

Heiner Grimm

**Die Emission von Benzol und anderen
Kohlenwasserstoffen im Abgas von
Ottomotoren und ihre Beeinflussung durch
katalytische Abgasnachbehandlung**

Doktorarbeit / Dissertation

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de/> abrufbar.

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

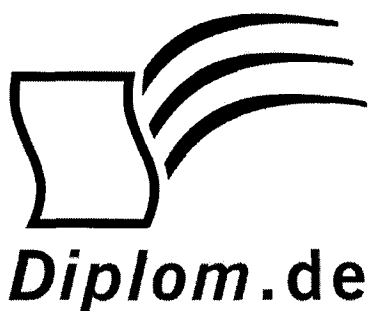
Copyright © 1988 Diplomica Verlag GmbH
ISBN: 9783832450915

Die Emission von Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen im Abgas von Ottomotoren und ihre Beeinflussung durch katalytische Abgasnachbehandlung

Heiner Grimm

Die Emission von Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen im Abgas von Ottomotoren und ihre Beeinflussung durch katalytische Abgasnachbehandlung

Dissertation
an der Technischen Universität Clausthal
Fachbereich Chemie
Dezember 1988 Abgabe



Diplomica GmbH _____
Hermannstal 119k _____
22119 Hamburg _____
Fon: 040 / 655 99 20 _____
Fax: 040 / 655 99 222 _____
agentur@diplom.de _____
www.diplom.de _____

ID 5091

Grimm, Heiner: Die Emission von Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen im Abgas von Ottomotoren und ihre Beeinflussung durch katalytische Abgasnachbehandlung /

Heiner Grimm - Hamburg: Diplomica GmbH, 2002

Zugl.: Clausthal-Zellerfeld, Technische Universität, Dissertation, 1988

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtes.

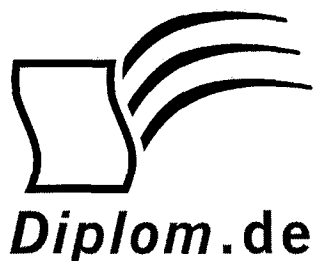
Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Informationen in diesem Werk wurden mit Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden, und die Diplomarbeiten Agentur, die Autoren oder Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für evtl. verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

Diplomica GmbH

<http://www.diplom.de>, Hamburg 2002

Printed in Germany



Wissensquellen gewinnbringend nutzen

Qualität, Praxisrelevanz und Aktualität zeichnen unsere Studien aus. Wir bieten Ihnen im Auftrag unserer Autorinnen und Autoren Wirtschaftsstudien und wissenschaftliche Abschlussarbeiten – Dissertationen, Diplomarbeiten, Masterarbeiten, Staatsexamensarbeiten und Studienarbeiten zum Kauf. Sie wurden an deutschen Universitäten, Fachhochschulen, Akademien oder vergleichbaren Institutionen der Europäischen Union geschrieben. Der Notendurchschnitt liegt bei 1,5.

Wettbewerbsvorteile verschaffen – Vergleichen Sie den Preis unserer Studien mit den Honoraren externer Berater. Um dieses Wissen selbst zusammenzutragen, müssten Sie viel Zeit und Geld aufbringen.

<http://www.diplom.de> bietet Ihnen unser vollständiges Lieferprogramm mit mehreren tausend Studien im Internet. Neben dem Online-Katalog und der Online-Suchmaschine für Ihre Recherche steht Ihnen auch eine Online-Bestellfunktion zur Verfügung. Inhaltliche Zusammenfassungen und Inhaltsverzeichnisse zu jeder Studie sind im Internet einsehbar.

Individueller Service – Gerne senden wir Ihnen auch unseren Papierkatalog zu. Bitte fordern Sie Ihr individuelles Exemplar bei uns an. Für Fragen, Anregungen und individuelle Anfragen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung. Wir freuen uns auf eine gute Zusammenarbeit.

