

Untersuchung der innerstädtischen Luftqualität, insbesondere das “NO₂- und Partikel-Problem” an einer Messstation in Wuppertal

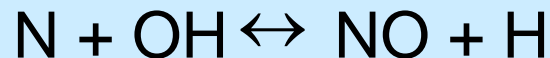
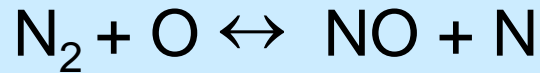
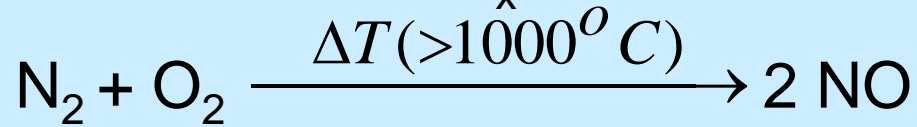
Ralf Kurtenbach

**Umweltseminar
20.05.2014**

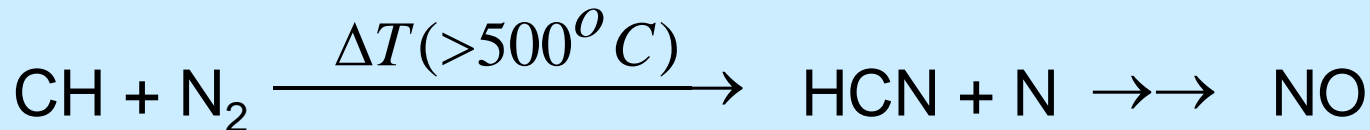
Dr. rer. nat. Ralf Kurtenbach
Fachbereich C Physikalische Chemie der
Bergischen Universität Wuppertal

- *Stickoxide* ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) wichtige Substanzklasse
- Stickoxide, insbesondere NO_2 und Folgeprodukte (HONO, HNO_3 , PAN,...) sind gesundheitsschädlich
- ➔ **NO_2** : Ab 2010 niedriger EU-Jahresmittelwert (Grenzwert) von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. max. 18 Überschreitungen des Stundenmittelwertes von $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pro Jahr
- *Stickoxidemissionen* ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) zu rund 60% aus dem Straßenverkehr (Umweltbundesamt, UBA)
- NO_x -Bildung bei der Verbrennung von fossilen Energieträger (z. B. Benzin oder Diesel)

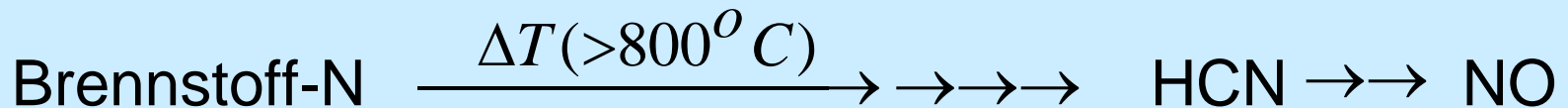
→ Thermisches NO_x:



→ Promptes NO_x:



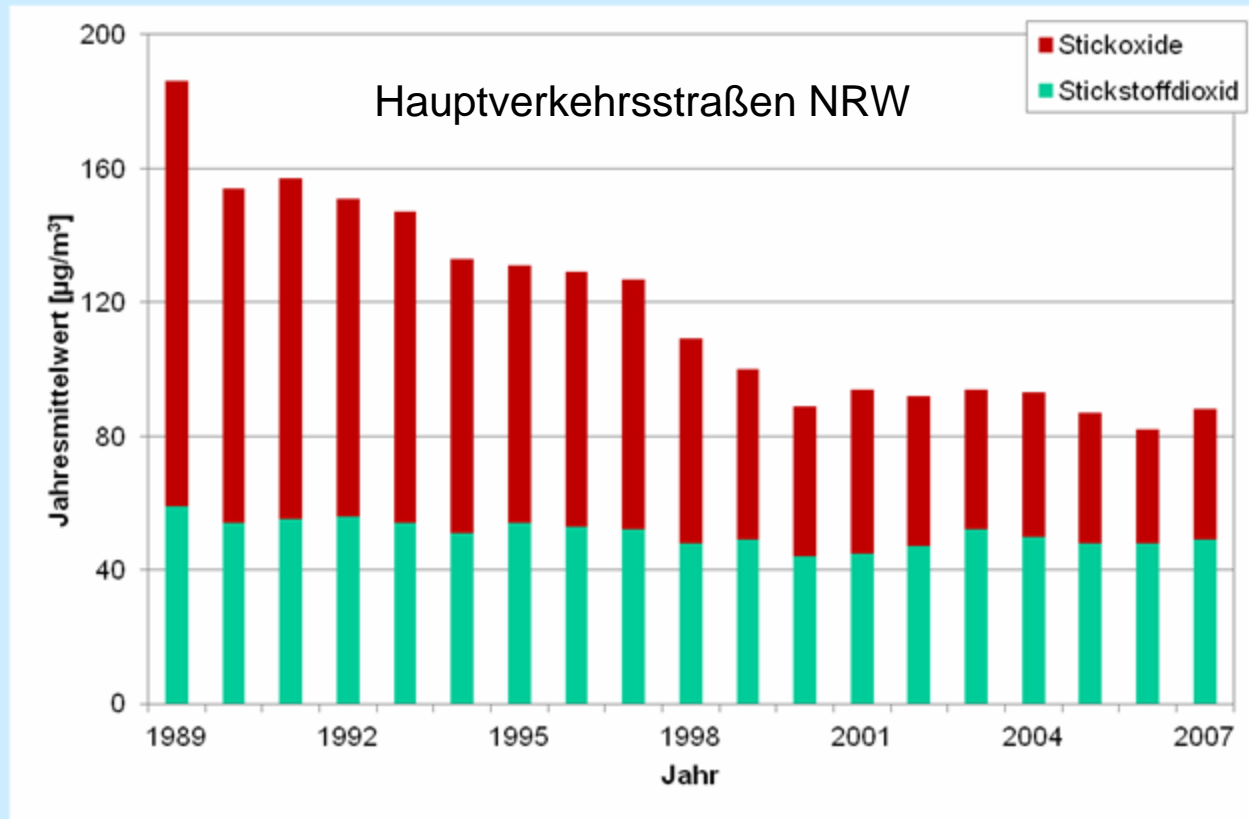
→ Brennstoff (fuel) NO_x:



○ % Anteile der drei NO_x-Bildungsmöglichkeiten

Brennstoff	therm. NO _x	BS-NO _x aus flüchtigen Bestandteilen	BS-NO _x aus Koks	Prompt-NO _x
Diesel/Benzin Innermotorisch	90–95	–	–	5–10
Gas	100	–	–	–
Schweröl	40–60	60–40	–	–
Steinkohle Trockenfeuerung	10–30	50–70	20–30	–
Steinkohle Schmelzfeuerung	40–60	30–40	10–20	–
Braunkohle	<10	>80	<10	–

- Emissionsberechnungen (UBA): Rückgang der NO_x -Emissionen aus dem Straßenverkehr zwischen 1990 und 2006 um 50%



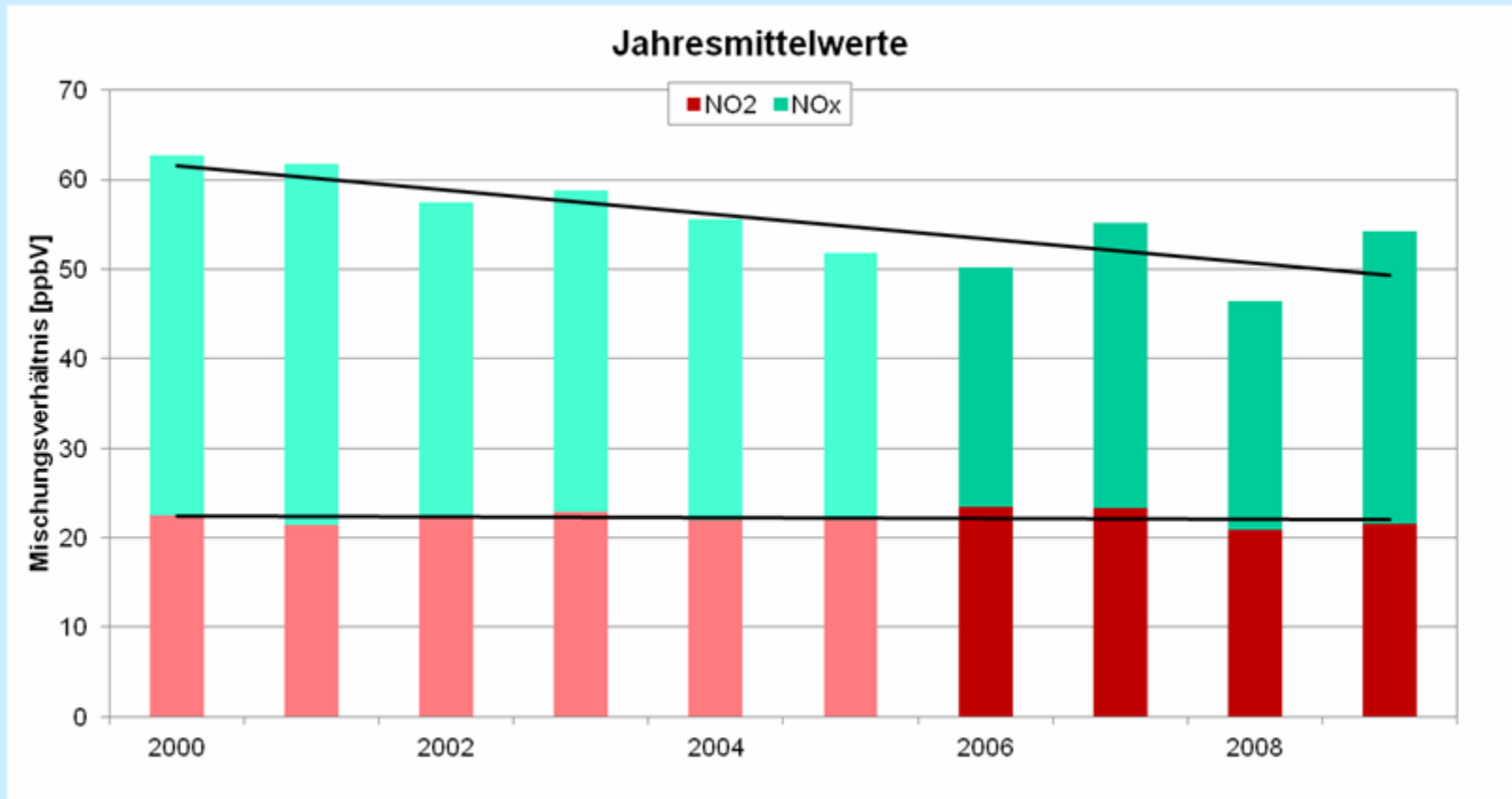
- NO_x -Rückgang wurde auch bei der Immission beobachtet, ist aber zum Stillstand gekommen

- NO₂-Immission zeigt diesen Trend aber nicht, **warum?**
- Im Jahr 2004 waren 50% der Bevölkerung in europäischen Städten einer weit höher NO₂-Belastung (40 µg/m³) ausgesetzt (European Environmental Agency)
- Im Jahr 2012 lag der Jahresmittelwert von NO₂ an mehr als der Hälfte der verkehrsnahen Messstationen in Deutschland oberhalb des Jahresgrenzwertes von 40 µg/m³ (UBA)
- ➔ Verlängerung der „First“ von 2010 auf 2015 mit einem derzeitigen Jahresgrenzwert für NO₂ von 60 µg/m³

- NO₂ wird primär emittiert (Straßenverkehr), aber auch sekundär in der Atmosphäre aus NO (Straßenverkehr) gebildet: $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- Beurteilung der Effizienz von Maßnahmen zur NO₂-Reduktion nur möglich, wenn der Anteil primäres und sekundäres NO₂ bekannt sind
- ➔ Beobachtung des NO_x- und NO₂-Trends und Bestimmung des primären und sekundären NO₂-Anteils

