der Stickoxide mit anderen Schadstoffkomponenten und insbesondere dem Feinstaub [3] sind die spezifischen gesundheitlichen Wirkungen der Stickoxide epidemiologisch nur schwer zu quantifizieren.

Die primäre Wechselwirkung der Luftschadstoffe erfolgt im menschlichen Körper naturgemäß mit dem Lungenepithelgewebe [4] (s. Abb. 3). Die verschiedenen reaktiven Sauerstoff- (ROS) und Stickstoffspezies (RNS), deren Konzentrationen in Megastädten um Größenordnungen über denen in

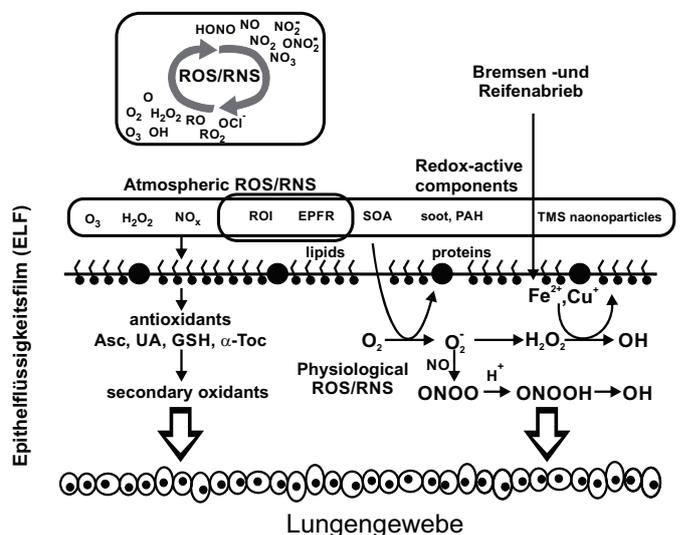


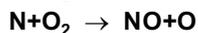
Abb. 3: Wechselwirkung von Luftschadstoffen mit der Epithelschicht des Lungengewebes (nach [8]).

Reinluftgebieten liegen, können die Antioxidationsbarriere in dem epithelen Flüssigkeitsfilm durchbrechen. Dies kann zur irreversiblen Schädigung von zellulären Lipiden, Proteinen, Kohlehydraten [5] und damit zu einer chronischen Entzündung und entsprechenden lebensbedrohlichen Folgeprozessen (Lungenerkrankungen, Herzinfarkt, Schlaganfälle) [6, 7] führen. Durch Metallkomponenten (wie z. B. Fe, Cu aus Bremsen- und Reifenabrieb) kann der Zerfall von H_2O_2 und damit die Bildung der sehr reaktiven Hydroxylradikale katalytisch wesentlich beschleunigt werden [8]. Eine zweite wichtige Schädigung erfolgt über die posttranslationale Modifikation von Proteinen (Dimerisierung, Nitrierung) auf Bioaerosolen (z. B. Pollen), die starke allergische Reaktionen (z. B. Asthma) auslösen können [9].

MATHEMATISCHE MODELLIERUNG DER STICKOXID-BILDUNG BEI DER MOTORISCHEN VERBRENNUNG

Wie in Abb. 4 gezeigt, kann die Spaltung des atmosphärischen Stickstoffs in Verbrennungsprozessen auf drei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Einmal in der von Zeldovich [10] erstmals anlässlich der NO-Bildung nach Kernwaffenexplosionen in der Atmosphäre beschriebenen Kettenreaktion, bei der die Luft „verbrennt“. Weitere Wege sind die Bildung von CN-Verbindungen durch die Reaktion mit Kohlenwasserstoffradikalen [11]. und die Addition von atomarem Sauerstoff an Stickstoff unter die Bildung von N_2O [12]. Eine weitere NO-Quelle sind Stickstoffverbindungen im Brennstoff („fuel NOx“) [13].

Thermal NO (Zeldovich, 1946)



Prompt NO (Fenimore, 1971)



Nitrous NO (Wolfrum, 1972)

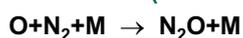


Abb. 4: Elementarschritte bei der Oxidation von Luftstickstoff in Verbrennungsprozessen.

Möchte man mit Hilfe dieser Elementarreaktionen die Stickoxidbildung in technischen Verbrennungsprozessen beschreiben, so muss die komplexe mehrdimensionale und zeitabhängige Wechselwirkung zwischen diesen und einer großen Zahl weiterer chemischer Elementarreaktionen mit Transportvorgängen für Masse, Impuls und Energie quantitativ betrachtet werden. Zur Erhöhung der Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes werden meist turbulente Strömungen eingesetzt. Turbulente reaktive Strömungen lassen sich, in Analogie zum laminaren Fall, durch Lösung der Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls, Energie und Teilchenmassen simulieren (Navier-Stokes-Gleichungen für chemisch reagierende Strömungen).

Erste Modellvorstellungen über die Struktur turbulenter Flammen stammen von Damköhler [14]. Mit Hilfe der Damköhler-Zahl $\text{Da} = \tau_t/\tau_c$ lässt sich das Verhältnis einer charakteristischen turbulenten Zeit τ_t (Umdrehungszeit eines großen Turbulenzelementes mit dem integralen Längenmaß L und der turbulenten Schwankungsgeschwindigkeit v') zu einer charak-

teristischen chemisch-kinetischen Zeit τ_c (Kehrwert des globalen Geschwindigkeitskoeffizienten der ablaufenden chemischen Reaktion) beschreiben. Für große Damköhler-Zahlen $\text{Da} \gg 1$ (d. h. schnelle chemische Reaktion) findet die Verbrennung dann in dünnen Flammenfronten statt. Nach dem Vorschlag von Damköhler können Wirbel, deren Abmessungen größer als die laminare Flammenfrontdicke δ_l sind, die Flammenfront verwindeln und auffalten, so dass eine Vergrößerung der Brennfläche erreicht wird, ohne dass die lokalen Prozesse in der Flammenfront wesentlich geändert werden. Mit steigender turbulenter Reynolds-Zahl $\text{Re}_t = v' \cdot L/\nu$ (wobei ν die temperaturabhängige kinematische Viskosität ist) erwartet man dabei eine zunehmende Zerklüftung der Flammenfront. Auf der anderen Seite können die kleinsten Wirbel in der Skala der Energiekaskade der turbulenten Strömung mit der Kolmogorov-Länge η , deren Abmessungen kleiner als die laminare Flammenfrontdicke δ_l sind, in die Flammenfront eindringen und zu einer Störung der laminaren Verbrennung führen [15]. Der Übergang zwischen diesen beiden Bereichen wird durch die Karlovitz-Zahl $\text{Ka} = (\delta_l/\eta)^2$ beschrieben; das Gebiet mit $\text{Ka} < 1$ wird Flamelet-Bereich genannt, in dem die turbulente Flammenfront durch ein Ensemble gewinkelter und gestreckter Flämmchen (engl. „flamelets“) repräsentiert wird. Auf diese Weise können technisch wichtige turbulente Flammen, wie sie z. B. in der motorischen Verbrennung auftreten, mit einer eindimensionalen Behandlung der Flammenfront berechnet werden [16].

In Abhängigkeit von der skalaren Dissipationsgeschwindigkeit werden nun Bibliotheken laminarer Flammenstrukturen erstellt, deren Ergebnisse dann unmittelbar in der Strömungsbeziehung verwendet werden. Der detaillierte Reaktionsmechanismus für die Verbrennung von n-Oktan als Kraftstoff umfasst 64 Spezies und 732 Elementarreaktionen. Die Flamelet-Bibliothek besteht aus 128 Flammenstrukturen [17].

