

INAUGURAL DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl. Phys. Ulrike Reichl
aus Suhl

Tag der mündlichen Prüfung: 01.04.2009

Messungen von Aerosol-Vorläufergasen
im Abgas moderner Diesel-Kraftfahrzeugmotoren

Gutachter: Prof. Dr. Frank Arnold
Prof. Dr. Klaus Pfeilsticker

Messungen von Aerosol-Vorläufergasen im Abgas moderner Diesel-Kraftfahrzeugmotoren

Dieselfahrzeuge emittieren, aufgrund des spezifischen Brennprozesses im Dieselmotor, gesundheitsschädliche Rußpartikel. Diese können durch den Einsatz von kombinierten Abgas-Nachbehandlungssystemen, bestehend aus Partikelfilter und Oxidationskatalysator, wirkungsvoll entfernt werden. Der Filter fängt den Ruß auf, der kontinuierlich, mit Stickstoffdioxid als Oxidationsmittel, verbrannt wird. Stickstoffdioxid wird im Oxidationskatalysator durch Oxidation von motorischem Stickstoffmonoxid erzeugt. Dabei wird leider auch, das bei der Verbrennung von schwefelhaltigem Kraftstoff entstehende Schwefeldioxid, katalytisch zu Schwefeltrioxid aufoxidiert, welches mit Wasserdampf zu Schwefelsäure weiterreagiert. Aufgrund ihres geringen Dampfdrucks, kann gasförmige Schwefelsäure bei der Verdünnung und Abkühlung des Abgases mit Wasserdampf nukleieren und zu Bildung und Wachstum von Nanopartikeln beitragen. Die Nanopartikel sind in der Lage, sehr tief in die Lunge einzudringen und können deshalb besonders gesundheitsschädlich sein.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten, mittels chemischer Ionisations-Massenspektrometrie im Abgas eines modernen LKW-Diesel-Motors an einem Teststand, erstmals quantitative Schwefelsäuremessungen durchgeführt werden. Diese bestätigten die temperaturabhängige Produktion von gasförmiger Schwefelsäure an katalytisch wirksamen Nachbehandlungssystemen. Die aktuelle Schwefelsäurekonzentration im Abgas wurde stark von Einlagerungs- und Freisetzungsprozessen beeinflusst. Parallele Aerosolmessungen ergaben einen linearen Zusammenhang zwischen Bildung bzw. Wachstum von volatilen Nukleationsaerosolen und Schwefelsäure. Zusätzlich wurden organische Säuren detektiert, die ebenfalls zu Bildung und Wachstum der Nanopartikel beitragen könnten.

Measurements of Aerosol Precursor Gases in the Exhaust of Modern Diesel Engines

Diesel vehicles emit harmful soot particles. Soot can be removed effectively by after treatment systems, consisting of a particle filter and an oxidation catalyst. The filter removes soot particles, which are quasi-permanently burned using NO_2 , which is produced from motor NO in the oxidation catalyst. Unfortunately, SO_2 is also oxidized to SO_3 , which results from the combustion of sulphur consisting fuels. SO_3 reacts with water vapour to sulphuric acid. Due to its small vapour pressure gaseous H_2SO_4 can form nano particles by homogeneous nucleation with water vapour. Nano particles can intrude the lung and hence could be very harmful. Within the present work H_2SO_4 was measured by chemical ionisation mass spectrometry in the exhaust of a diesel engine. The formation of sulphuric acid in catalytic after treatment systems was verified and it was figured out, that the actual concentration in the exhaust is strongly influenced by store and release effects. Simultaneously measured aerosol particles show a correlation between the formation and growth of volatile nucleation particles and gaseous H_2SO_4 . In addition a number of organic acids could be detected, some of which may also involved in nucleation processes.