Ihr Team der Diplomarbeiten Agentur

Diplomica GmbH _____
Hermannstal 119k _____
22119 Hamburg _____

Fon: 040 / 655 99 20 _____
Fax: 040 / 655 99 222 _____

agentur@diplom.de _____
www.diplom.de _____

1. Inhaltsverzeichnis

1. Inhaltsverzeichnis.....	1
2. Einleitung / Problemstellung.....	3
2.1 Einleitung.....	3
2.2 Problemstellung.....	4
3. Versuchsplanung.....	6
3.1 Übersicht über den Versuchsumfang.....	6
3.2 Versuchsträger.....	9
3.3 Kraftstoffe.....	10
3.4 Betriebspunkte.....	14
4. Meßwerterfassung; apparativer Teil und Auswertung.....	16
4.1 Prüfstand, Meß- und Registriereinrichtungen.....	16
4.2 Die Analytik zur Messung der differenzierten Kohlenwasserstoffe (DK).....	19
4.3 Abgasprobenahme.....	28
4.4 Kalibrier gases.....	30
4.5 Auswertung der Meßergebnisse.....	32
5. Versuchsergebnis zum Einfluß der motorischen Verbrennung auf die Kohlenwasserstoffemission mit Grundsatzdarstellung und nach Parametern geordneten Versuchsabschnitten.....	37
5.1 Grundsätzliche Diskussion des Einflusses der motorischen Verbrennung auf die Kohlenwasserstoffemission und Stand des Wissens und der Technik.....	37
5.2 Einfluß der Kraftstoffzusammensetzung.....	55
5.2.1 Bewertung des Einflusses einzelner Kraftstoffbestandteile auf die Emission einer bestimmten Substanz.....	55
5.2.2 Einfluß der im Kraftstoff enthaltenen Paraffine auf die Kohlenwasserstoffemissionen.....	57
5.2.3 Einfluß der im Kraftstoff enthaltenen Olefine auf die Kohlenwasserstoffemissionen.....	61
5.2.4 Einfluß der im Kraftstoff enthaltenen Aromaten auf die Kohlenwasserstoffemissionen.....	64
5.2.5 Einfluß von Methanol auf die Kohlenwasserstoffemissionen.....	74
5.2.6 Einfluß von Bleitetraethyl auf die Kohlenwasserstoffemissionen.....	82
5.2.7 Berechnung der Benzolemission aus der Kraftstoffzusammensetzung und den Stoffspezifischen Benzolemissionen.....	86
5.3 Einfluß der Art der Gemischbildung.....	89
5.4 Einfluß des Betriebszustandes des Motors.....	93

6. Versuchsergebnis zum Einfluß einer katalytischen Abgasnachbehandlung mit Grundsatzdarstellung und Versuchsabschnitten.....	120
6.1 Grundsätzliche Diskussion der Kohlenwasserstoffumsetzung am Abgaskatalysator und Stand des Wissens und der Technik.....	120
6.2 Verhalten der Kohlenwasserstoffe an einem Abgaskatalysator beim Betrieb des Motors mit stöchiometrischem Kraftstoff-Luft-Gemisch.....	127
6.3 Verhalten der Kohlenwasserstoffe an einem Abgaskatalysator beim Betrieb des Motors im Luftmangelbereich.....	134
7. Zusammenfassung.....	146
8. Anhang.....	149
8.1 Literaturverzeichnis.....	149
8.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen.....	155
8.3 Ergebnisse der Zusatzversuche mit unterschiedlichen Katalysatoren; spezifische Emissionen der Kohlenwasserstoffe.....	159

2.1 Einleitung

Seit geraumer Zeit gehören die Kohlenwasserstoffe zu den gesetzlich limitierten Komponenten im Abgas von Verbrennungsmotoren. Die zu ihrer Summenbestimmung bisher üblichen Methoden (zunächst NDIR, später zunehmend von kontinuierlich arbeitenden FID's verdrängt) weisen einige schwerwiegende Nachteile auf. Vor allem beim FID werden eine ganze Reihe teiloxidierten Verbindungen miterfaßt, so daß man hier strenggenommen nicht mehr von "Kohlenwasserstoffbestimmung" sprechen darf. Ein noch größerer Schwachpunkt dieser Methode liegt darin, daß die gewonnenen Meßwerte wegen der unterschiedlichen Umweltrelevanz der einzelnen Kohlenwasserstoffe praktisch keine Rückschlüsse auf die tatsächliche Belastung von Mensch und Umwelt zulassen. Trotz dieses sehr unbefriedigenden Zustandes sind innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte weltweit zunehmend Emissionsgrenzwerte für die sogenannten "Gesamtkohlenwasserstoffe" auf der Basis von FID-Messungen erlassen worden. Ungeachtet der sehr unterschiedlichen Zusammensetzung der vom FID erfaßten Substanzen bei den verschiedenen Arten von Verbrennungsmotoren unterliegen letztere alle denselben Grenzwerten. Diese kaum vertretbare Gleichstellung von Otto- und Dieselaabgasen fußt hauptsächlich auf einem erheblichen Defizit an wissenschaftlich untermauerten Erkenntnissen sowohl was die Auswirkung einzelner Kohlenwasserstoffe auf Mensch und Umwelt betrifft als auch über Art und Menge der emittierten Einzelverbindungen aus dieser Substanzklasse.