QUANTITATIVER NACHWEIS DER STICKOXIDBILDUNG

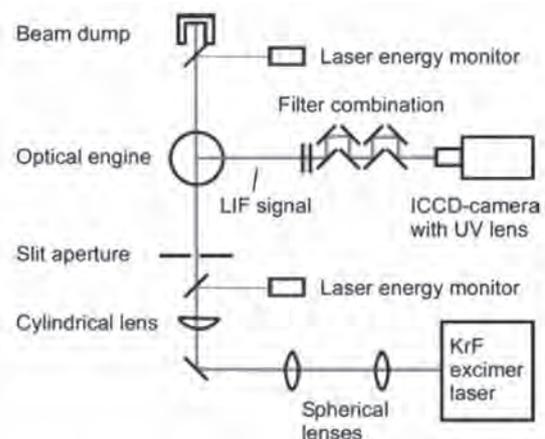


Abb. 5: Einsatz der Laser-Lichtschnitt-Technik zur quantitativen Bestimmung von Stickoxidkonzentrationen und Temperaturfeldern in optisch zugänglichen Verbrennungsmotoren (PCI, Heidelberg [24]).

Für einen quantitativen Vergleich dieser berechneten Werte mit den NO-Konzentrationen während der motorischen Verbrennung ist es entscheidend, im Prozess selbst Konzentrationen und Temperaturen mit hoher Zeit- und Ortsauflösung zu bestimmen.

In den Verbrennungsraum eingebrachte Sonden stören dabei die Strömungs- und Temperaturbedingungen. Zur Messung des unbeeinflussten Verbrennungsprozesses sind daher berührungsfrei arbeitende optische Verfahren wesentlich besser geeignet. Zweidimensionale momentane Konzentrations- und Temperaturfelder können auf spektroskopischem Weg mit Hilfe der Laser-Lichtschnitt-Technik bestimmt werden. Dazu wird ein Laserstrahl mithilfe von Zylinderlinsen zu einem Lichtband mit einigen Zentimetern Höhe, aber typischerweise nur einem halben Millimeter Dicke geformt. Dieses Lichtband regt die Teilchen entlang des Querschnittes zu Fluoreszenz- und Streuprozessen an. Das dabei emittierte Licht wird durch Filter getrennt und mit bildverstärkten Kameras detektiert (s. Abb. 5). Geeignet sind hierfür z. B. Excimer-Gaslaser, deren gepulster Anregungsstrahl auch das Signallicht nur für kurze Zeit auftreten lässt [18].

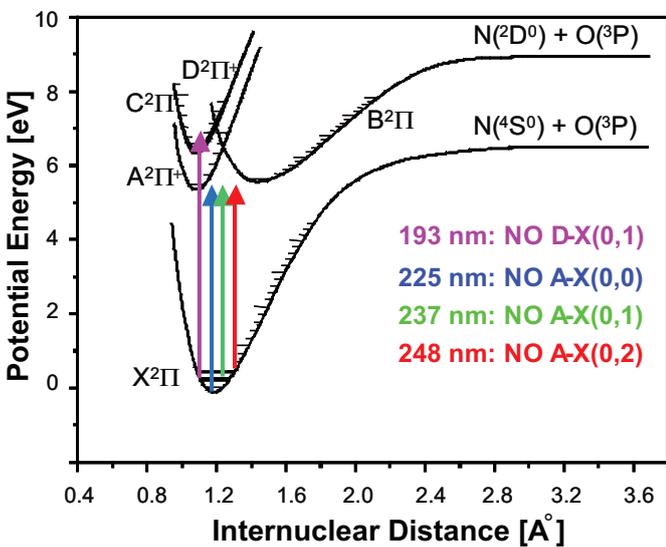


Abb. 6: Potentialkurven des Stickoxidmoleküls.

Dies ermöglicht die zeitliche Separation des Signals von kontinuierlichen Strahlungsprozessen wie beispielsweise dem Eigenleuchten der Flamme. Die selektive Detektion bestimmter Spezies wird durch laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) ermöglicht (s. Abb. 6), wenn die Anregungswellenlänge in Resonanz mit einem elektronischen Übergang des gewünschten Moleküls ist. Abb. 7 zeigt, dass experimentelle Ergebnisse der absoluten NO-Konzentrationen, die im Rahmen einer europäischen Zusammenarbeit mit der Firma Volvo (Schweden) an einem Ottomotor erhalten wurden, gut mit den Resultaten der Modell-

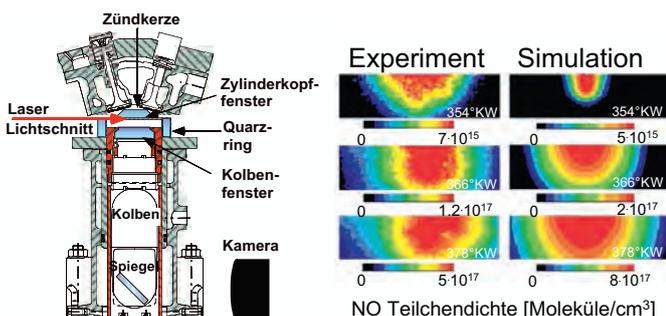


Abb. 7: Mathematische Modellierung und experimentelle Bestimmung der lokalen Stickoxidverteilungen in einem seriennahen Ottomotor mithilfe der Laserlichtschnitt-Technik (Volvo, Göteborg; PCI, Heidelberg [19]).

rechnungen übereinstimmen. Aus der Analyse dieser Ergebnisse ergibt sich, dass bei der Verbrennung im Ottomotor der NO-Bildungsmechanismus nach Zeldovich eine dominante Rolle spielt, der eine sehr starke Temperaturabhängigkeit zeigt.

Durch teilweise Rückführung des kühleren Abgases in den Motorbrennraum können die Spitzentemperaturen gesenkt und die primäre NO-Bildung um fast eine Größenordnung reduziert werden. (s. Abb. 8)

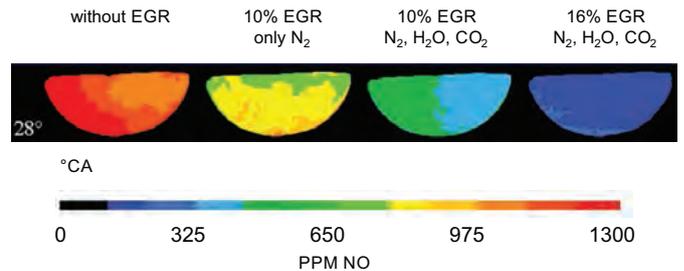


Abb. 8: Quantitative Stickoxidverteilungen in einem direkt einspritzenden Ottomotor mit unterschiedlicher Abgasrückführung (EGR) [20].

KATALYTISCHE REDUKTION VON STICKOXIDEN

Wenn Ottomotoren mit Hilfe einer λ -Sonde (λ =Brennstoff/Luft-Verhältnis) unter nahezu stöchiometrischen Bedingungen ($0,990 < \lambda < 1,003$) betrieben werden, dann können die Schadstoffe NO, CO und unverbrauchte Kohlenwasserstoffe (HC) nahezu vollständig mit dem Dreiwegekatalysator (TWC) [21] auf Basis von Pt-, Pd- und Rh-Nanopartikeln auf einem Trägermaterial beseitigt werden (s. Abb. 9).

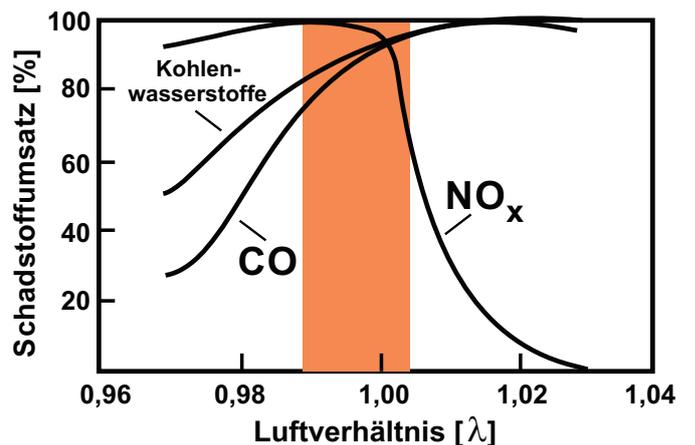


Abb. 9: Schadstoffumsatz in einem Dreiwegekatalysator (TWC) im Regelbereich der λ -Sonde [21].