Inhalt

1	Einleitung	13
2	Dieselmotorische Abgasemissionen	17
2.1	Aufbau und Funktionsweise des Dieselmotors	17
2.1.1	Die motorische Verbrennung	19
2.2	Emissionen des Dieselmotors	19
2.2.1	Stickoxide	19
2.2.2	Schwefelhaltige Verbindungen	20
2.2.3	Organische Verbindungen und Kohlenmonoxid	21
2.2.4	Aerosole	21
2.3	Emissionsminderung	25
2.3.1	Gesetzliche Regelungen	25
2.3.2	Innermotorische Maßnahmen	27
2.3.3	Abgasnachbehandlung	29
2.3.4	Folgen der Abgasnachbehandlung nach dem CTR-Prinzip	33
2.3.5	Einfluss des Dieselmotortyps	35
2.4	Dieselschadstoffe in der Atmosphäre	36
2.4.1	Spurengase in der Atmosphäre	36
2.4.2	Aerosole in der Atmosphäre	39
2.5	Auswirkung von Dieselabgasen auf den Menschen	44
3	Grundlagen der Messung	49
3.1	Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie	49
3.2	Grundlegender Messaufbau	50
3.3	Ionenfallen-Massenspektrometer	52
4	Nachweis von Spurengasen im Dieselabgas	57
4.1	Nachweis von Schwefelsäure	57
4.1.1	Reaktionsmechanismus	58
4.1.2	Messaufbau	59
4.1.3	Datenanalyse und diagnostische Untersuchungen	62
4.2	Ionen-Fragmentierung	72
4.2.1	Fragmentierung der 195	72
4.2.2	Fragmentierung der 204	74

5	Abgasmessungen an LKW-Dieselmotoren	79
5.1	Messungen im Februar 2007	81
5.1.1	Ergebnisse der Schwefelsäuremessungen	82
5.1.2	Effizienz der Schwefelsäurekonversion	89
5.2	Messungen im November 2007	93
5.2.1	Ergebnisse der Schwefelsäuremessungen	94
5.2.2	Effizienz der Schwefelsäurekonversion	108
5.2.3	Organische Verbindungen	110
5.2.4	Vergleich der H ₂ SO ₄ - mit Aerosolmessungen	120
6	Zusammenfassung und Ausblick	137
A	Zeitreihen	143
A.1	GSA und Organische Verbindungen	143
A.2	Aerosole	148
A.3	Weitere Abbildungen mit Schwefelsäure	149
B	Randdaten	153
B.1	MAN	153
B.2	Fragmentierungsstudien	153

Abbildungen

2.1	Viertaktprinzip	18
2.2	Die Größenverteilung von Aerosolpartikeln	24
2.3	Begrenzung der Partikel- und NO_x -Emissionen durch die Euro-Normen	27
2.4	Stationärer Messzyklus am Prüfstand	28
2.5	Abgasfluss in einem Wall-Flow Monolith	31
2.6	HO_x - NO_x -Kreislauf	37
2.7	Gibbssche freie Energie	40
2.8	Aerosolentwicklung	42
2.9	Koagulation	43
2.10	Partikeldeposition im Atmungstrakt	46
3.1	Schematischer Aufbau einer CIMS-Apparatur.	51
3.2	Schemaansicht des Massenspektrometers	53
4.1	Schematischer, nicht maßstabgetreuer Aufbau für den H_2SO_4 -Nachweis am Motorprüfstand	61
4.2	Beispiel eines Massenspektrums	63
4.3	Korrelation der Korrekturfaktoren für $m/z = 195$ amu	65
4.4	Korrelation der Korrekturfaktoren für $m/z = 142$ amu	65
4.5	Funktion zur Korrektur der Massendiskriminierung	66
4.6	Beispiel für die Bestimmung der Reaktionszeit	66
4.7	Reaktionszeit in Abhängigkeit vom Druck	68
4.8	Reaktionszeit in Abhängigkeit von der Temperatur	68
4.9	Reaktionsschema des Schwefelsäurenachweises	69
4.10	Rohspektrum vom 23.02.07	72
4.11	Fragmentierung der 195 (23.02.07)	73
4.12	Rohspektrum vom 27.02.07	74
4.13	Fragmentierung der 204 a) (27.02.07)	76
4.14	Fragmentierung der 204 b) (27.02.07)	77
5.1	Bild der Abgasnachbehandlungstrommel am Teststand	81
5.2	Variation einiger Motorparameter mit der Motorast	83
5.3	Zeitreihen GSA vom 27.2. und 22.2. 2007 (DOC)	84
5.4	Zeitreihen GSA vom 26.2. 2007 (noA)	85
5.5	Zeitreihen GSA vom 23.2. und 01.3. 2007 (DOC + DPF)	87
5.6	GSA vs Last: Februar 07	88
5.7	F_{GSA} vs Last: Februar 07	91