- Seit 2006 Immissionsmessungen von NO , NO_2 und O_3 in Wuppertal durch die BUW in Zusammenarbeit mit dem LANUV-NRW



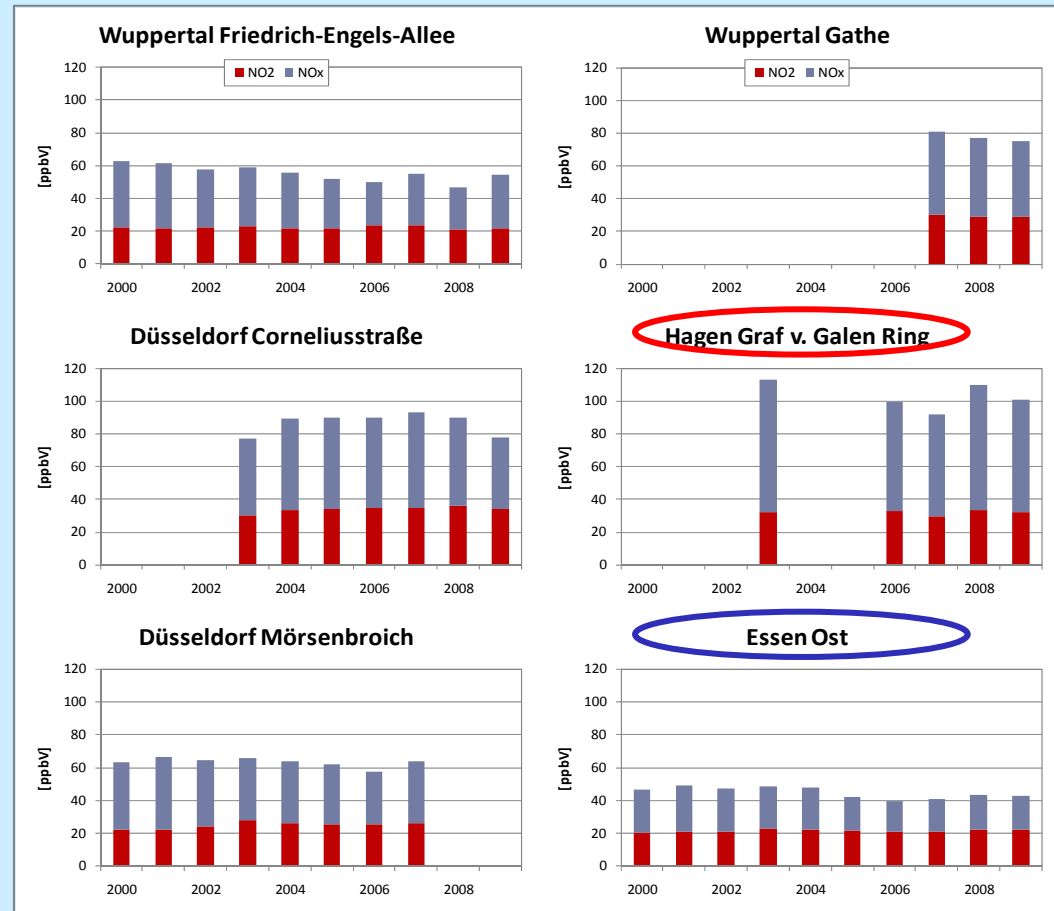


○ Gleicher Trend wie an anderen Messstationen

Ergebnisse und Diskussion

Vergleich mit anderen
Messstationen in NRW:

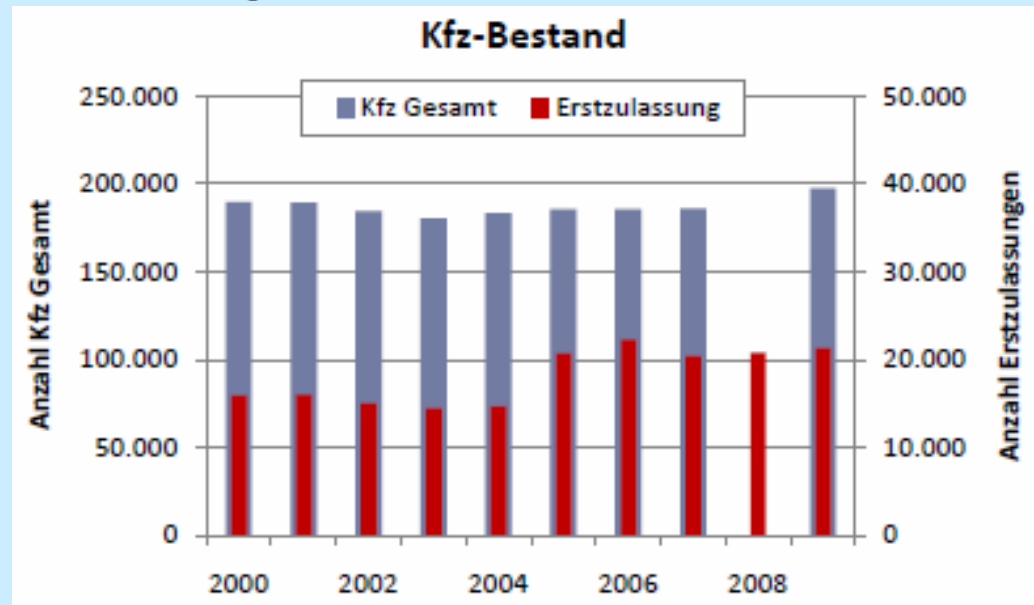
- NO₂-Konzentration in allen dargestellten Städten oberhalb von 20 ppbV (40 µg/m³)
- Düsseldorf und Hagen: über 30 ppbV
- Starke Unterschiede bezüglich der NO-Konzentration
- In **Hagen** 4 x mehr NO als in **Essen** (Verkehrsbelastung)
- NO₂-Konzentration nicht ausschließlich von Verkehrsaufkommen abhängig
- ➔ Beeinflussung des NO₂-Gehalts durch andere Faktoren



Ergebnisse und Diskussion

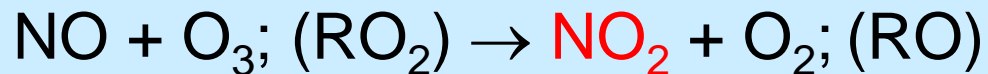
Einfluss des Kfz-Bestands auf die Immissionswerte:

- Kfz-Bestand nahezu unverändert seit 2000
- Zunahme der Erstzulassung
- 10% aller Kfz wurden im Jahr 2009 zugelassen („Umwelt- bzw. Abwrackprämie“)
- mehr neue Kfz mit geringerem NO_x - bzw. NO_2 -Ausstoß (z.B. DeNOx-Katalysatoren)
- NO_2 -Konzentration seit 2000 nicht gesunken
- ➔ Immissionswerte nicht linear mit der Kfz-Emission gekoppelt

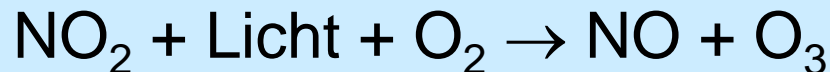


Ergebnisse und Diskussion

- Bestimmung der direkt (primär) emittierten und indirekt (sekundär) gebildeten NO_2 -Menge
- Messung des direkt emittierten NO_2 an der Messstation nicht möglich, da auch sekundäres NO_2 (Photochemie) mitbestimmt wird:



ohne RO_2 : „Leighton“



- Keine RO_2 -Chemie; d. h. O_3 -Hintergrund (HG) konstant:

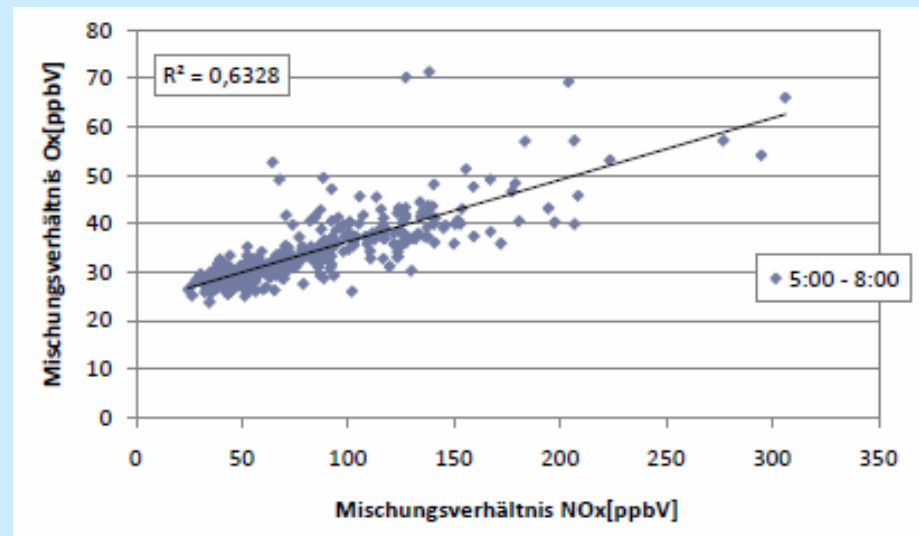
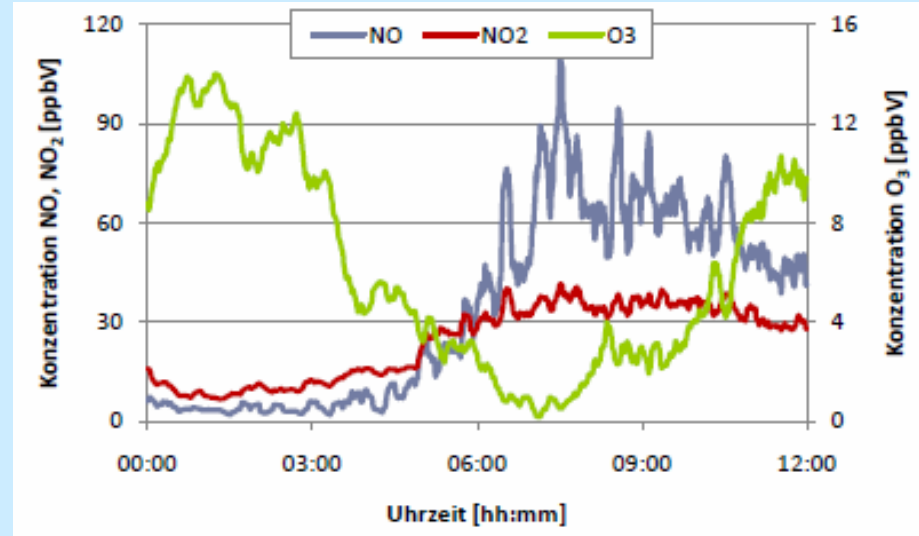
$$\text{Ox} = (\text{NO}_2/\text{NO}_x)_{\text{direkt}} * \text{NO}_x + \text{O}_3 \text{ (HG)}; \text{ mit Ox} = \text{NO}_2 + \text{O}_3$$

- Auftragung von Ox gegen NO_x
- gute Korrelation bei hoher Variation in NO_x

Ergebnisse und Diskussion

- Annahmen: O_3 (HG) konstant, hohe NO_x -Variation sind zur morgendlichen „Rush-Hour“ (5:00 – 8:00 Uhr) erfüllt
- Starke Antikorrelation für NO und O_3
- Schnelle sekundäre NO_2 -Bildung

- Ox vs NO_x
- $(NO_2/NO_x)_{\text{direkt}} = 0,12 \pm 0,03$;
- d. h. 12 % des gemessenen NO_x werden direkt als NO_2 emittiert