Eine direkte Beobachtung der Adsorption von CO und NO auf der Katalysatoroberfläche ist auch bei realistischen Drücken mit der SFG-Spektroskopie möglich (s. Abb. 10) [22, 23].

Mit direkt einspritzenden Ottomotoren [24] gelingt in O₂-reicher Atmosphäre ($\lambda > 1$) durch Vermeidung der Ansaugverluste eine Verringerung des Kraftstoffverbrauches. Unter diesen Bedingungen ist der Dreiwegekatalysator nicht mehr einsetzbar. Eine Lösung für diesen Fall bietet der NO_x-Speicher-katalysator (NSC).

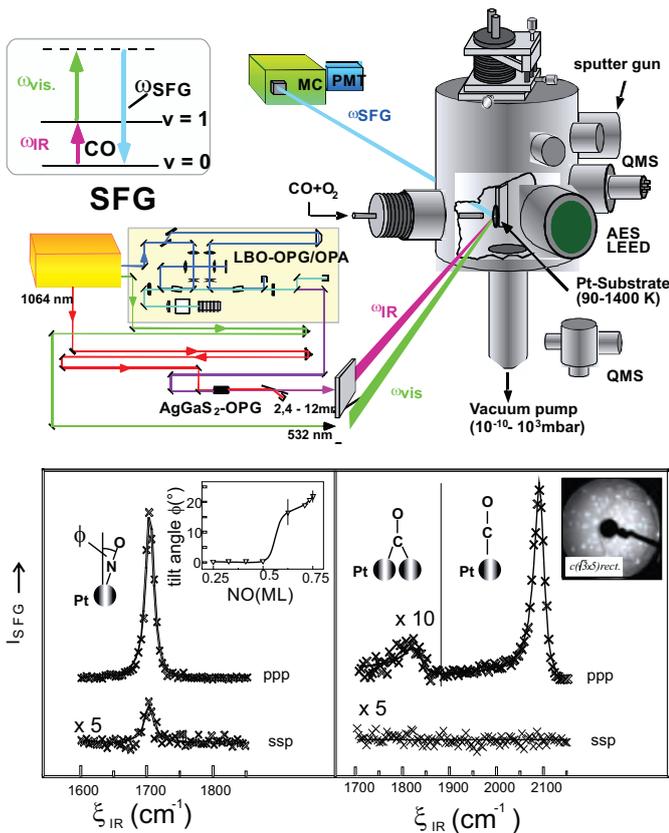


Abb. 10: Nachweis von NO und CO auf einer Pt (111) Oberfläche mit polarisationsabhängiger SFG-Spektroskopie [22].

Hier werden die Stickoxide im mageren Betrieb auf BaCO₃ unter Bildung von Ba(NO₃)₂ gespeichert. Anschließend wird in kurzen Zeitintervallen mit fettem Motorbetrieb der Katalysator regeneriert, wobei die gespeicherten Stickoxide durch die unter diesen Bedingungen im Abgas vorhandenen Komponenten (CO, H₂, Kohlenwasserstoffe) an der Edelmetalloberfläche reduziert werden [21] (s. Abb. 11).

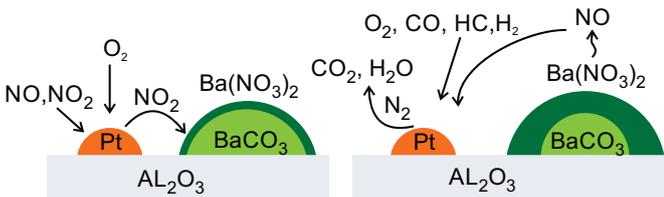


Abb. 11: Funktionsweise des NO_x-Speicherkatalysators (NSC)

Im Dieselmotor sind durch den hohen O₂-Überschuss und die hohen Drücke alle in Abb. 4 gezeigten NO-Bildungsmechanismen aktiv. Zusätzlich ist ein Abbau von NO durch Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen („reburn“) möglich (Abb. 12).

Für den optischen NO-Nachweis in einem realen Dieselmotor müssen zur quantitativen Bestimmung der NO-Konzentrationsverteilung aus den Fluoreszenzsignalen die angeregten Übergänge so ausgewählt werden, dass Interferenzen mit den Schumann-Runge-Banden von O₂, sowie die Anteile der CO₂ und H₂O Absorption bei hohen Temperaturen berücksichtigt werden. Außerdem müssen die durch Absorption veränderte Energieverteilung des Laserlichtschnittes, die druckabhängigen Fluores-

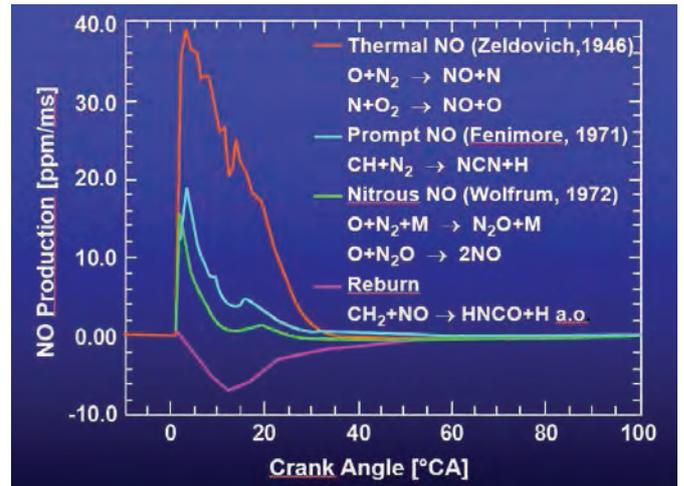


Abb. 12: Modellierung von Bildung und Verbrauch des Stickoxids in einem Dieselmotor (N. Peters, RWTH Aachen).

zenzlöscheffekte und die starke Linienverbreiterung bei hohem Druck einbezogen werden [25]. Abb. 13 zeigt, dass Messungen in einem realen Lastwagendieselmotor durch Detektion der Anti-Stokes-Fluoreszenz nach Anregung bei 248 nm möglich sind.

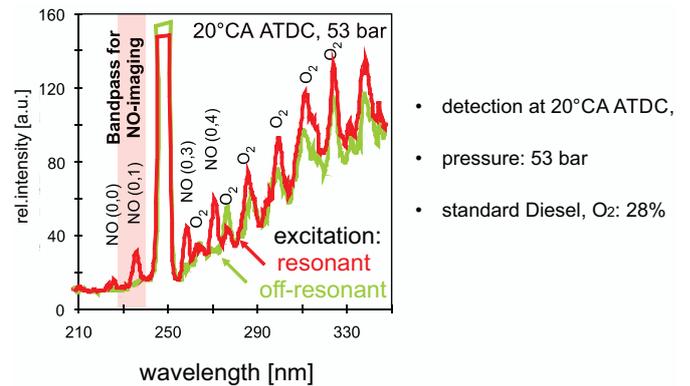


Abb. 13: Nachweis von Stickoxid im Brennraum eines ACTROS-Dieselmotors (Daimler, Stuttgart; PCI, Heidelberg [26]).