Die aus umweltpolitischen Gründen eigentlich gebotene Einführung von Einzelgrenzwerten wenigstens für die bedeutsamsten Kohlenwasserstoffe in den Abgasen von Kraftfahrzeugen setzt daher umfangreiche Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet voraus. Neben den im Abgas ebenfalls vorkommenden polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (kurz PAK), welchen schon längere Zeit eine besondere Bedeutung als Carcinogene beigemessen wird, sind in den letzten Jahren sowohl das Benzol -wohl hauptsächlich wegen seiner erst jüngst bestätigten krebserzeugenden Wirkung- sowie seine Alkylhomologen ins Blickfeld der Öffentlichkeit geraten. Tatsächlich stellen diese Aromaten einen beachtlichen Teil der HC-Emission von benzinbetriebenen Ottomotoren dar und sind daher auch rein mengenmäßig von großer Bedeutung bei der Beurteilung schädlicher Auswirkungen von Ottoabgasen auf Mensch und Umwelt.

2.2 Problemstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit liegt darin, die für eine sachgerechtere Beurteilung der hygienischen Bedeutung von Kohlenwasserstoffemissionen aus Ottomotoren erforderlichen Grundkenntnisse zu erlangen bzw. zu vertiefen. Dies soll einerseits die Automobilproduzenten in die Lage versetzen, bereits bei der Auslegung zukünftiger Fahrzeugantriebe das Problem der Aromatenemission in angemessener Weise zu berücksichtigen und andererseits dem Gesetzgeber erste Entscheidungsgrundlagen in Bezug auf die Problematik der Kohlenwasserstoffemission zu vermitteln. Da der katalytischen Abgasreinigung in der näheren Zukunft voraussichtlich eine erhebliche Bedeutung bei der Minderung von Schadstoffemissionen zukommen wird, ist sie in die anzustellenden Untersuchungen einzubeziehen.

Der Versuchsumfang erstreckt sich zweckmäßigerweise auf eine Auswahl unterschiedlicher Fahrzeugmotoren mit jeweils unterschiedlicher Art der Gemischaufbereitung sowie mit einem Dreiwegekatalysator ausgerüstete Typen, einige ausgewählte Betriebspunkte und eine Anzahl verschiedener Kraftstoffe. Als solche sollen sowohl handelsübliche Realkraftstoffe oder ähnlich zusammengesetzte Versuchskraftstoffe als auch einfach zusammengesetzte vollsynthetische Gemische herangezogen werden, um einerseits möglichst realitätsnahe Meßergebnisse zu erhalten und andererseits das Verhalten einzelner Kraftstoffkomponenten gesondert untersuchen zu können. Dabei sind bei jedem einzelnen Versuch folgende Parameter zu ermitteln :

- Kraftstoffverbrauch b_e
- Luftverhältnis λ
- Emission von CO , NO_x , Gesamt-HC, CO_2 , O_2
- Emission von Benzol, Toluol, Xylol + Ethylbenzol (BTX)
- Emission von C_9 -Alkyларомaten, C_{10} -Alkyларомaten, Naphthalin
- Emission der Olefine bis 9 C-Atome aufgeschlüsselt nach Kohlenstoffzahl
- Abgastemperaturen am Eingang des Auslaßkrümmers für jeden Zylinder
- Gegebenenfalls Abgastemperaturen unmittelbar vor und hinter dem Katalysator
- Zündzeitpunkt
- Saugrohrunterdruck

Die Meßergebnisse vor allem der Emissionen von Benzol, Toluol und Xylol sollen in geeigneter Weise dargestellt und diskutiert werden. Die Emissionen der übrigen Kohlenwasserstoffe sollen hierbei nur soweit in die Diskussion einbezogen werden.

gen werden wie sie nach heutigem Wissenstand einen nennenswerten Beitrag zum Verständnis bezüglich der Benzolemission leisten.