Ergebnisse und Diskussion

○ $(\text{NO}_2/\text{NO}_x)_{\text{direkt}}$ Trend für 2008 bis 2009

➤ Geringer Anstieg, im Mittel $(\text{NO}_2/\text{NO}_x)_{\text{direkt}} = 0,13 \pm 0,02$

○ Vergleich mit anderen Messungen in Wuppertal

1997: $0,04 \pm 0,01$

1998: $0,07 \pm 0,01$

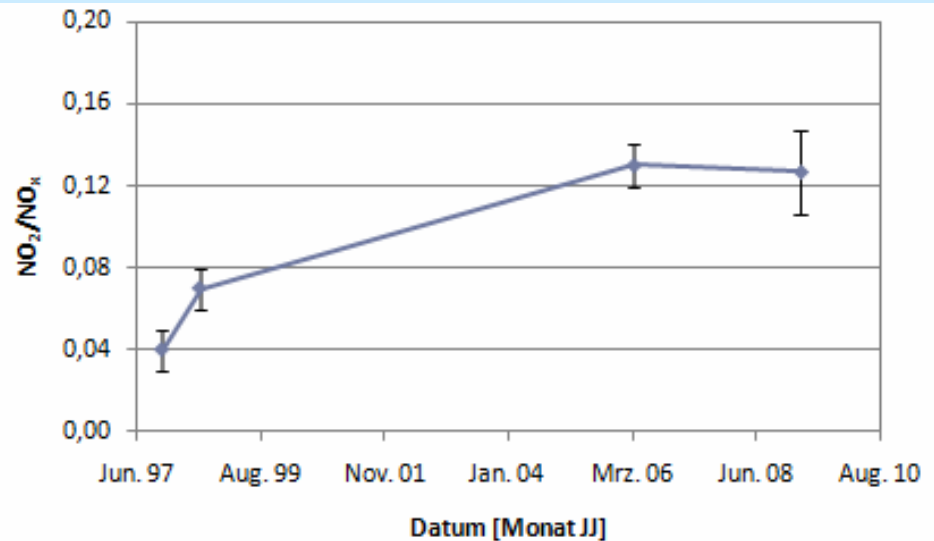
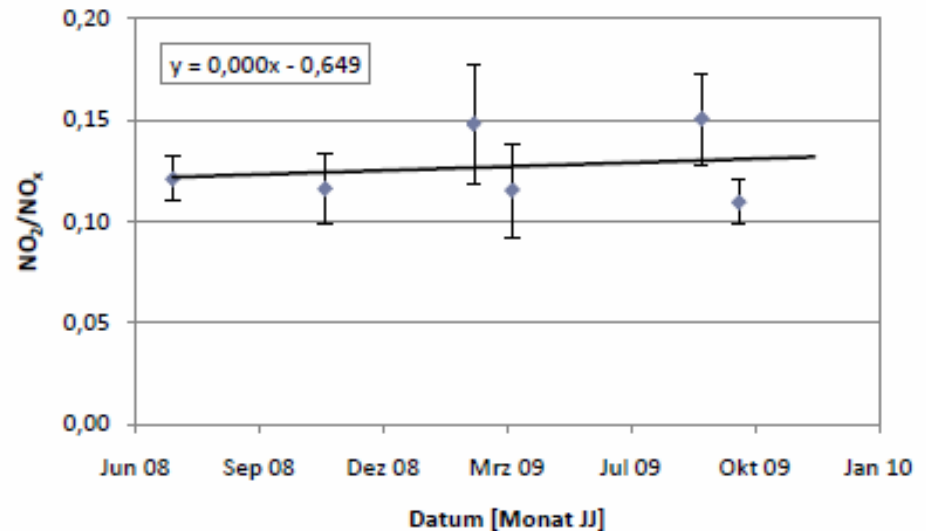
2006: $0,13 \pm 0,01$

2008 – 2009: $0,13 \pm 0,02$

○ Starker Anstieg seit 1997

➤ Einführung des Oxi-Kat;
d. h. Reduzierung der HC- und „Partikel“-Emission

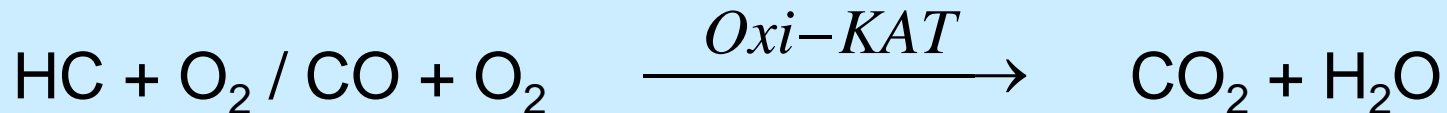
➤ Erhöhung der NO_2 -Emission;
 $(\text{NO}_2/\text{NO}_x)_{\text{direkt}}$ - Verhältnis



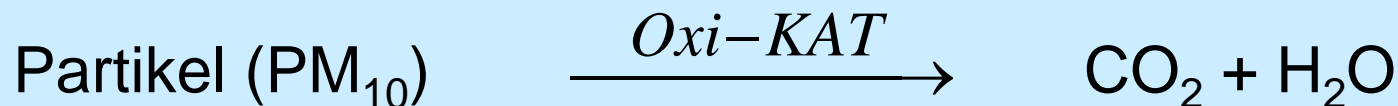
- Oxidations (Oxi)-Katalysator

ab 70iger Jahren für Benzinmotoren entwickelt

Kohlenwasserstoff (HC) oder Kohlenmonoxid (CO) werden zu CO₂ oxidiert



und auch teilweise Partikel (PM₁₀)

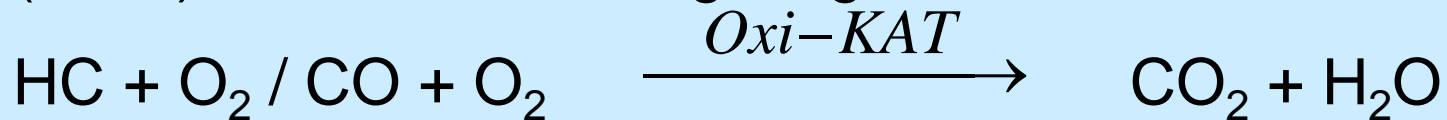


Heute bei Benzinmotoren durch den Dreiwege-Katalysator ersetzt

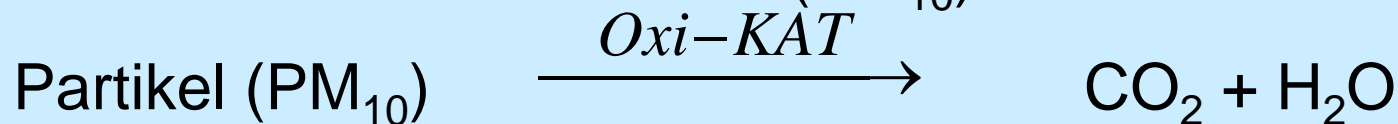
Ergebnisse und Diskussion

○ Oxidations (Oxi)-Katalysator

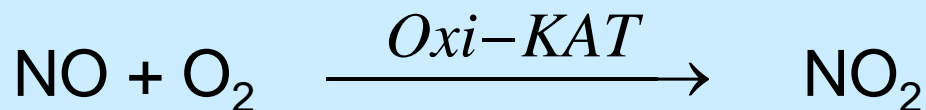
bei Dieselmotoren als Dieseloxydations-Katalysator (DOC) heute noch häufig eingesetzt



und auch teilweise Partikel (PM_{10})



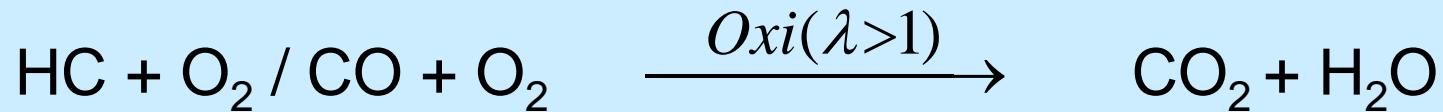
Nachteil: Auch NO wird oxidiert



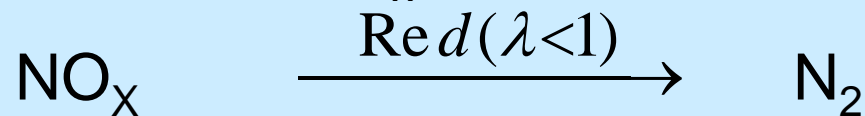
→ Hoher NO_2 Anteil am NO_x

Ergebnisse und Diskussion

- Dreiwege-Katalysator (Benzinmotoren)



und auch NO_x



Lambda (λ)-Sonde regelt das Luft/Kraftstoffverhältnis

$\lambda = 1$: Stöchiometrisches Verhältnis

$\lambda < 1$: Luftmangel, „Fettes Gemisch“

$\lambda > 1$: Luftüberschuss, „Magere Gemisch“

Ergebnisse und Diskussion

- Dreiwege-Katalysator beim Dieselmotor, aber auch bei den neuen direkteinspritzenden Benzin-Magermotoren nur als „Oxi“-Katalysator möglich, das λ immer > 1 ist.

➔ NO_x -Reduktion?

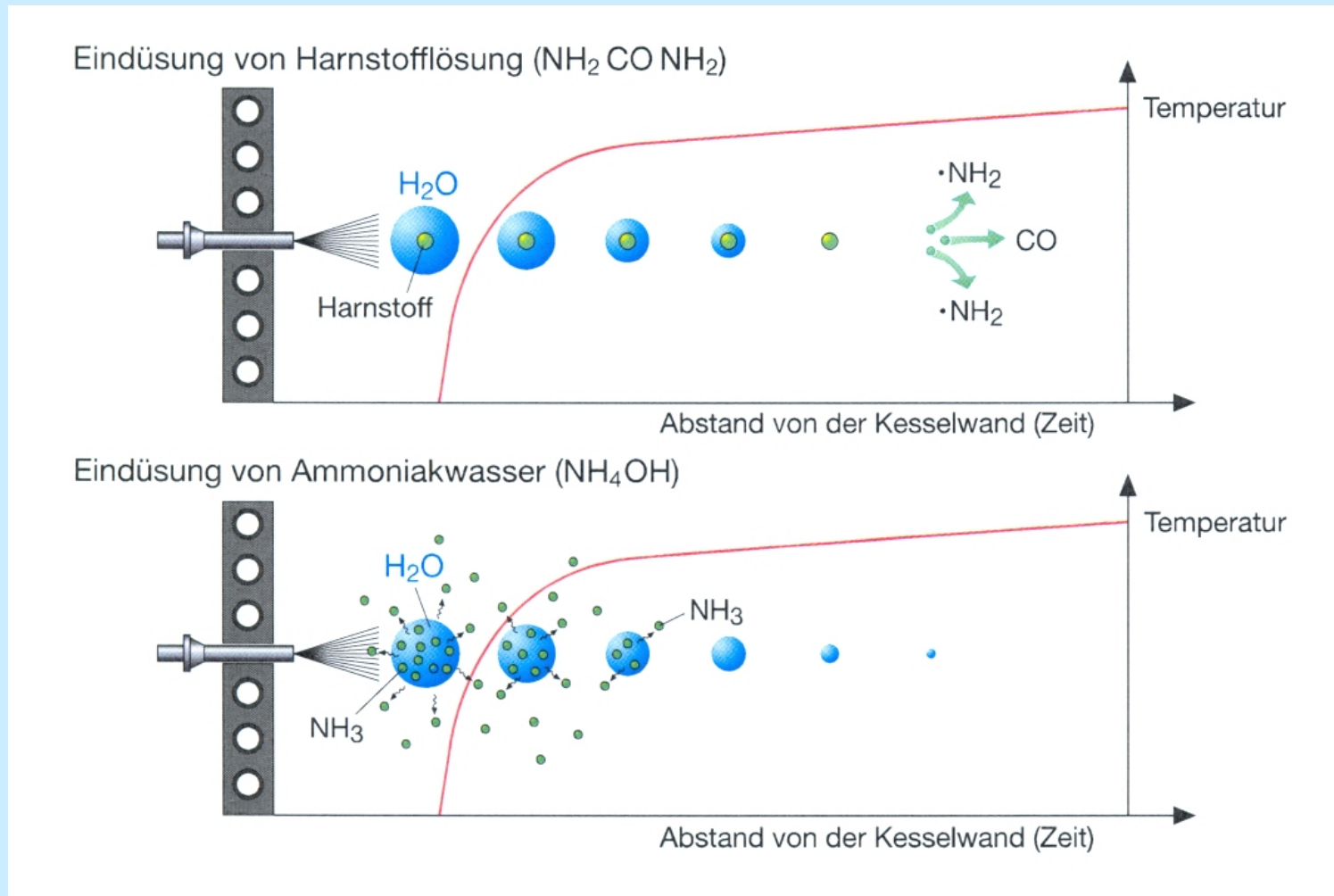
➔ Lösung durch selektive katalytische Reduktion (SCR-Verfahren) mittel a) „Ammoniak“