Wie Abb. 14 erläutert, kann durch Wahl der Reaktionsbedingungen im Motor für die beiden Schadstoffe Ruß und NO eine Optimierung erreicht werden, die die Grenzwerte für die EURO 4 Norm erfüllt. Bei Einführung der EURO 5 Norm hatte der Einbau eines Partikelfilters für Dieselfahrzeuge die höchste Priorität. Zur Vermeidung einer Verstopfung durch zu hohe Rußbelastung wurde der Filter bei etwa 600 °C freigebrannt. Im

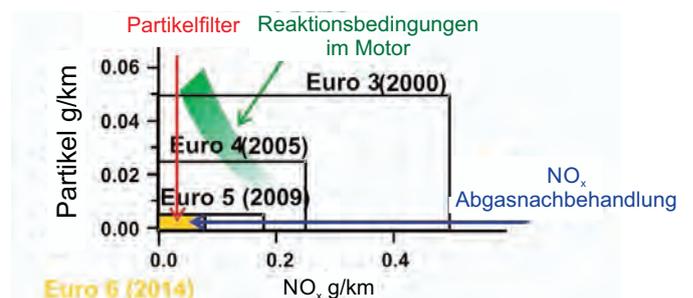
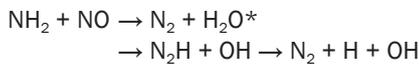


Abb. 14: Gleichzeitige Reduktion von Stickoxiden und Partikelemission durch Modifikation der dieselmotorischen Verbrennung im Rahmen der EURO-Normen.

Stadtverkehr und bei geringen Umgebungstemperaturen kann über NO₂ noch eine Rußoxidation erreicht werden. Die unter diesen Bedingungen vom Gesetz erlaubten höheren NO_x-Emissionen konnten daher von Anfang an nur als Zwischenstation angesehen werden, die über den Einsatz nachgeschalteter chemischer Prozesse weiterentwickelt werden musste.

NICHTKATALYTISCHE REDUKTION VON STICKOXIDEN IN GROßFEUERUNGSANLAGEN

Eine überraschend effektive chemische Elementarreaktion, die erstmals von unserer Arbeitsgruppe beschrieben wurde [27], ist die Umsetzung von NO mit NH₂-Radikalen, die bereits bei Zimmertemperatur in nur wenigen gaskinetischen Stößen NO zu N₂ reduzieren kann (s. Abb. 15).



Die H₂O*-Moleküle nehmen die freiwerdende Reaktionswärme in Form von Schwingungsanregung auf (T_{vib} ~ 10⁴ K) [28].

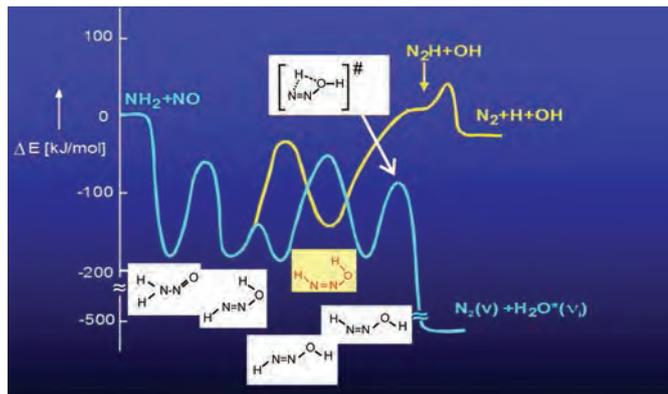


Abb. 15: Potentialenergiendiagramm für die Reaktion NH₂ + NO [29].

Bei höheren Temperaturen nimmt der Anteil des freie H und OH-Radikale bildenden Reaktionsweges zu [29, 30], so dass in einer Kettenreaktion mit NH₃



wieder NH₂-Radikale nachgebildet werden. Modellierung und Experimente zeigen, dass über diese Kettenreaktion in einem „Temperaturfenster“ eine über 90 % nichtkatalytische Reduktion von NO möglich ist. Bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen kann der Reduktionsbereich noch etwas zu tieferen Temperaturen verschoben werden (s. Abb. 16), so dass typische Abgastemperaturen von stationären Feuerungsanlagen ausreichen [31]. Bei tiefen Temperaturen (unterhalb 750 °C) ist die Radikalkonzentration im Rauchgas zu klein, sodass keine NH₂-Radikale zur Reduktion von NO gebildet werden können. Auf der Hochtemperaturseite (ab ca. 950 °C) setzen die Oxidationsreaktionen des NH₃ ein, die bei weiteren Temperaturerhöhungen zur zusätzlichen Bildung von NO aus NH₃ führen.

Beim Einsatz der Verfahren muss jedoch gewährleistet sein, dass im Rauchgas der NH₃ Grenzwert nicht überschritten wird.

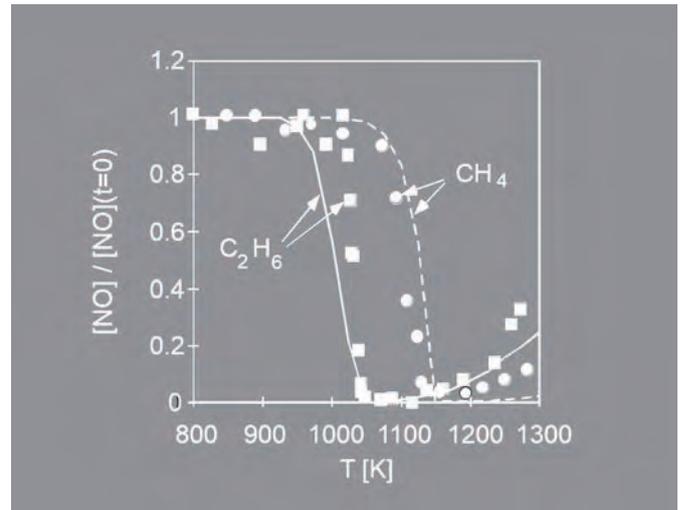


Abb. 16: Temperaturfenster bei der nichtkatalytischen NO-Reduktion bei Zusatz von Kohlenwasserstoffen [31]. Punkte: Messungen, Kurven: Modellrechnungen

Benutzt man zum NH₃-Nachweis eine chemische Analyse mit Absaugvorrichtung, so erhält man lange Messzeiten (> 60 min), und es besteht die Gefahr von Fehlmessungen aufgrund der langsamen Einstellung der Gas-Oberflächen-Gleichgewichte für NH₃ und möglicher heterogener Reaktionen. Für eine in-situ NH₃-Konzentrationsmessung im Rauchgaskanal wurde daher auf der Basis eines ¹³CO₂-Wellenleiterlasers ein Laser-Messsystem entwickelt [32]. Durch Auswahl eines spektralen Fensters (geringe Absorption von H₂O und ¹²CO₂ im Rauchgas), Ausnutzung der Koizidenz zwischen der ¹³CO₂-Laserlinie und der NH₃-Absorptionslinie sowie Einsatz der differentiellen Absorption können NH₃-Konzentrationen von 1 ppm (10⁻⁶) berührungsfrei kontinuierlich nachgewiesen werden. Die gegenüber einer chemischen Analyse wesentlich verkürzte Messzeit ermöglicht den Einsatz des Gerätes zur Regelung der Reduktionsmittelzugabe bei den stark schwankenden Verbrennungsbedingungen, wie sie in Müllheizkraftwerken vorkommen. Auf diese Weise konnten NO-Reduktionsgrade von über 90 % auf nichtkatalytischem Wege in zahlreichen Müllverbrennungsanlagen weltweit erreicht werden.

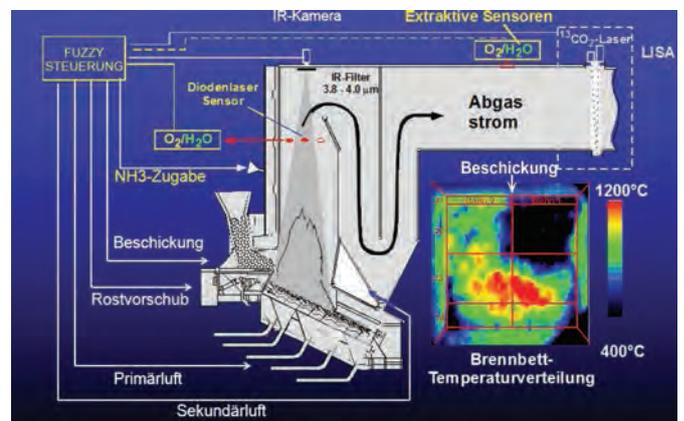


Abb. 17: Nichtkatalytische NO_x-Reduktion mit NH₃ und Optimierung einer Müllverbrennungsanlage durch Laserdiagnostik und „fuzzy“-Regeltechnik [33].