3. Versuchsplanung

3.1 Übersicht über den Versuchsumfang

Im folgenden werden die verwendeten Versuchsträger, Kraftstoffe und Betriebspunkte durch einfache Buchstaben- bzw. Zahlensymbole gekennzeichnet. Die unterschiedlichen Motor/Gemischbildner/Gemischregelung-Kombinationen werden mit fortlaufenden Großbuchstaben A, B, C, D, E, F bezeichnet. Eine nachgestellte 1 oder 2 kennzeichnet im Bedarfsfall die Messung der Abgasbestandteile vor bzw. hinter einem nachgeschalteten Abgaskatalysator. Die verwendeten Kraftstoffe werden mit fortlaufenden Nummern von 1 bis 20, die Betriebspunkte mit fortlaufenden Nummern von 1 bis 5 bezeichnet. Eine nähere Zuordnung wird in den folgenden Unterkapiteln vorgenommen (s. Tabn. 3.2.1 bis 3.4.1).

Eine Übersicht über den bei Abschluß der experimentellen Arbeiten aktuellen Versuchsumfang vermittelt Tab. 3.1.1.

Tab. 3.1.1 Versuchsplanung (Erläuterungen s. Tab. 3.1.2)

Im folgenden verw.

Motorbezeichnung	A	B	C1	C2	D	E	F1	F2
Motorvariante	VW Typ EA 827				DB TYP M 102			
Gemischbildner	V	E	E,L	E,L	V	E	E,L	E,L
V = Vergaser								
E = Einspritzer								
L = Lambda-Regelung								
Abgasmessung	60 cm hinter Hosenr.		vor Kat.	hin- ter Kat.	60 cm hinter Hosenr.		vor Kat.	hin- ter Kat.

Kraftstoffe

1	DGMK 259 SVK vbl.	+	+			+	+		
2	DGMK 259 SVK unv.	+	+	+	+			+	+
3	100 % iso-Oktan	+	+	+	+	+	+	+	+
4	3 Mol-% Benzol ¹	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10 Mol-% Benzol ¹	+	+			+	+	+	+
6	5 Mol-% Toluol ¹	+	+			+	+	+	+
7	15 Mol-% Toluol ¹	+	+	+	+	+	+	+	+
8	5 Mol-% Xylol ¹	+	+			+	+	+	+
9	15 Mol-% Xylol ¹	+	+			+	+	+	+
10	5 M-% Ethylbz. ¹	+	+			+	+	+	+
11	10 M-% Ethylbz. ¹	+	+			+	+	+	+
12	10 M-% 1-Hexen ¹	+	+						
13	5 Vol-% MeOH ¹	+	+			+	+	+	+
14	M15 Synth.	+	+						
15	Synth.-1 unvbl.	+	+			+	+	+	+
16	Synth.-2 unvbl.	+	+	+	+	+	+	+	+
17	Synth.-1 vbl.	+	+						
18	Synth.-2 vbl.	+	+						
19	VK Arom. arm							+	+
20	VK Arom. reich							+	+

Betriebspunkt Nr.:

1	x	x	x	x	x	x	x	x
2	x	x	x	x	x	x	x	x
3	x	x			x	x	x	x
4	x	x			x	x	x	x
5	x	x	x	x	x	x	x	x

Tab. 3.1.2 Erläuterungen zu Tab. 3.1.1

1. Kraftstoffe

M 15 Synth. : 15 Vol-% Methanol / 15 Vol-% 1-Hexen¹
Synth.-1 unvbl. : 20 Mol-% Toluol / 10 Mol-% Ethylbenzol /
10 Mol-% 1-Hexen¹
Synth.-2 unvbl. : 5 Mol-% Benzol / 20 Mol-% Toluol /
10 Mol-% Ethylbenzol / 10 Mol-% 1-Hexen¹
Synth.-1 vbl. : Wie Synth.-1 unvbl., jedoch mit
0.15 g/l Pb (als TEL)
Synth.-2 vbl. : Wie Synth.-2 unvbl., jedoch mit
0.15 g/l Pb (als TEL)

¹ : Rest iso-Oktan

2. Betriebspunkte

Betriebspunkt Nr.1 : Leerlauf
Betriebspunkt Nr.2 : n = 2000 1/min; p_e = 2.5 bar
Betriebspunkt Nr.3 : entspr. 90 km/h ebene Fahrt
Betriebspunkt Nr.4 : entspr. 120 km/h ebene Fahrt
Betriebspunkt Nr.5 : Max. Drehmoment bei Nenndrehzahl

3. In den Tabn. 3.1.1 und 3.1.2 verwendete Abkürzungen

VW : Volkswagen
DB : Daimler-Benz
V : Vergaser
E : Einspritzer
L : Lambdageregelt
Kat. : Katalysator
Hosenr. : Hosenrohr
Synth. : Synthetischer Kraftstoff
vbl. : verbleit
unvbl. : unverbleit
TEL : Tetra Ethyl Lead
VK : Versuchskraftstoff
SVK : Super-Versuchskraftstoff
MeOH : Methanol

3.2 Versuchsträger

Eine Übersicht über die verwendeten Fahrzeugmotoren vermittelt Tab. 3.2.1.