„Ammoniak“-Quelle: Harnstoff $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$

z. B. wässrige 32,5 % Harnstofflösung; AdBlue®

○ Harnstoff bzw. Ammoniak Eindüsung



Ergebnisse und Diskussion

oder b) mittels Kohlenwasserstoffe im DeNO_x-Katalysator



→ Nachteil:

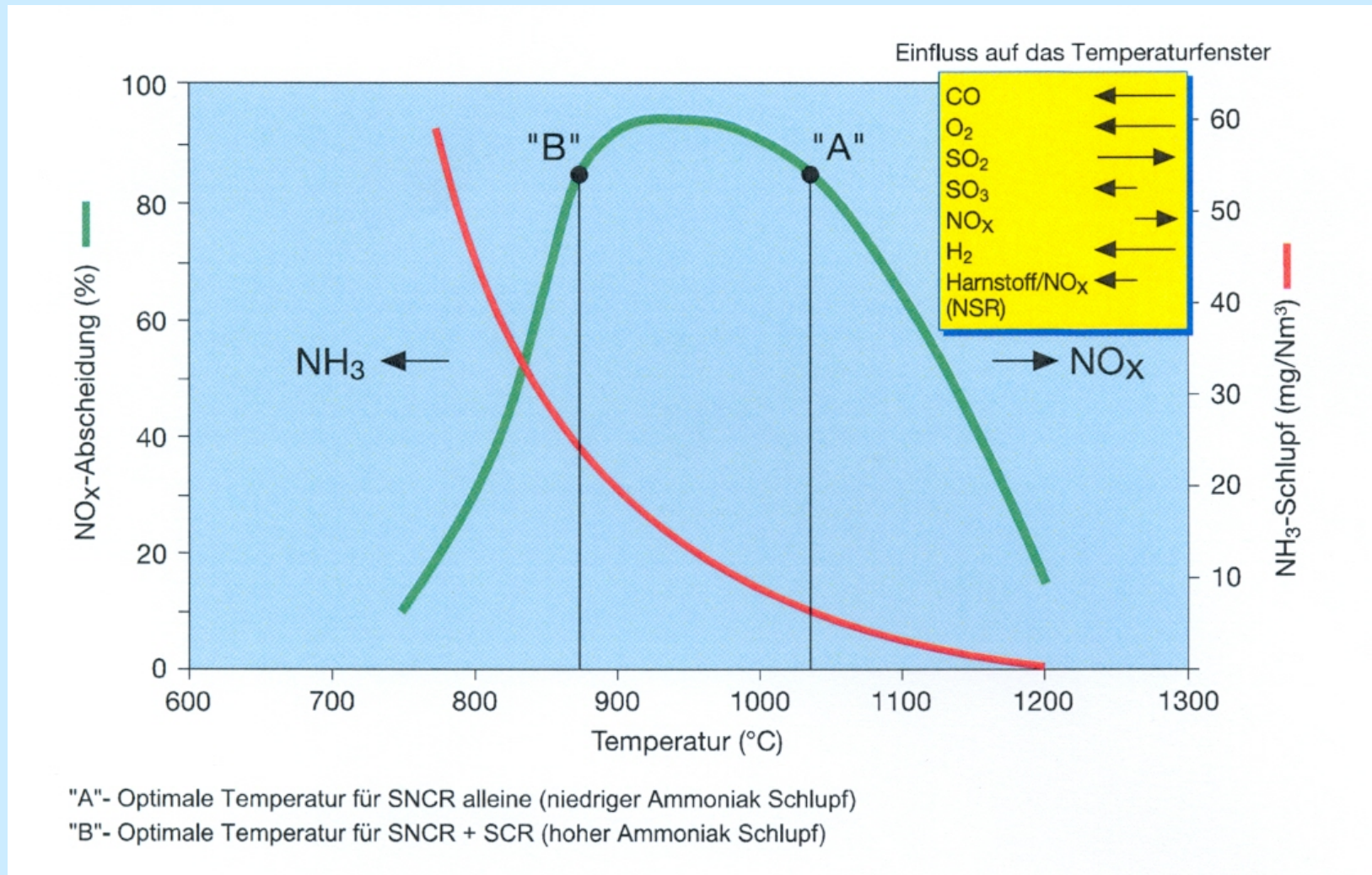
nicht so leistungsfähig wie das NH₃-SCR-System

→ Vorteil: keine N₂O- und NH₃-Emission („Schlupf“)



Ergebnisse und Diskussion

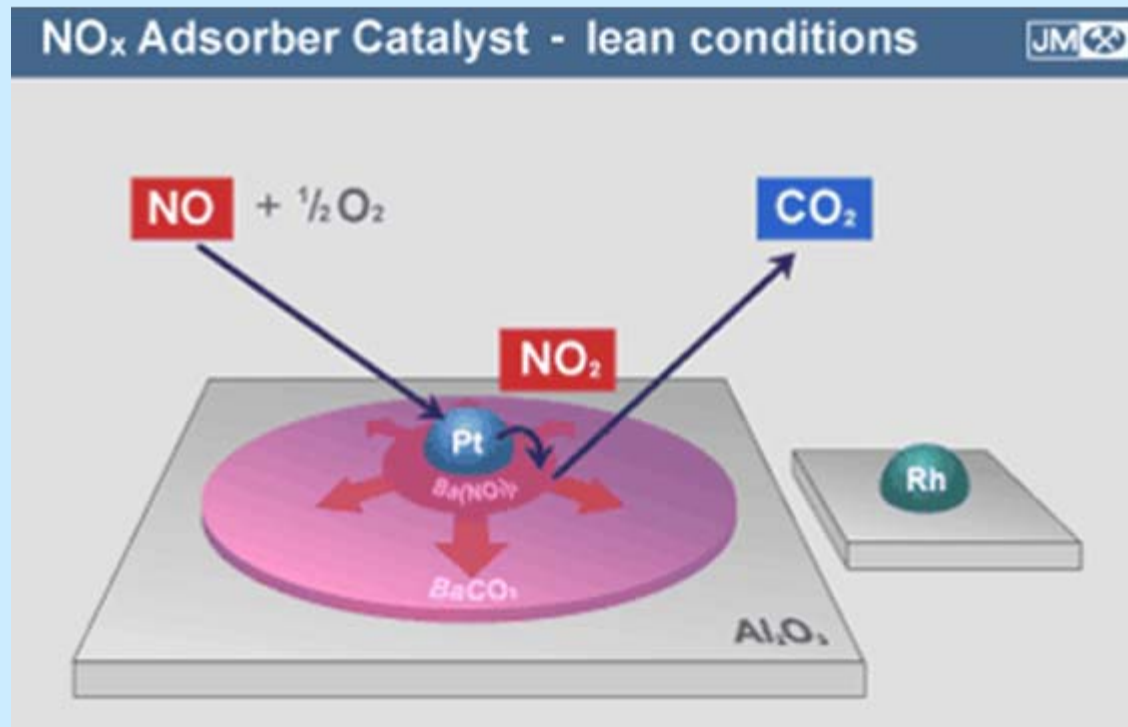
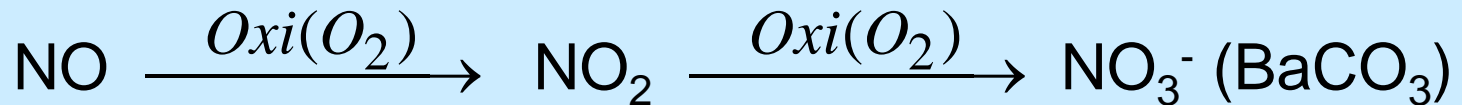
○ NH₃- bzw. NO_x-Schlupf



Ergebnisse und Diskussion

- Probleme wenn z.B. das SCR System nicht optimal läuft (Kaltstart)

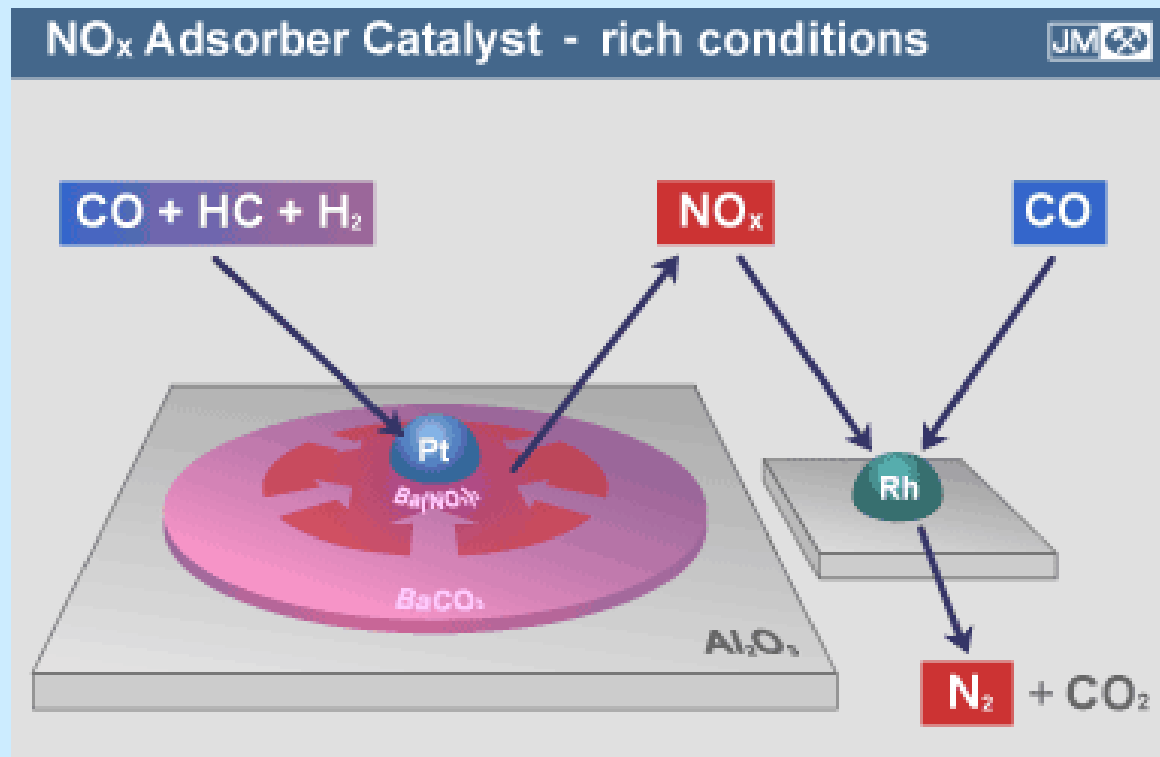
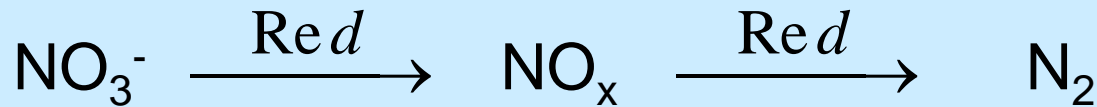
➔ Adsorber zur Speicherung von „NO_x“