Durch Überlagerung der Strahlung zweier Halbleiterlaser bei 760 bzw. 812 Nanometern ist in ähnlicher Weise auch ein simultaner in-situ Nachweis für Sauerstoff und Wasser mit großer Genauig-

keit und guter Zeitauflösung erreichbar. Damit ist die Steuerung in einer „gestuften“ Verbrennung möglich, die eine Reduktion der primären Stickoxidbildung erlaubt. Mit den in Abb. 17 dargestellten optischen Regelsystemen [33] lassen sich auch die Emissionen von Dioxinen und Furanen bei der Müllverbrennung auf unter 10 Pico(10^{-12}) Gramm pro Kubikmeter Rauchgas reduzieren. Dieser Wert liegt mindestens um den Faktor 10 unter der Menge, die aus einer einzigen Zigarette kommt.

SELEKTIVE KATALYTISCHE NO_x-REDUKTION IM DIESELABGAS

Bei der Verbrennung im Dieselmotor kann in den Abgasen das in Abb. 16 gezeigte Temperaturfenster nicht erreicht werden, so dass für die Umsetzung mit NH₃ ein Katalysator (SCR) erforderlich ist. Wie in Abb. 18 dargestellt, wird vor diesem SCR-Katalysator über die Thermolyse einer eutektischen 32,5 vol % Harnstoff-Wasserlösung (Handelsname AdBlue®) und die anschließende Hydrolyse von HNCO Ammoniak hergestellt. Als Katalysatormaterial werden sowohl Vanadiumoxid als auch Fe- und Cu-basierte Zeolithe eingesetzt [21].

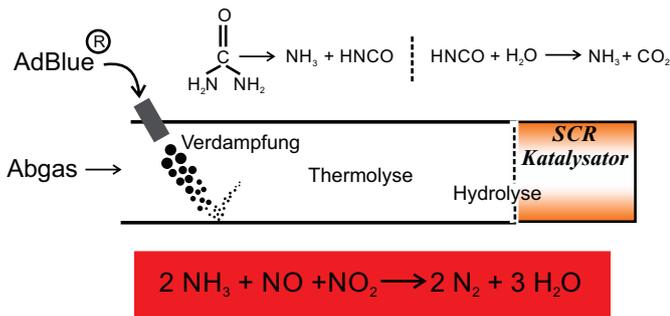


Abb. 18: Reduktion von Stickoxid durch Harnstoff mit einem SCR-Katalysator (O. Deutschmann, Karlsruhe).

Das gesamte System mit Abgasrückführung, der Lambda-Sonde, einem Dieseloxydations-Katalysator (DOC), in dem über Platin im Sauerstoffüberschuss NO zu NO₂ oxidiert wird (Ziel ist eine 50 % Konversion) sowie Dieselpartikelfilter (DPF) und SCR zeigt Abb. 19. Die externe Zugabe von Harnstoff wird längerfristig nur eine Zwischenlösung sein. In zukünftigen Systemen wird versucht, das Reduktionsmittel NH₃ direkt aus den Abgasen zu synthetisieren.

Durch die verschiedenen NO_x-Minderungsmaßnahmen SCR (Abgasrückführung, Stufung der Verbrennung, nichtkatalytische und katalytische NO_x-Reduktion) konnte in den letzten Jahren insbesondere im PKW-Bereich die NO_x-Belastung signifikant gesenkt werden (s. Abb. 20).

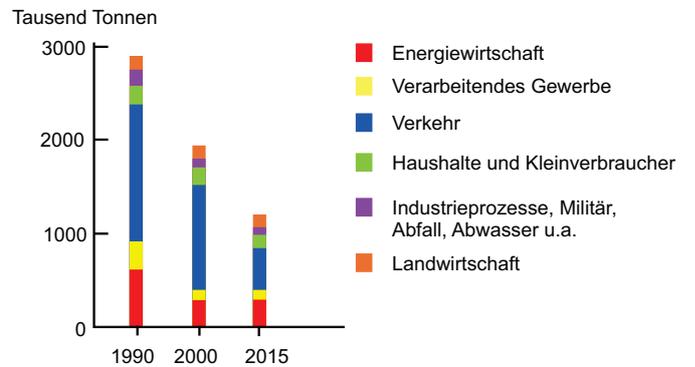


Abb. 20: Entwicklung der NO_x-Emissionen (gerechnet als NO₂) in Deutschland (Umweltbundesamt).

Bei der neuesten Abgasnorm, (EURO6d TEMP) werden nun erstmals im Realbetrieb auf der Straße (Real Driving Emissions RDE) NO_x-Emissionen von 20-60 mg/km erreicht und in Testfahrten validiert. Damit verfügt Europa über die anspruchsvollste Gesetzgebung überhaupt, die eine Überprüfung unter realen

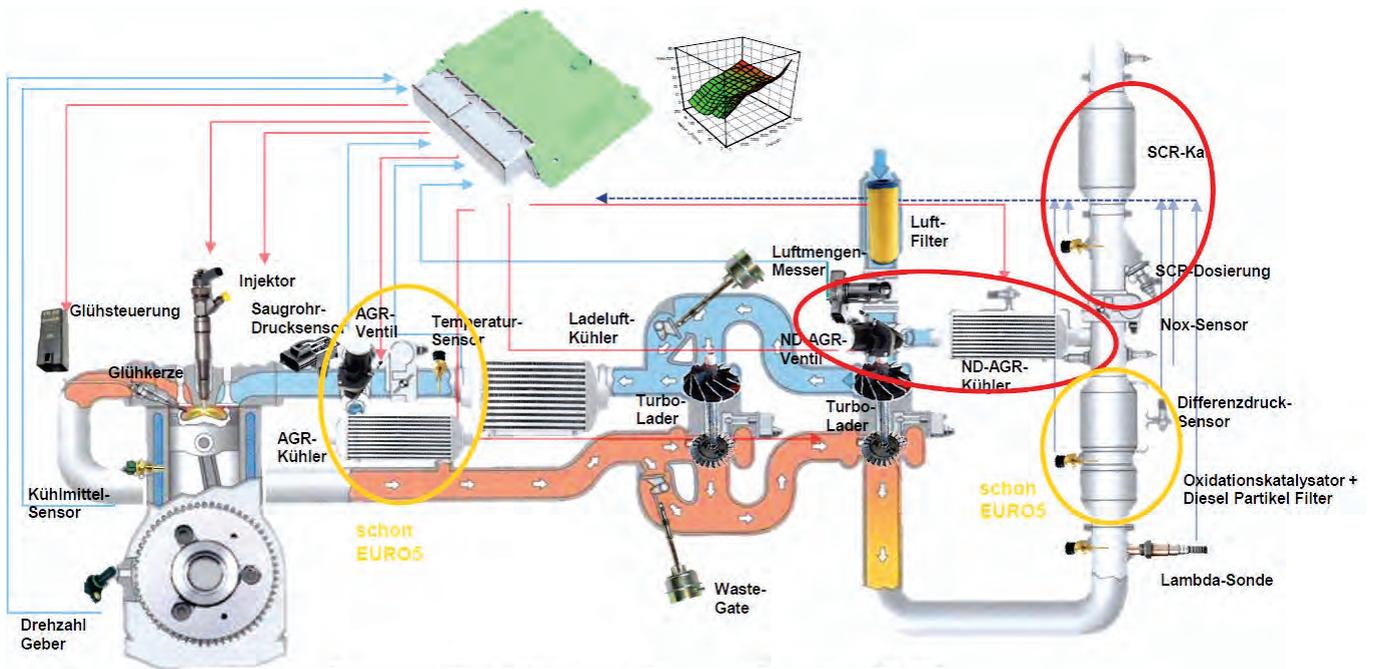


Abb. 19: Abgasreinigung in einem Dieselmotor nach der EURO 6 Norm ([34] nach T. Koch, Karlsruhe).