5.8	F_{Sulfat} vs Last: Februar 07	92
5.9	Zeitreihen GSA vom 19.11. und 20.11. 2007	95
5.10	Zeitreihe GSA vom 28.11. 2007 ($\text{DOC}_E + \text{POC}_E$)	97
5.11	Zeitreihen GSA vom 21.11. und 22.11. 2007 (DOC_E)	98
5.12	Ausheizen eines Sammlers	101
5.13	GSA vs Last Nov07: Vgl. Motoröl	103
5.14	GSA vs Last Nov07: Vgl. Kraftstoff a)	104
5.15	GSA vs Last Nov: Vgl. Kraftstoff b)	106
5.16	GSA vs Last Nov07: Vgl. ATS	107
5.17	F vs Last Nov: ATS von MAN	108
5.18	Zeitreihe OS vom 23.11.2007 (NoA)	112
5.19	Zeitreihe OS 19.11.2007 ($\text{DOC} + \text{DPF}_M$)	113
5.20	Zeitreihe OS vom 20.11. 2007 ($\text{DOC}_E + \text{POC}_E$)	114
5.21	Gemittelte Massenspektren: Vgl. NExBTL und Konv. KS	116
5.22	OS vs Last Nov07: Vgl. Kraftstoff	116
5.23	OS vs H_2SO_4	118
5.24	HC_{MAN} vs GSA	120
5.25	Zeitreihe vom 24.11.07 GSA + Aerosole	123
5.26	Zeitreihe vom 19.11.07 GSA + Aerosole	124
5.27	Zeitreihe vom 28.11.07 GSA + Aerosole	126
5.28	N_{tot} vs H_2SO_4 ($\text{DOC} + \text{DPF}_M$)	127
5.29	N_{tot} und Diam vs H_2SO_4 ($\text{DOC} + \text{DPF}_M$)	129
5.30	N_{tot} , V_{tot} und Diam vs H_2SO_4 vom 28.11.07	132
5.31	N_{tot} und Diam vs H_2SO_4	133
A.1	Zeitreihe GSA vom 27.2.2007 (NoA)	143
A.2	Zeitreihe OS vom 15.11.2007 ($\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$)	144
A.3	Zeitreihe OS vom 16.11.2007 (NoA)	144
A.4	Zeitreihe OS vom 21.11.2007 (DOC_E)	145
A.5	Zeitreihe OS vom 22.11.2007 (DOC_M)	145
A.6	Zeitreihe OS vom 24.11.2007 (NoA)	146
A.7	Zeitreihe OS vom 26.11.2007 ($\text{DOC}_E + \text{DPF}_M$)	146
A.8	Zeitreihe OS vom 27.11.2007 ($\text{DOC}_E + \text{POC}_E$)	147
A.9	Zeitreihe OS vom 28.11. 2007 ($\text{DOC}_E + \text{POC}_E$)	147
A.10	Zeitreihe vom 15.11.07 GSA + Aerosole	148
A.11	Zeitreihe vom 21.11.07 GSA + Aerosole	149
A.12	Zeitreihe vom 22.11.07 GSA + Aerosole	149
A.13	Zeitreihe vom 23.11.07 GSA + Aerosole	150
A.14	Zeitreihe vom 26.11.07 GSA + Aerosole	150
A.15	F vs Last Nov07: ATS von Ecocat	151
A.16	N_{tot} , V_{tot} und Diam vs H_2SO_4 vom 28.11.07 (semivolatil)	151
B.1	Fragmentierung der 226 (27.02.07)	156