Ergebnisse und Diskussion

- Probleme wenn z.B. das SCR System nicht optimal läuft (Kaltstart)

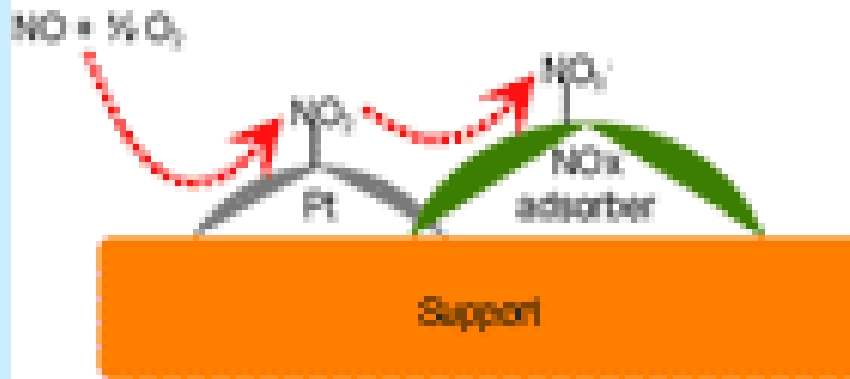
➔ Desorption von NO_3^- und Reduktion von „ NO_x “ zu N_2



Ergebnisse und Diskussion

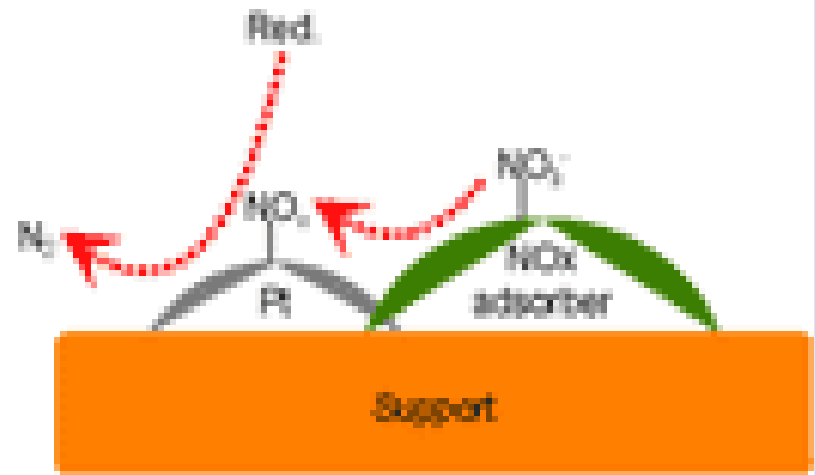
- Probleme wenn z.B. das SCR System nicht optimal läuft (Kaltstart)

Lean



NO_x Adsorption

Rich



NO_x Reduction

Ergebnisse und Diskussion

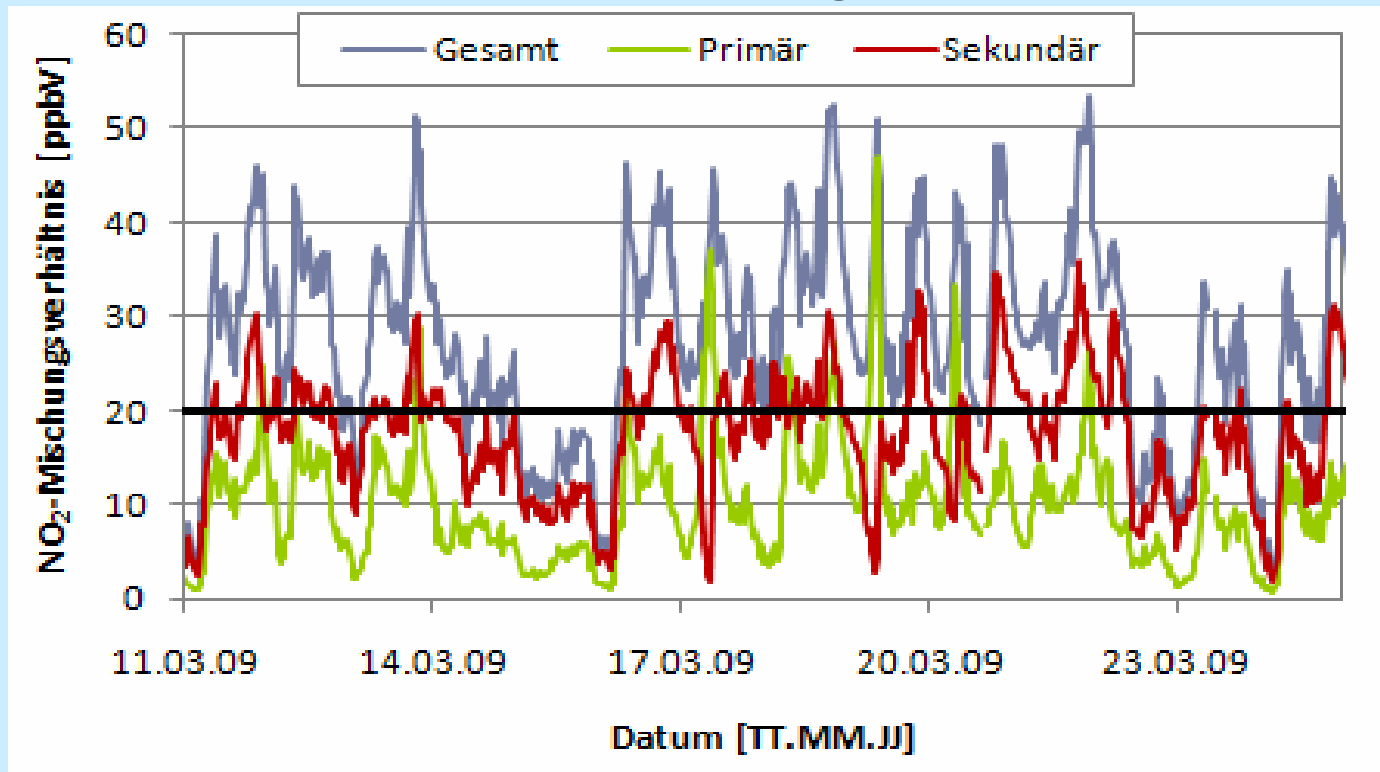
- Starker Anstieg des $(\text{NO}_2/\text{NO}_x)_{\text{direkt}}$ bei gesunkenem NO_x
- Ein Grund für stagnierende NO_2 -Immissionswerte
- Übereinstimmung mit Rabl und Scholz (2005, Baden-Württemberg; Palgren (2007, Kopenhagen); Air Quality Expert Group (2007, London) und Keuken (2009, Rotterdam)
- Reduzierung des $(\text{NO}_2/\text{NO}_x)_{\text{direkt}}$ ausreichend für die Einhaltung des NO_2 -Grenzwertes?
- Berechnung des primär und sekundären NO_2 -Menge mit Hilfe des $(\text{NO}_2/\text{NO}_x)_{\text{direkt}}$

Ergebnisse und Diskussion

Datum	NO ₂ Gesamt [ppbV]	Prim. NO ₂ [ppbV]	Prim. NO ₂ [%]	Sek. NO ₂ [ppbV]	Sek. NO ₂ [%]
Juli 08	18	5	28	13	72
November 08	17	7	40	10	60
März 09	25	9	36	16	64
April 09	26	6	23	20	77
September 09	27	9	33	18	67
Oktober 09	22	7	32	15	68

- Hoher sekundärer Anteil (68 ± 6 %) und niedriger primärer Anteil (32 ± 6 %)
- Vergleich mit anderen Städten; z. B. Hagen, Graf-von-Galen-Ring (73 ± 12 % sekundär; 27 ± 12 % primär) sowie Stuttgart (50 sekundär; 50 % primär)

Ergebnisse und Diskussion



- Senkung des primären Anteil auf 0% nicht ausreichend zur Einhaltung des NO_2 -Grenzwertes (z. B. Wuppertal)
- Sekundärer Anteil maßgebend für eine effiziente NO_2 -Reduzierung (z. B. Wuppertal)

○ Erklärung für den beobachteten NO_2 -Trend ($\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_x \downarrow$)?

➤ Ja, durch einfache Modellrechnung:

Leighton-Gleichgewicht ohne RO_2 -Chemie, NO_2 -Photolyse von $0,01 \text{ s}^{-1}$ bei Sonnenhöchststand

○ NO_x -Reduktion um 60%

z.B. 300 ppb \rightarrow 120 ppb (\downarrow)

➤ NO_2 : 43 ppb \rightarrow 30 ppb (\downarrow) 30%

○ Anstieg des $(\text{NO}_2/\text{NO}_x)_{\text{direkt}}$

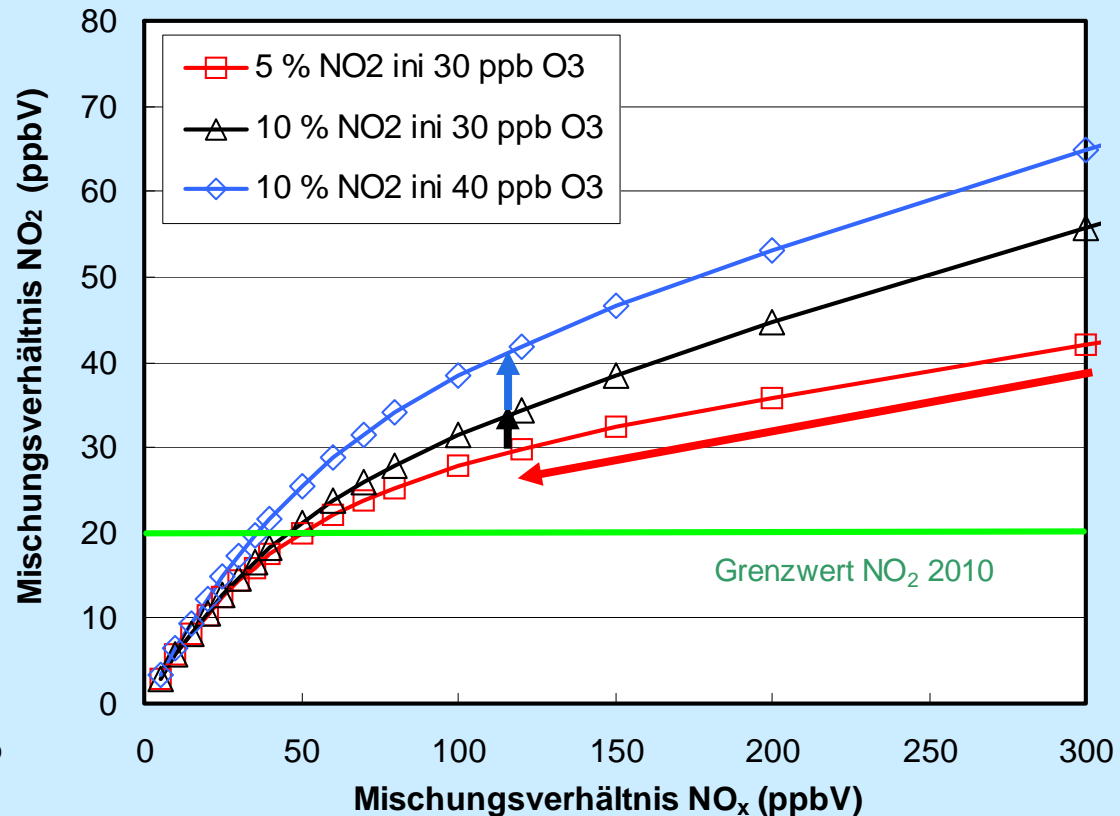
z.B. 5 % \rightarrow 10% (\uparrow)

➤ NO_2 : 30 ppb \rightarrow 34 ppb (\uparrow) 9%

○ Anstieg der O_3 (HG)

z.B. 30 ppb \rightarrow 40 ppb (\uparrow)

➤ NO_2 : 34 ppb \rightarrow 43 ppb (\uparrow) 21%



○ Allg. Aussage über effiziente NO_2 -Reduzierung:

➤ $(\text{NO}_2/\text{NO}_x)_{\text{direkt}} \downarrow$ oder $\text{NO}_x \downarrow$?