Bedingungen (vollbeladen, sportliche Fahrweise, Bergstrecken, Temperaturen von -7 °C) auch nach längeren Betriebsdauern erlaubt. Eine hierfür geeignete Messtechnik (ICAD) wurde am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg entwickelt [35] (s. Abb. 21). Dabei wird die differenzielle Absorption (DOAS) durch eine Intracavityanordnung verstärkt, sodass NO₂-Konzentrationen im ppb-Bereich erfasst werden können (Zeitauflösung 2 sec., Genauigkeit 0,5 ppb).

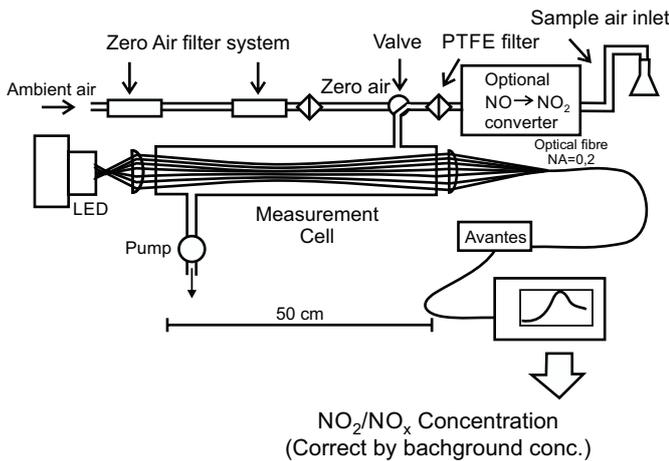


Abb. 21: Anordnung zur RDE-NO₂-Messung (D. Pöhler, M. Horbanski, U. Platt, [35]).

Derartige RDE (Real Driving Emissions)-Messungen liefern wichtige Hinweise für die strategischen Überlegungen die geforderten Grenzwerte durch kurzfristige Maßnahmen an den Messstationen zu erreichen. So zeigen RDE-Messungen in Mainz aus dem Jahre 2014, dass die für einzelne Fahrzeugkategorien gemessenen Anteile der NO₂-Emission deutlich von den in Modellrechnungen angenommenen Verteilungen abweichen kann.

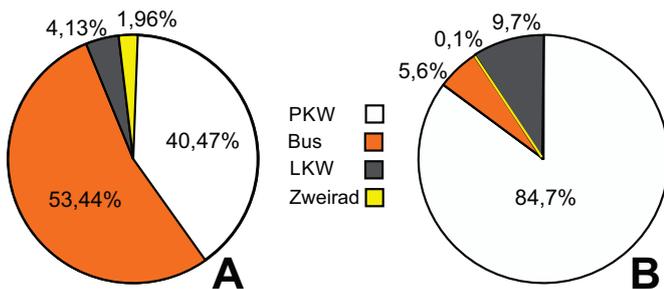


Abb. 22: (A) Beiträge der einzelnen Fahrzeugkategorien zu den in Mainz gemessenen NO₂ Konzentrationen. (B) Standard Modellrechnungen für NO₂ Emissionen.

Aus diesen Daten wurde berechnet, dass man die NO₂-Emissionen um 45 % reduzieren kann, wenn die stärksten Emittenten (7,6 % der Fahrzeuge) ausgeschlossen werden [35].

Da die NO₂-Emissionen der gegenwärtigen Fahrzeugflotte stark von der Fahrweise abhängen (Faktor 2-3), könnte auch durch Aufbau von Verkehrsleitsystemen und mathematischer Modellierung eine Optimierung in Hinblick auf minimale NO₂-Emissionen bei maximalem Fahrzeugdurchlass erreicht werden.

Bei der gegenwärtigen Diskussion der NO₂-Grenzwerte an verkehrsreichen Straßen von 40 µg/m³ ist auch zu bedenken, dass

in den USA der Immissionsgrenzwert bei 100 µg/m³ liegt und bei Betrieb eines Gasherdes in der Küche Werte bis 4000 µg/m³ gemessen werden können.

ELEKTROMOBILITÄT

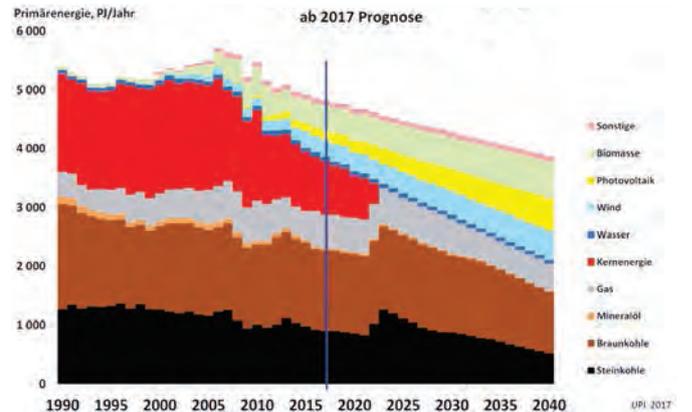


Abb. 23: Primärenergieeinsatz bei der Stromerzeugung in Deutschland ([36]).

Der eindrucksvolle Vorteil des elektrischen Antriebs (E-PKW) gegenüber dem Verbrennungsmotor ist neben den geringen lokalen Schadstoffemissionen (Reifenabrieb, reduzierter Bremsenabrieb durch Energierückgewinnung) vor allen Dingen der hohe Umwandlungsgrad von elektrischer in mechanische Energie von über 90 %, während der Energieerhalt des Treibstoffs im Verbrennungsmotor nur zu etwa 25-40 % in mechanische Energie umgewandelt werden kann. Insbesondere für die Bedingungen des Kurzstreckenbetriebes ist der Elektroantrieb sehr gut geeignet. Wichtig ist daher in nächster Zeit die rasche Umsetzung neuer Mobilitätskonzepte (E-Carsharing, E-Busse in den Städten). Kein Abgasreinigungssystem kann bei Kurzstreckenfahrten z. B. von 1-2 km in den Kindergarten schon richtig arbeiten!

Allerdings spielen fossile Brennstoffe bei der gegenwärtigen Stromerzeugung in Deutschland noch eine zentrale Rolle. Durch den Ausstieg aus der Kernenergie wird sich dieser Anteil in den nächsten Jahren noch weiter erhöhen (s. Abb. 23) Bei starker Zunahme der Zahl der E-PKW würden aufgrund der betriebswirtschaftlichen Kriterien vermehrt Kraftwerke mit höheren CO₂-Emissionen zum Einsatz kommen. Damit liegen die durch den E-PKW in Deutschland verursachten zusätzlichen CO₂-Emissionen über den von Benzin- und Dieselfahrzeugen (s. Abb. 24). Die in der Abbildung gezeigten CO₂-Emissionen durch die Stromherstellung müssen beim Einsatz eines Braunkohlekraftwerkes noch um 20 % erhöht werden.

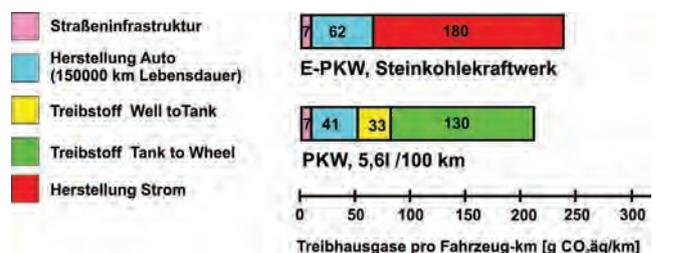


Abb. 24: Spezifische CO₂-Emissionen von Elektro- und normalen PKW (THELMA, ETH Zürich 2013).