Tabellen

2.1	Euronormen	26
2.2	Verschiedene Dieselkraftstoffe	35
2.3	Schadstofftabelle	45
4.1	Identifikation einiger Ionen	59
4.2	Messgrößen der H ₂ SO ₄ -Messung	70
5.1	ESC-Messpunkte	79
5.2	Messplan MAN Feb 2007	82
5.3	Ergebnisse MAN Feb 2007	93
5.4	Messplan MAN Nov 2007	94
5.5	Ergebnisse MAN Nov 2007	110
5.6	Wichtige Aerosolparameter	122
B.1	Kohlenwasserstoffe MAN Nov07 1)	154
B.2	Kohlenwasserstoffe MAN Nov07 2)	155

Kapitel 1

Einleitung

Aerosol-Vorläufergase, zu denen neben schwefelhaltigen Verbindungen auch schwer-flüchtige organische Substanzen zählen, kommen in der Atmosphäre oft nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Durch ihren Beitrag zum Wachstum präexistenter Aerosole und vor allem durch die Bildung neuer Partikel, sind diese Gase von großer Bedeutung für das Klima. Aerosole haben einen direkten Effekt auf die Strahlungsbilanz, indem sie Sonnenlicht streuen und absorbieren. Außerdem haben sie auch indirekte klimatische Auswirkungen über die Beeinflussung der Wolkenbildung.

Darüber hinaus haben Aerosole vor allem in höheren Konzentrationen, wie sie in bodennahen Schichten der Atmosphäre vorkommen, negative Folgen für die menschliche Gesundheit. Dabei ist das Schädigungspotential der Partikel auch von ihrer Größe abhängig. Ultrafeine Partikel (Durchmesser < 100 nm) werden im Gegensatz zu größeren Aerosolen erst in den tieferen Regionen des Atmungssystems effektiv deponiert, wo sie nicht mehr einfach über Selbstreinigungs-Mechanismen entfernt werden und so den Atemtrakt und über den Blutkreislauf auch andere Bereiche des Körpers schädigen können.

In diesem Zusammenhang ist der wachsende Anteil dieselbetriebener Fahrzeuge in der Europäischen Union und weltweit von besonderer Bedeutung, da diese ultrafeine Partikel emittieren. Aufgrund der Verbrennung durch Selbstentzündung des Kraftstoffs, arbeiten Dieselfahrzeuge effektiver, erzeugen aber auch weit mehr Rußpartikel als Kraftfahrzeuge mit Ottomotoren. Bei dem kurzen, intermittierenden Brennvorgang entstehen viele unverbrannte und teilverbrannte Kohlenwasserstoffe, sowie u.a. aus polyaromatischen Kohlenwasserstoffen aufgebaute Rußpartikel mit Durchmessern zwischen 40 nm und 100 nm. Während das Abgas, beim Verlassen der Abgasleitung, durch turbulente Einmischung atmosphärischer Luft, verdünnt und abgekühlt wird, ist über die Kondensation von Schwefelsäure und flüchtigen organischen Substanzen zusätzlich die Entstehung neuer Nukleationspartikel mit Durchmessern zwischen 3 nm und 30 nm möglich.

Um die Schadstoffbelastung durch den Verkehr zu verringern, existieren in der EU seit mehr als 15 Jahren Abgasnormen (Euro-Normen), die vor allem die Emissionen der Partikelmasse von Feinstaub (Durchmesser < 250 nm) und von Stickoxiden ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) reglementieren. Die aktuelle Euro V-Norm ist für dieselbetriebene Nutzfahrzeuge nur noch über Abgasnachbehandlung zu erreichen, dabei hat sich das Auffangen des Rußes mit einem Partikelfilter durchgesetzt. Damit dieser optimal funktioniert, kann ein Oxidationskatalysator vorgeschaltet werden, der das bei der Verbrennung gebildete NO zu NO_2 aufoxidiert, welches als Oxidationsmittel den Rußabbau im Filter bei den vorherrschenden Tempera-