○ Hohes NO_x und NO_2

z.B. 200 ppb NO_x ; 60 ppb NO_2

○ Reduktion des $(\text{NO}_2/\text{NO}_x)_{\text{direkt}}$

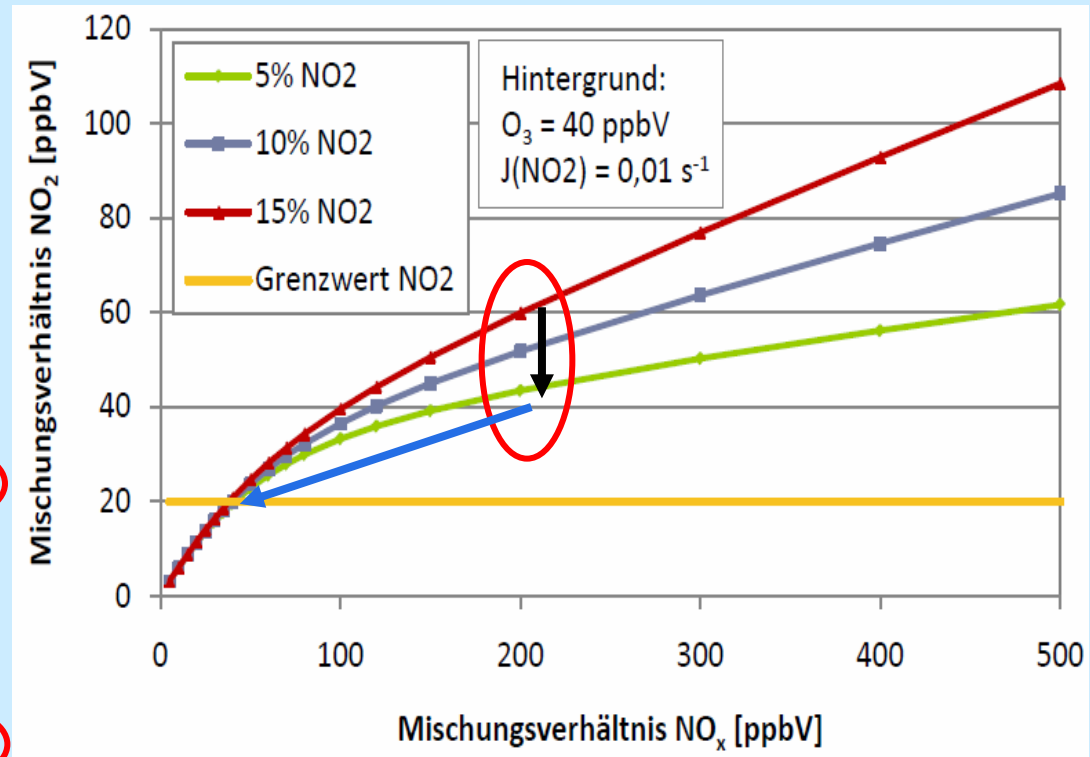
z.B. 15% \rightarrow 5% (\downarrow)

➤ NO_2 : 60 ppb \rightarrow 44 ppb (\downarrow) 26%

○ Reduktion des NO_x

z.B. 200 ppb \rightarrow 40 ppb (\downarrow) 80%

➤ NO_2 : 44 ppb \rightarrow 20 ppb (\downarrow) 40%



○ Allg. Aussage über effiziente NO₂-Reduzierung:

➤ (NO₂/NO_x)_{direkt} ↓ oder NO_x ↓ ?

○ Niedriges NO_x und NO₂

z.B. 70 ppb NO_x; 30 ppb NO₂

○ Reduktion des (NO₂/NO_x)_{direkt}

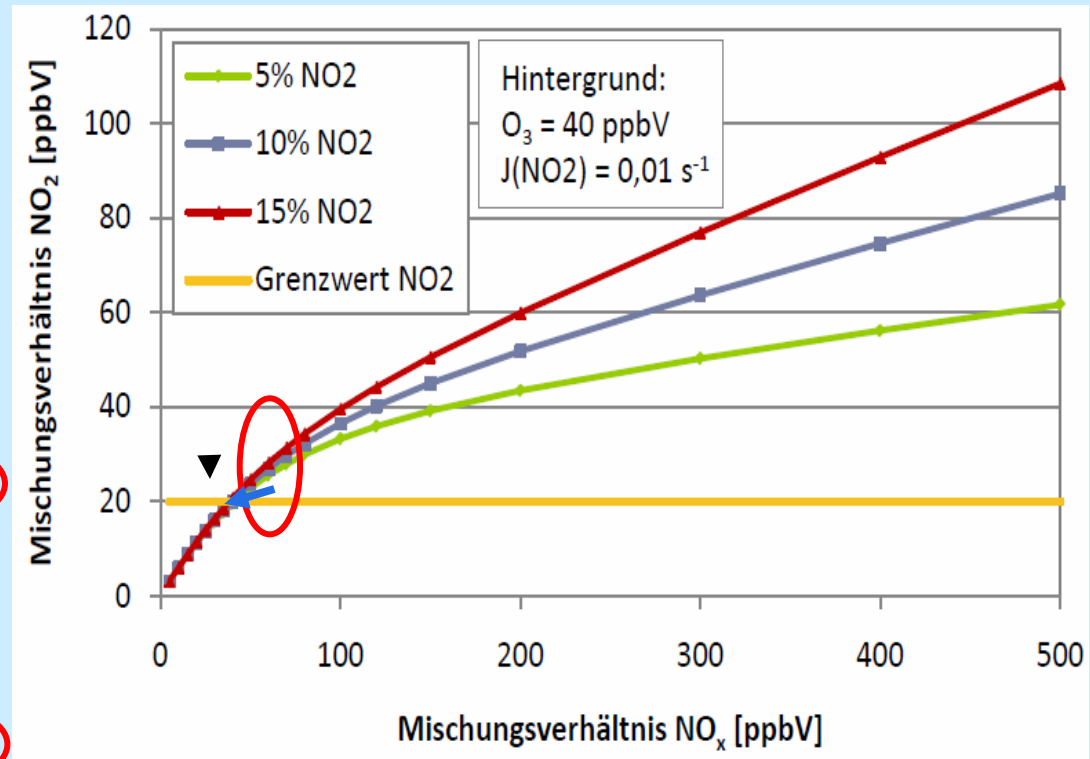
z.B. 15% → 5% (↓)