Beim weiteren Ausbau des Stromnetzes mit alternativen Quellen sollte in Zukunft vermehrt an einer europäischen Lösung gearbeitet werden (s. Abb. 25), um die verglichen mit Deutschland z. B. in Spanien um 50 % höhere Leistung von Photovoltaik-Anlagen zu nutzen. Gleichzeitig sind in einem solchen gesamt-europäischen Netz erneuerbare Quellen stärker grundlastfähig.

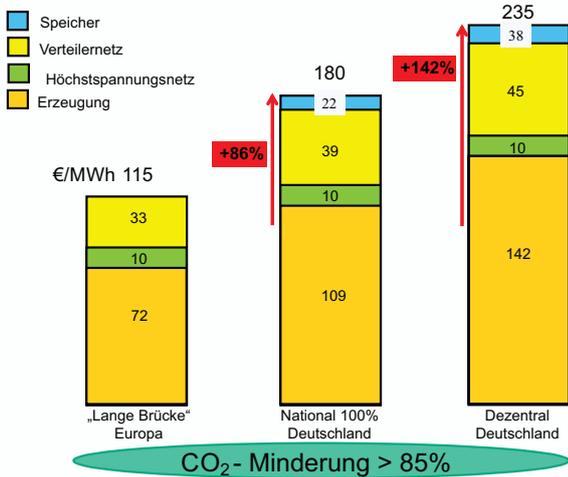


Abb. 25: Stromkosten erneuerbarer Energiequellen bei europäischer, nationaler und dezentraler Lösung (Dr. Frank Detlef Drake, RWE).

Hinzu kommt das Problem der Speicherung von elektrischer Energie in modernen Batterien, die eine wesentlich höhere Masse verglichen mit flüssigen Treibstoffen erfordert (s. Abb. 26). Analysen zeigen, dass bis 2030 keine echten alternativen Technologien zur Lithiumionenbatterie (LIB) zu erwarten sind, welche den Anforderungen für den Einsatz in Elektrofahrzeugen genügen. Neue Systeme, wie Li-S und Li-Luft stehen mit vielen Herausforderungen noch mitten in der Grundlagenforschung. Die Lernkurven aus der Entwicklung der kleinformatigen LIB-Technologie für Anwendungen in der Consumer-Elektronik zeigen, dass bis 2025 eine Verdopplung der Energiedichte auf 300 Wh/l bei über 10³ Ladezyklen [37] und eine Kostenreduktion von gegenwärtig 200-250 €/kWh auf 100 €/kWh möglich sein sollten [38]. Interessante Nebeneffekte einer starken E-Mobilität kann man derzeit bereits in Norwegen beobachten. So werden E-PKWs vorwiegend als Zweit- und Dritt-PKWs

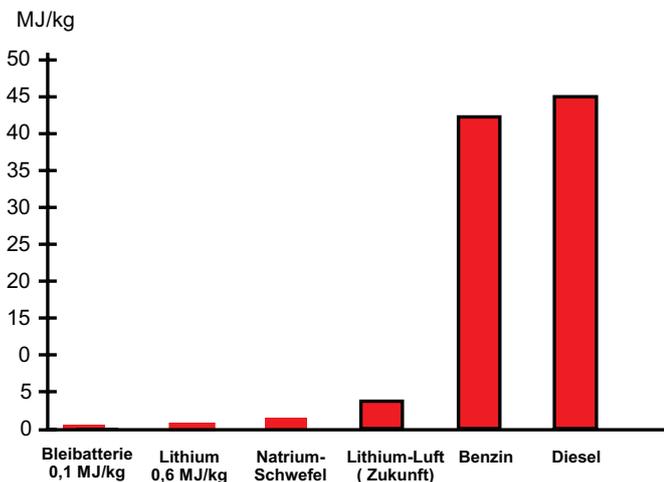


Abb. 26: Energiedichte verschiedener Energieträger [36].

angeschafft, mit der Folge, dass die Nutzung des öffentlichen Nahverkehrs bei den Käufern von E-PKWs um 82 % zurückging [36]. Auch die Ladeinfrastruktur stößt inzwischen in Norwegen an Grenzen. Hier sind in Deutschland in nächster Zeit noch signifikante Investitionen (Normung der Ladestecker, Dichte der Ladestationen, Hochleistungsladestationen, Intelligente Stromnetze zur Nutzung der E-PKW als Energiespeicher) notwendig.

Des Weiteren muss der Energie- und Ressourcenverbrauch bei der Batterieherstellung berücksichtigt werden. Gegenwärtig stammen über 70 % aller weltweit gelieferten Batterien für E-PKW aus China. In China entstehen gegenwärtig in jeder Woche 2 neue Kohlekraftwerke und China ist der mit Abstand globale CO₂-Hauptemittent (29 % der CO₂-Emissionen der Welt). Nach dem Pariser Klimaabkommen dürfen die CO₂-Emissionen in China von gegenwärtig 7,7 t bis zum Jahre 2030 auf 14 t pro Jahr und Einwohner steigen, während diese in der EU von gegenwärtig 6,9 auf 4 t pro Jahr und Einwohner sinken sollen [39].

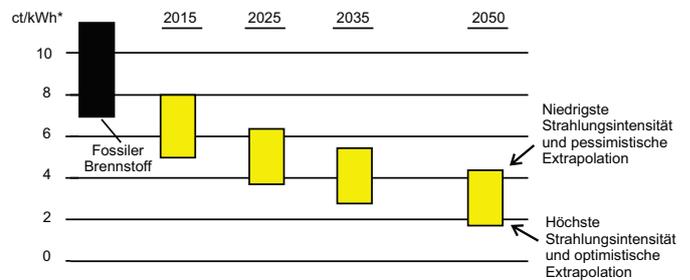


Abb. 27: Erwartete Entwicklung der Kosten für Solarstrom in Zentral- und Südeuropa [43].

Daher sprechen Energiedichte, CO₂-Emissionen und gegenwärtige Verteilungssysteme für den Verbrennungsmotor, wobei in Zukunft das Augenmerk stärker auf die Erzeugung alternativer Kraftstoffe aus erneuerbaren Energien liegt. So wird z. B. im Audi e-gas Projekt [40] seit 2013 mit regenerativ erzeugtem Strom per Elektrolyse zunächst Wasserstoff hergestellt, der zusammen mit CO₂ aus einer Biogasanlage die Erzeugung von Methan zur Einspeisung in das Erdgasnetz ermöglicht. Damit können Audi A3 g-tron Fahrzeuge CO₂-neutral betankt werden. Andererseits kann man einen mit Methan betriebenen Verbrennungsmotor auch zur Produktion von Synthesegas als „Polygenerator“ nutzen [41, 42]

Die Lernkurve der Photovoltaik (s. Abb. 27) lässt eine deutliche Kostenreduktion für die Herstellung synthetischer Kraftstoffe (Methanol, OME, DME) mit Hilfe erneuerbarer Energiequellen erwarten. Diese teiloxydierten Verbindungen erzeugen im Dieselmotor kaum Ruß, so dass auch die primäre NO-Bildung deutlich reduziert werden kann (s. Abb. 14). Ein „break-even“ bei den Herstellungskosten von Methanol aus Erdgas gegenüber dem Weg über die Wasserelektrolyse und CO₂-Nutzung aus der Atmosphäre wird bei einem Strompreis von 1 ct/kWh und einer Elektrolyselaufzeit von 7000 h/Jahr erwartet. [43].