turen im Abgas gewährleistet. Im Oxidationskatalysator wird neben NO aber auch das bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Kraftstoffen entstehende Schwefeldioxid (SO_2) zu SO_3 aufoxidiert, welches bei der Abgasabkühlung in Gegenwart von Wasserdampf sofort weiter zu gasförmiger Schwefelsäure (H_2SO_4) reagiert. Gasförmige Schwefelsäure ist ein wichtiger Aerosolvorläufer. Aufgrund ihres geringen Dampfdrucks, der in Gegenwart von Wasserdampf noch weiter herabgesetzt wird, kann sie schon in geringen Konzentrationen binär (mit Wasserdampf) oder ternär (zusätzlich mit Ammoniak) nukleieren. So wird durch Abgasnachbehandlung zwar der Großteil der Partikelmasse entfernt, gleichzeitig aber auch die Bildung neuer Nukleationspartikel gefördert, die kaum zur gesetzlich reglementierten Partikelmasse beitragen, aber aufgrund ihres geringen Durchmessers noch gefährlicher für die menschliche Gesundheit sein können. Ohne Abgasnachbehandlung wird dagegen überwiegend SO_2 emittiert, welches in der Atmosphäre wesentlich langsamer zu Schwefelsäure umgewandelt wird und so erst bei wesentlich höherer Gesamtbelastung zu einer für Nukleationsprozesse nötigen Übersättigung führen würde. In der Hintergrundatmosphäre ist die H_2SO_4 - H_2O -Nukleation nicht möglich.

Ein aktueller Schwerpunkt der Aerosolforschung besteht deshalb darin, herauszufinden, inwieweit Gasphasen-Schwefelsäure, auch bei der Verwendung schwefelarmer Dieseldieselkraftstoffe, für Bildung und Wachstum neuer Nukleationspartikel verantwortlich ist. Bisher wurde der Beitrag von H_2SO_4 fast ausschließlich indirekt durch Aerosolmessungen und die ionenchromatographische Analyse von Sulfat aus Proben auf Sammel filtern abgeschätzt. Mittlerweile liegen auch erste direkte Messungen unserer Gruppe vor, bei denen mittels chemischer Ionisation-Massenspektrometrie (CIMS) im Abgas eines Diesel-PKW, Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen H_2SO_4 und der Bildung von Nukleationspartikeln gesehen wurden. Leider ist dieser frühere Pilotversuch, aufgrund ernster experimenteller Probleme, noch nicht als Beweis für einen Zusammenhang anzusehen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, unter kontrollierten Bedingungen an einem Teststand, ausgestattet mit einem modernen LKW-Dieselmotor, mittels CIMS-Messungen quantitativ und mit hoher Zeitaufösung die H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas zu bestimmen. Zusätzlich sollte durch systematische Untersuchungen u.a. der Einfluss der Motorlast, des verwendeten Dieseldieselkraftstoffs und des Nachbehandlungssystems untersucht werden. Durch parallele Aerosolmessungen wurde außerdem direkt der Zusammenhang zwischen aktueller H_2SO_4 -Konzentration im Abgas und der Bildung von Nukleationspartikeln unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

Im Ergebnis dieser Messungen konnte die vermehrte Bildung von H_2SO_4 durch katalytische Abgasnachbehandlung, auch bei der Verwendung von fast schwefelfreiem Dieseldieselkraftstoff (Kraftstoff-Schwefelgehalt: 6 mg S/kg), endgültig bewiesen werden. Die H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas erhöhte sich gegenüber Messungen ohne Abgas-Nachbehandlung von (0.8 ± 0.3) nmol/mol auf maximal (48.3 ± 28.1) nmol/mol, was der Erhöhung der Konversions-effizienz bezüglich der Umwandlung von SO_2 in H_2SO_4 um einen Faktor von 70 (mindestens 22) entspricht. Damit ist die Schwefelsäure im nachbehandelten Abgas um mehr als 4 Größenordnungen häufiger als in der Hintergrund-Atmosphäre wo Molfraktionen im Pikomol-Bereich (10^{-12}) auftreten.