➤ NO₂: 30 ppb → 28 ppb (↓) 7%

○ Reduktion des NO_x

z.B. 70 ppb → 40 ppb (↓) 43%

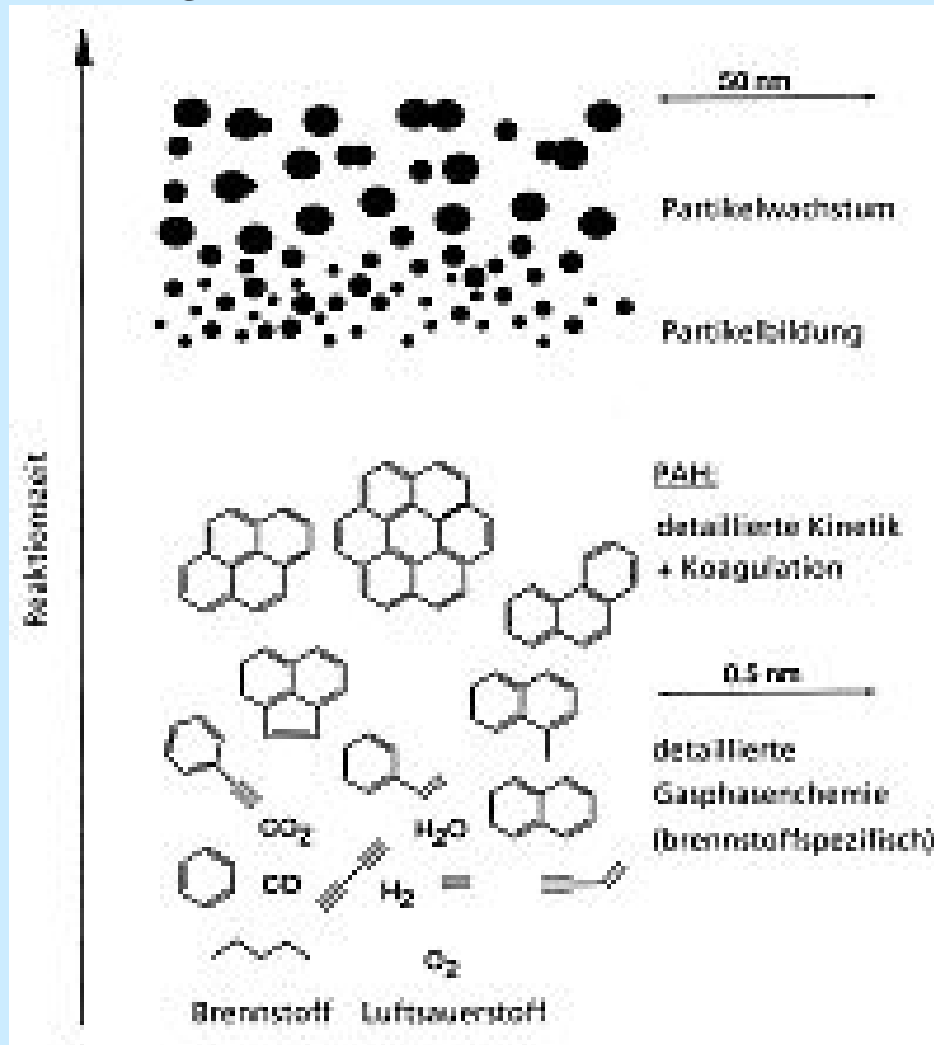
➤ NO₂: 28 ppb → 20 ppb (↓) 26%



O₃ ~40 ppb → wenn NO_x > O₃ → nachts ca. 40 ppb NO₂

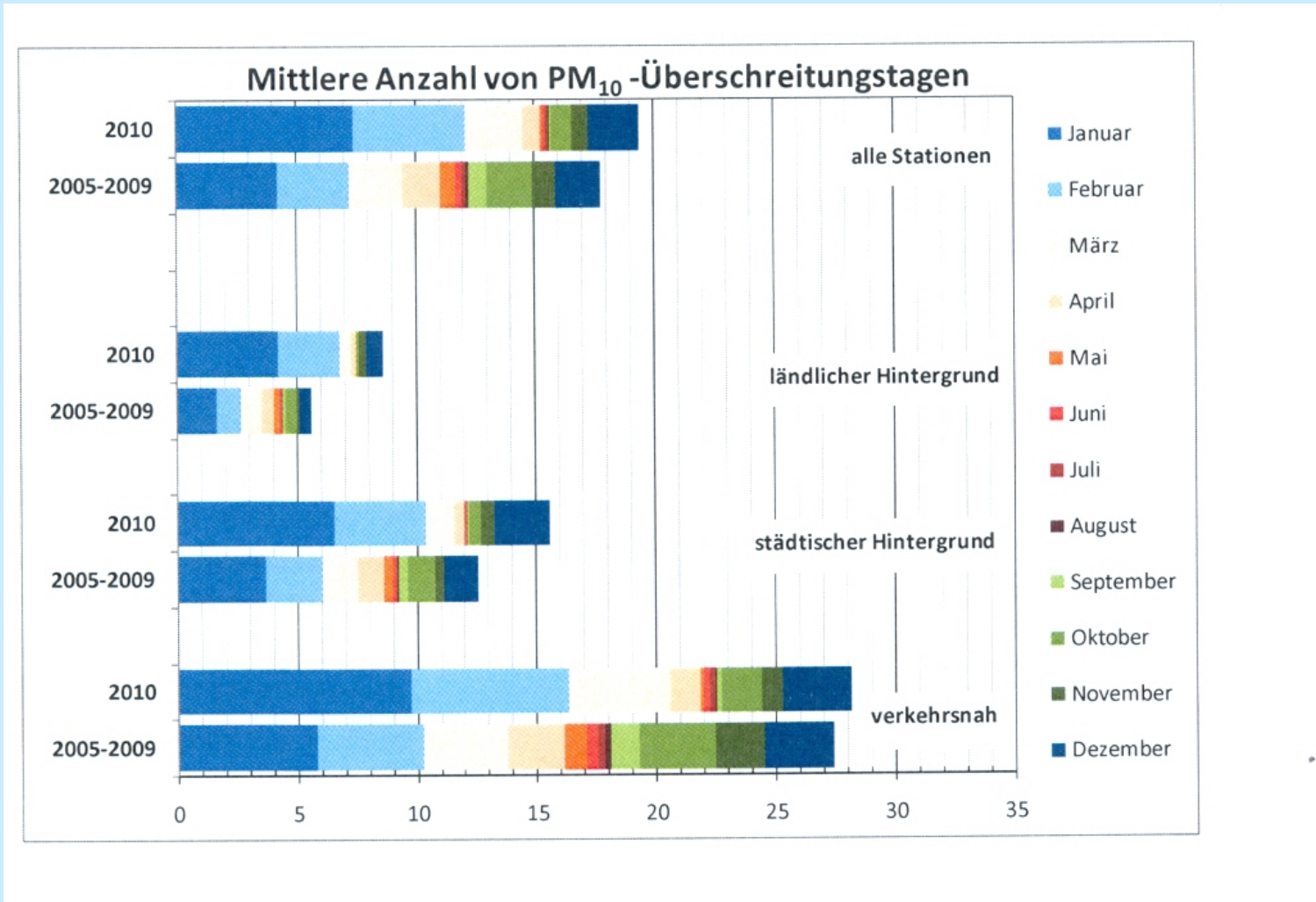
- Partikel PM_{10} (Durchmesser $< 10 \mu\text{m}$) auch als Feinstaub bezeichnet sind gesundheitsschädlich
- ➔ **PM_{10}** : Ab 2005 niedriger EU-Jahresmittelwert (Grenzwert) von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, bzw. max. 35 Überschreitungen des Tagesmittelwertes von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pro Jahr
- Russbildung (PM_{10}) bei der „unvollständigen“ Verbrennung von fossilen Energieträger (z. B. Benzin oder Diesel)

○ Russbildung



Ergebnisse und Diskussion

- Mittlere Anzahl der PM₁₀-Tagesmittelwerte > 50 µg/m³



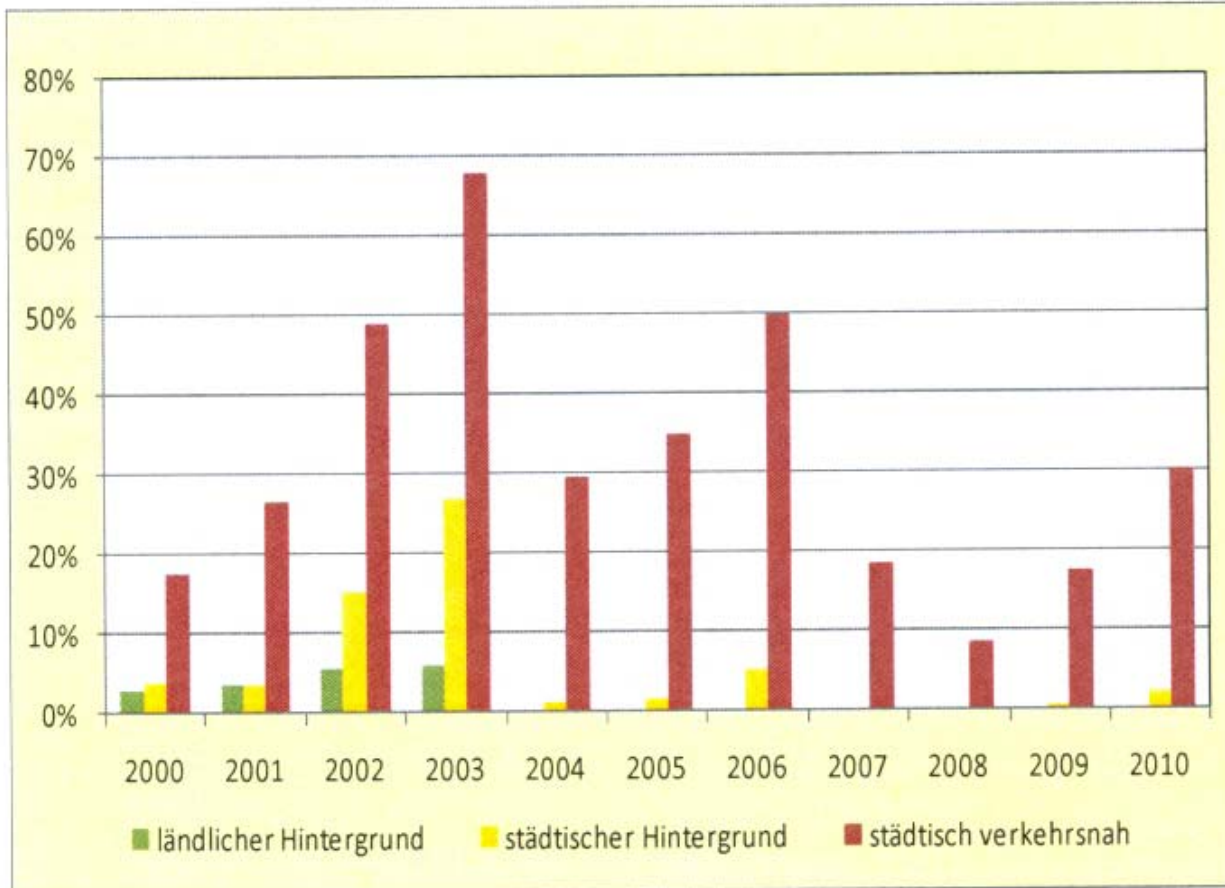


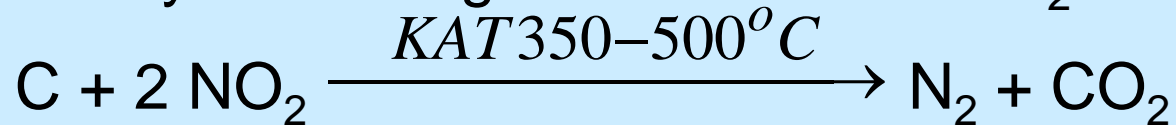
Abbildung 1: Prozentualer Anteil der Stationen in der jeweiligen Stationsklasse „ländlicher Hintergrund“, „städtischer Hintergrund“ und „städtisch verkehrsnah“ mit PM₁₀-Tagesmittelüberschreitungen im Zeitraum 2000 bis 2010.

Ergebnisse und Diskussion

- Im Jahr 2012 wurde an ca. 13% aller Messstationen an mehr als 35 Tagen der Tagesgrenzwertes von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (UBA) überschritten.
- Lösung durch Partikelfilter
- ➔ Partikelfilter des Typs „Wandstromfilter“ oder Dieselpartikelfilter; geschlossenes System und des Typs „Durchflussfilter“ oder Partikelkatalysator; offenes System

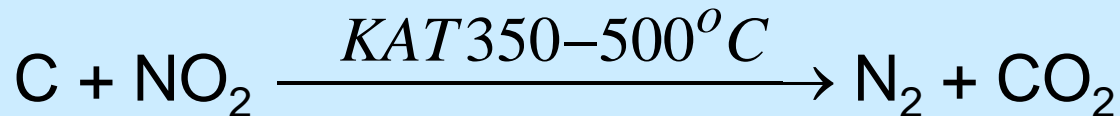
- ➔ Wandstromfilter müssen zyklisch regeneriert werden
$$\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{700-800^\circ\text{C}} \text{CO}_2 \text{ (sehr hohe Temperatur)}$$
$$\text{C} + \text{O}_2 + \text{Additiv} \xrightarrow{500-550^\circ\text{C}} \text{CO}_2 \text{ (mäßige Temperatur), z.B. FAT-Technik bei Peugeot}$$

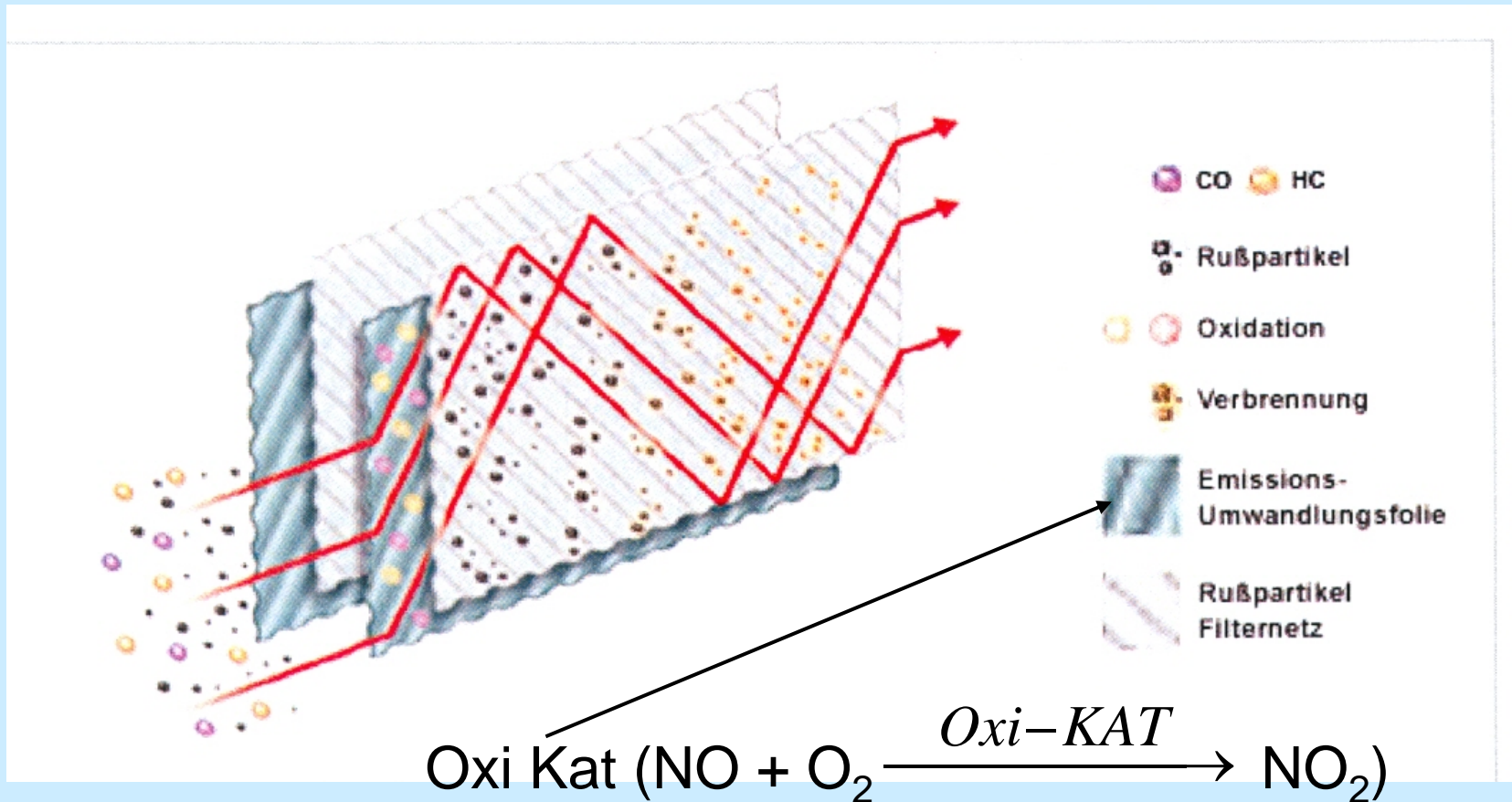
- Katalytische Regeneration mittel NO_2



Filter wird als „coated“ DPF bzw. CSPF (Catalysed Soot Particle Filter) bezeichnet, Oxi-Kat zur NO_2 -Erzeugung notwendig. Nachteil: NO_2 -Schlupf, da mit NO_2 Überschuss gearbeitet wird.