Tab. 3.2.1 Versuchsmotoren

Motor Bez.	A	B	C1/C2	D	E	F1/F2
Hersteller	VW - Wolfsburg			DB - Stuttgart		
Motortyp	EA827	EA827	EA827	M102 V20	M102 E20	M102 E20 Kat
Hubvol. (cm ³)	1781	1781	1781	1997	1997	1997
Hubhöhe (cm)	8.64	8.64	8.64			
Verd.-verh.	10.0	10.0	9.0	8.2	8.2	8.2
Gemischbdg.	Verg. Pier- burg Typ 2E	K- Jetr.	K- Jetr.	Verg. Strom- berg 175 CDT	KE- Jetr.	KE- Jetr.
Lambdareg. / Katal.	-	-	+	-	-	+
Leistung (kW) b. n(1/Min)	66 5200	82 5500	66 5250	73 5200	85 5100	83 5100
Drehmom. (Nm) b. n(1/Min)	145 3300	157 3100	137 3000	165 2500	171 3500	166 3500
Kraftstoff- bedarf	Super vbl.	Super vbl.	Normal unvbl.	Normal	Normal	Normal unvbl.

Mit Ausnahme des Motors C wurden alle untersuchten Versuchsträger fabrikneu geliefert. Vor Durchführung der Versuche wurde jeder Motor gemäß Herstellervorschrift eingefahren. Bei den Motoren D bis F handelt es sich jedoch um denselben Grundmotor, bei dem lediglich der Gemischbildner

und gegebenenfalls diverse Regelsysteme variiert wurden. Die Motoren A und B dagegen sind nur weitestgehend baugleich.

3.3 Kraftstoffe

Eine erste Übersicht über die angestellten Versuche wurde bereits in Tab. 2.2.2 gegeben. Der dort dargestellte Versuchsplan weist bezüglich der Kraftstoffe und Betriebspunkte z. T. Lücken auf. Diese resultieren einerseits aus dem von vornherein stark reduzierten Versuchsumfang für den Motor C und andererseits aus Änderungen am Versuchsplan, die innerhalb des Versuchszeitraums aufgrund neugewonnener Erkenntnisse vorgenommen wurden. Des weiteren mußten aus naheliegenden Gründen alle Versuche mit verbleiten Kraftstoffen bei den Katalysatorkonzepten entfallen.

Tab. 3.3.1 gibt Auskunft über einige wichtige Eigenschaften sowie die stoffliche Zusammensetzung der verwendeten Versuchskraftstoffe.

Tab. 3.3.1a : Zusammensetzung der Versuchskraftstoffe

Krst. Nr.	Bezeichnung	Zusammensetzung ¹ (in Mol-%, sofern nicht anders angegeben)
1	DGMK SVK 259 verbleit	wie Nr. 2, + Pb
2	DGMK SVK 259 unverbleit	s. Bild 3.2.1c
3	i-Oktan	100 % TMP
4	-	3 % Bz + 97 % TMP
5	-	10 % Bz + 90 % TMP
6	-	5 % To + 95 % TMP
7	-	15 % To + 85 % TMP
8	-	5 % Xy + 95 % TMP
9	-	15 % Xy + 85 % TMP
10	-	5 % EBz + 95 % TMP
11	-	10 % EBz + 90 % TMP
12	-	10 % Hx + 90 % TMP
13	-	5 Vol-% MeOH + 95 Vol-% TMP
14	M15-Synth.	15 Vol-% MeOH + 15 Vol-% Hx + 70 Vol-% TMP
15	Synth.-1 unvbl.	20 % To + 10 % EBz + 10 % Hx + 60 % TMP
16	Synth.-2 unvbl.	5 % Bz + 20 % To + 10 % EBz + 10 % Hx + 55 % TMP
17	Synth.-1 vbl.	wie 15, + Pb
18	Synth.-2 vbl.	wie 16, + Pb
19	Tankstellenkrst. Arom.arm, unvbl.	s. Bild 3.2.1c
20	Tankstellenkrst. Arom.reich, unvbl.	s. Bild 3.2.1c

¹ Bz = Benzol, To = Toluol, Xy = Xylol, EBz = Ethylbenzol,
Hx = Hexen, MeOH = Methanol, TMP = 2,2,4-Trimethylpentan
(i-Oktan), Pb = 0.15 % Blei (als TEL)