SCHLUSSBETRACHTUNG

Im Jahre 1982 hielt ich einen Vortrag im Physikalischen Kolloquium der Universität Heidelberg über unsere Pläne zur zukünftigen Verbrennungsforschung im Rahmen des TECFLAM-Projektes,

in dem über 200 Wissenschaftler der Universitäten Heidelberg, Stuttgart, Karlsruhe und der DLR über das Thema „Mathematische Modellierung und Lasermesstechnik von Verbrennungsprozessen“ zusammenarbeiten konnten. Danach kontaktierten mich die Herren vom Vorstand der ABB und meinten: „im Jahre 2000 fahren in Heidelberg nur noch Elektroautos, denn wir haben die Schwefelnatriumbatterie entwickelt und können Ihnen ein solches Fahrzeug probeweise zur Verfügung stellen. Verbrennungsforschung ist eigentlich nicht mehr nötig“. Kurze Zeit später kam es zu einer Reihe von schweren Unfällen bei denen durch Brände das vorläufige Ende der Schwefelnatriumbatterie im E-PKW eingeläutet wurde. Inzwischen haben wir wesentlich realistischere Randbedingungen für die Elektromobilität. Wie auch in anderen Technologieentwicklungen kann die Elektromobilität ein exponentielles Wachstum erreichen und gespeist aus nachhaltiger Stromversorgung einen wichtigen Beitrag zu den Klimazielen liefern, doch auch der Verbrennungsmotor mit Kraftstoffen aus nichtfossilen Quellen (bioliq®, Algenkraftstoff, künstliche Photosynthese, Elektrolyse) wird sicher noch eine Zukunft haben.

Am Wohlsten fühle ich mich allerdings, wenn ich mit meinem Fahrrad von meinem Heimatdorf auf autofreien Straßen im Leinetal nach Göttingen radle. Ein Wermutstropfen ist allerdings die Tatsache, dass der Verschleiß meiner Fahrradfelgen infolge der Bremsmanöver im Bereich von 0,1 mm pro 1000 km liegt. Dies erzeugt Partikelemissionen von 2-3 mg/km. Im Auspuff eines modernen Euro 6 d Temp Dieselmotors finden sich nur 0,2 – 0,3 mg/km! Aber Feinstaub ist nicht gleich Feinstaub, doch das ist eine weitere Geschichte.

Danksagung

Bei den Kollegen W. Bessler (Offenburg), H. Bockhorn (Karlsruhe), O. Deutschmann (Karlsruhe), J. Janicka (Darmstadt), T. Koch (Karlsruhe), L. Plass (Kronberg), D. Pöhler (Heidelberg), U. Pöschl (Mainz), C. Schulz und H. Wiggers (Duisburg), F. Vahrenholt (Hamburg) möchte ich mich herzlich für wichtige Hinweise und die Überlassung von Material bedanken. Frau B. Wagner danke ich für die Anfertigung der Illustrationen.

PUBLIKATIONEN

- [1] Stohl, A. et al., *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 10529 (2015)
- [2] Y. Cheng et al. *Sci. Adv.*, **2**; e1601530 (2016)
- [3] http://processnet.de/processbet/media/Strategy+paper+fine+particles_p-9110.pdf, (2014)
- [4] K. Reinmuth-Selzle, et al. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 4119 (2017)
- [5] U. Pöschl, M. Shiraiwa, *Chem. Rev.* **115**, 4440 (2015)
- [6] R. Beelen, G. Hoek, P. A. van den Brandt, R. A. Goldbohm, P. Fischer, L.J. Schouten, B. Armstrong, B. Brunekreef, *Epidemiology* **19**, 702 (2008)
- [7] U. Gehring, J. Heinrich, U. Krämer, V. Grote, M. Hochadel, S. Sugiri, M. Kraft, K. Rauchfuss, H.G. Eberwein, H.E. Wichmann, *Epidemiology* **17**, 545, (2006)
- [8] P.S.J. Lakey, T. Berkemeier, H. Tong, A.M. Arangio, K. Lucas, U. Pöschl, M. Shiraiwa, *Nature* doi:10.1038/srep32916 (2016)
- [9] F.Liu et al., *Faraday Discuss.* DOI: 10.1039/c7fd00005g (2017)
- [10] Y.B. Zeldovich, *Acta Physicochim. USSR* **21**, 577 (1946)
- [11] C.P. Fenimore, **13. Symp. (International) on Comb.**, p. 373 (1971)
- [12] J. Wolfrum, *Chemie Ingenieur Technik*, **44**, 656 (1972)
- [13] P. Glarborg, A.D. Jensen, J.E. Johnsson, *Prog. in Energy and Combustion Sciences* **29**, 89 (2003)
- [14] G. Damköhler, *Z. Elektrochem*, **46**, 601 (1940)
- [15] R. Borghi, *Science* (C. Bruno, C. Casci, Hrsg.) Pergamon (1985)
- [16] N. Peters, **21. Symp. (International) on Comb.**, p. 1231 (1986)
- [17] A. Gill, E. Gutheil, J. Warnatz, *Proc. COMODIA*, **583**, JSME, Yokohama (1994)
- [18] C.Schulz, B. Yip, V. Sick, J. Wolfrum, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 259 (1995)
- [19] G. Josefsson, I Magnusson, F. Hildenbrand, C. Schulz, V. Sick, **27. Symp. (International) on Comb.**, p. 2085 (1998)
- [20] W.G. Bessler C. Schulz, M. Hartmann, M. Schenk, *SAETechnical Paper Series No. 2001-01-1978* (2001)
- [21] O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Chemie Ingenieur Technik* **85**, 595 (2013)
- [22] H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *Chapter 12 in Applied Combustion Diagnostics*, (Eds. K. Kohse-Höinghaus, J. Jeffries), Taylor & Francis (2002)
- [23] U. Metka, M. G. Schweitzer, H.R. Volpp, J. Warnatz, J. Wolfrum. *Z. f. Phys. Chem.* **214**, 865 (2000)
- [24] W. G. Bessler, M. Hofmann, F. Zimmermann, G. Suck, J. Jakobs, S. Nicklitzsch, L. Tonghun, J. Wolfrum, C. Schulz, **30. Symp. (International) on Comb.**, p. 2667 (2005)
- [25] www.lifsim.com
- [26] F. Hildenbrand, C. Schulz, J. Wolfrum, F. Keller, E. Wagner, **28. Symp. (International) on Comb.** p. 1137 (2000)
- [27] M. Gehring, K. Hoyermann, H. Schacke, J. Wolfrum, **14. Symp. (International) on Comb.** p. 99 (1973)
- [28] T. Dreier, J. Wolfrum **20. Symp. on Comb.**, p. 695 (1984)
- [29] J.A. Miller, S.J. Klippenstein, *J.Phys. Chem.* **104**, 2061 (2000)
- [30] B. Atakan A. Jacobs, M. Wahl, R. Weller, J. Wolfrum, *J. Chem. Phys. Lett.* **155**, 609 (1989)
- [31] R. Hemberger, S. Muris, K.-U. Pleban. J. Wolfrum, *Combustion and Flame* **99**, 660 (1994)
- [32] W. Meienburg, H. Neckel, J. Wolfrum, *Appl. Phys.* **B51**, 94 (1990)
- [33] V. Ebert, J. Fitzer, I. Gerstenberg, K.-U. Pleban, H. Pitz, J. Wolfrum, M. Jochem, J. Martin, **27. Symp. (International) on Comb.** p. 1301 (1998)
- [34] M. Zimmermann, *Motor Technische Zeitschrift*, 01 (2015)
- [35] D. Pöhler, U. Platt *Research Journal Ruperto Carola* **No. 9**, 53 (2016)
- [36] D. Teufel, S. Arnold, P. Bauer, T. Schwarz, *UPI-Bericht* **Nr. 79** (2017)
- [37] Road map_Energiespeicher. Pdf und C. Schulz private Mitteilung
- [38] B. Nykvist, M. Nilsson, *Nature Climate Change* **5**, 329 (2015)
- [39] F. Vahrenholt, private Mitteilung
- [40] Audi-e-gas Project
- [41] H. Gossler, O. Deutschmann, *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 11046 (2015)
- [42] R. Hegner, B. Atakan, *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 1287 (2016)
- [43] L. Plass, private Mitteilung