- Partikelkatalysatoren werden kontinuierlich regeneriert, daher auch als „Continuous Regenerating Trap“ CRT-Filter bezeichnet, Oxi-Kat notwendig und auch ein NO_2 -Schlupf vorhanden





- „Continuous Regenerating Trap“ CRT-Filter

NO₂-optimierter Oxidationskatalysator

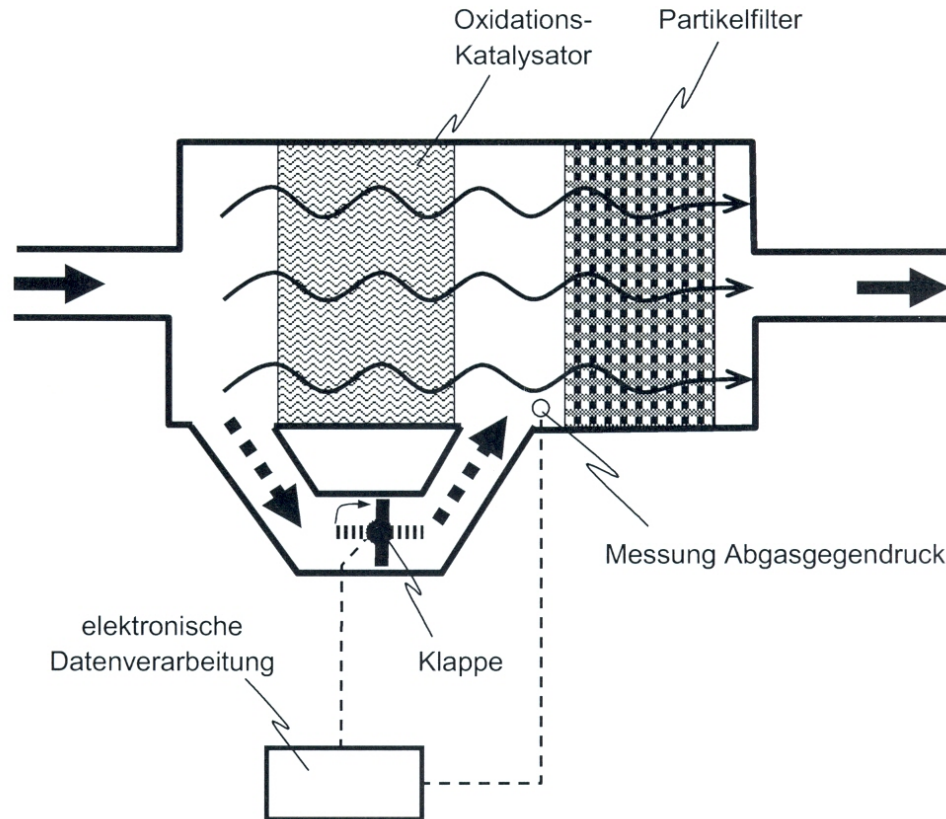


Abb. 1: Projektskizze "geregelter Oxidationskatalysator"

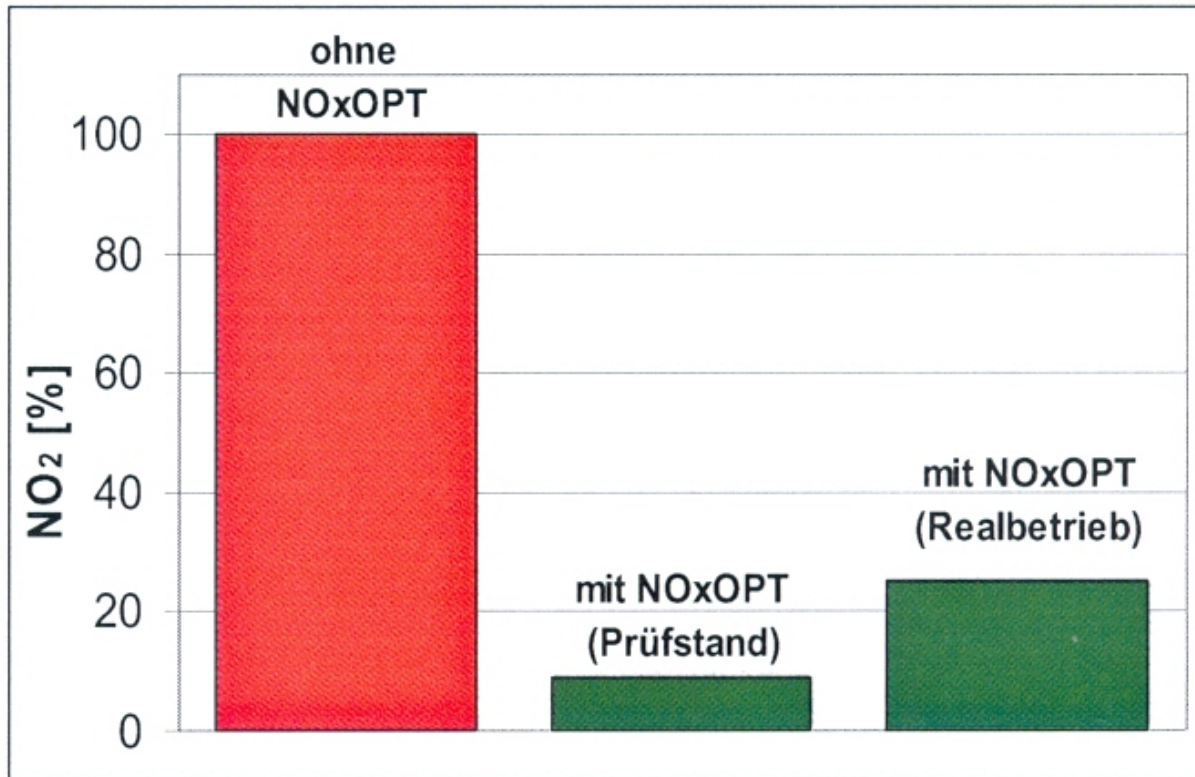


Abb. 3: Durch Abgasbehandlung zusätzlich generiertes NO₂

Der durch den KRP verursachte NO₂-Überschuss wurde mit NOxOPT auf dem Prüfstand um 90% und im nicht-optimierten Realbetrieb auf einem Linienbus um immerhin 75% gesenkt.

○ Bestimmung von Emissionsindex EI_x d. h. die Masse (g) einer emittierten Komponenten X pro 1 Kg verbranntem Treibstoff

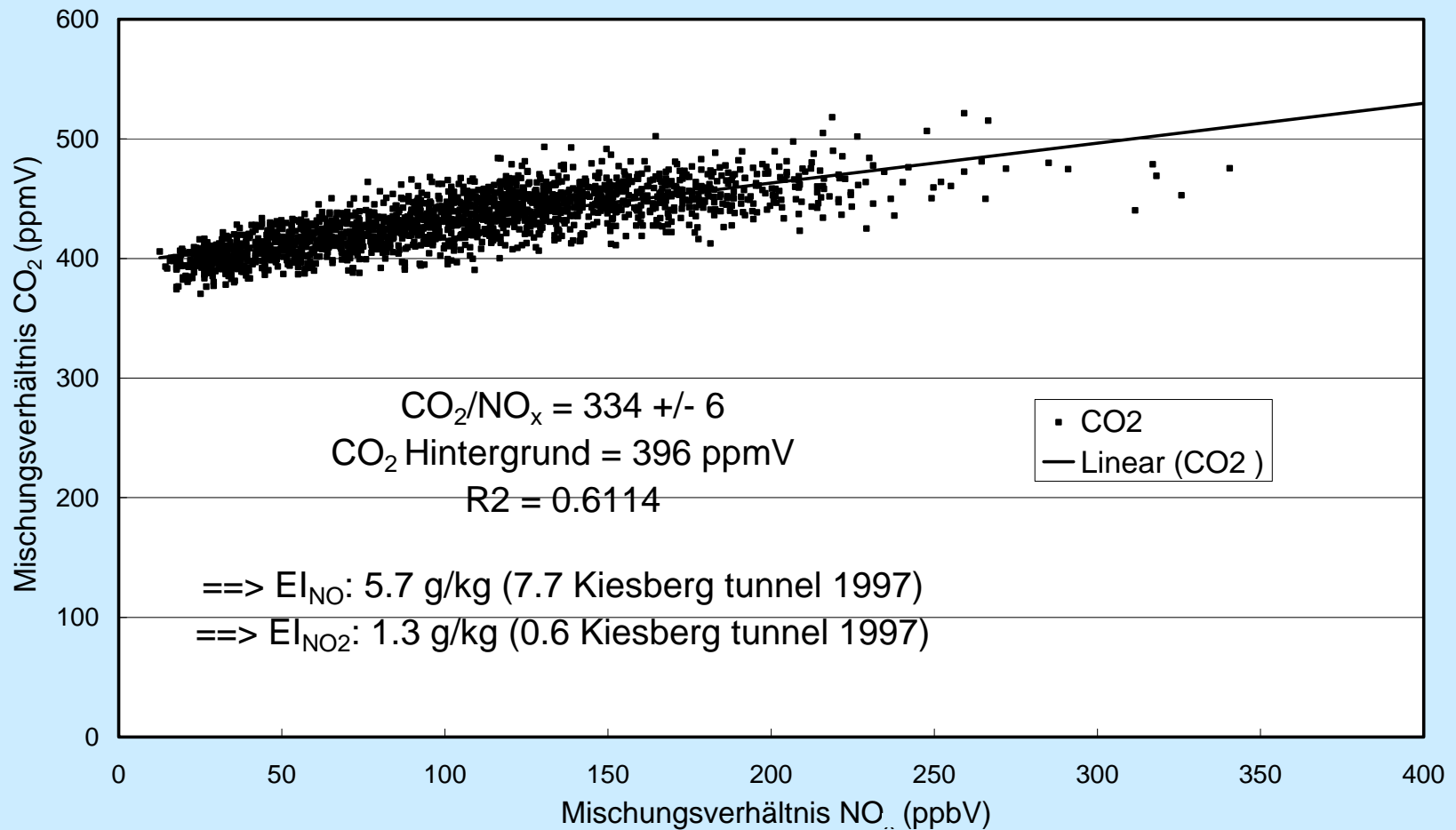
➔ Bestimmung des Emissionsverhältnis ER_x mit

$ER_x = \Delta [X] / \Delta [CO_2]$ (mol/mol) aus der Steigung der Auftragung von [X] (mol) gegen $[CO_2]$ (mol)

$ER_x * M_x / M_{CO_2} = \Delta [X] / \Delta [CO_2]$ (g/g); M = Molmasse (g/mol)

$EI_x = ER_x$ (g/g) * 3200 g $[CO_2]$, da 1 kg Treibstoff bei der vollständigen Verbrennung rund 3200 g CO_2 liefert!

Auftragung von [NO] (mol) gegen [CO₂] (mol)





Danke für Ihre Aufmerksamkeit

**Umweltseminar
20.05.2014**

**Dr. rer. nat. Ralf Kurtenbach
Fachbereich C Physikalische Chemie der
Bergischen Universität Wuppertal**