Desweiteren wurde erstmals gezeigt, dass die aktuelle H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas stark durch Einlagerungs- und Freisetzungprozesse (STR:= Store and Release) im Abgas-Nachbehandlungssystem beeinflusst wird. Diese Effekte waren so ausgeprägt, dass auch nach Stunden bei gleichbleibenden Motorparametern die H_2SO_4 -Molfraktion nicht konstant war.

Deshalb entsprechen die ermittelten Konversionsraten auch noch nicht den maximal möglichen Werten.

Darüber hinaus wurde erstmalig ein linearer Zusammenhang zwischen H_2SO_4 im Abgas und der Bildung, sowie dem Wachstum von neuen, sehr kleinen, volatilen Nukleationspartikeln durch Abgas-Nachbehandlungssysteme nachgewiesen. Außerdem konnte mit dem CIMS-Gerät eine Vielzahl organischer Verbindungen im Abgas detektiert werden. Aufgrund der Nachweismethode handelt es sich höchstwahrscheinlich um organische Säuren, die zumindest teilweise mit herkömmlichen Methoden nicht nachgewiesen werden. Diese könnten ebenfalls an der Entstehung und dem Wachstum von Nukleationspartikeln beteiligt sein.

Kapitel 2

Dieselmotorische Abgasemissionen

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die Funktionsweise von Dieselmotoren und Abgas-Nachbehandlungssystemen gegeben, sowie auf die bei der dieselmotorischen Verbrennung entstehenden Schadstoffe und deren Auswirkungen auf die Atmosphäre und den Menschen eingegangen. Für weitergehende Erklärungen, insbesondere zu technischen Details, sei auf die Veröffentlichungen verwiesen aus denen ein Großteil der Informationen entnommen wurde, ein Handbuch über Dieselmotoren von ([Mol02]) und die Doktorarbeit von ([Rot06]).

2.1 Aufbau und Funktionsweise des Dieselmotors

Ein Dieselmotor ist ein Verbrennungsmotor, der sich vom Ottomotor dahingehend unterscheidet, dass sich der eingespritzte Kraftstoff in der heißen, komprimierten Verbrennungsluft selbst entzündet. Das Verfahren wurde 1892 bei der Firma MAN in Augsburg von Rudolf Diesel entwickelt. Im Nutzfahrzeugbereich werden heute überwiegend Dieselmotoren verwendet, die als Kolbenmotoren (im Gegensatz zu Wankelmotoren) ausgeführt sind und nach dem Viertaktprinzip arbeiten (im Gegensatz zum Zweitaktprinzip, siehe **Abb. 2.1**):

1. Ansaugtakt: Der Kolben befindet sich im oberen Totpunkt und beginnt, sich abwärts zu bewegen. Während der Arbeitsbewegung des Kolbens entsteht im Zylinder eine Saugwirkung, so dass Luft durch die geöffneten Einlassventile in den Zylinderraum einströmt. Dabei nimmt die Luft bereits Wärme von den Ventilen, dem Kolben und der Zylinderwand auf. Um eine emissionsarme und möglichst vollständige Verbrennung zu ermöglichen, arbeitet der Dieselmotor mit einem Luftüberschuss. Nach dem Erreichen des unteren Totpunkts schließen die Einlassventile.
2. Kompressionstakt: Der Kolben bewegt sich nun bei geschlossenen Ein- und Auslassventilen nach oben und verdichtet dabei das im Zylinder befindliche Gas auf den etwa 15. bis 23. Teil ihres ursprünglichen Volumens. Die Temperatur der verdichteten Luft steigt dadurch auf 700°C bis 800°C. Die Einspritzung des Kraftstoffs erfolgt kurz vor Erreichen des oberen Totpunktes. Dabei vermischen sich die Kraftstoff-Tröpfchen mit der Luft, verdampfen und entzünden sich durch die hohe Temperatur selbst (Die Zeit zwischen dem Einspritzbeginn und der Zündung heißt Zündverzug).

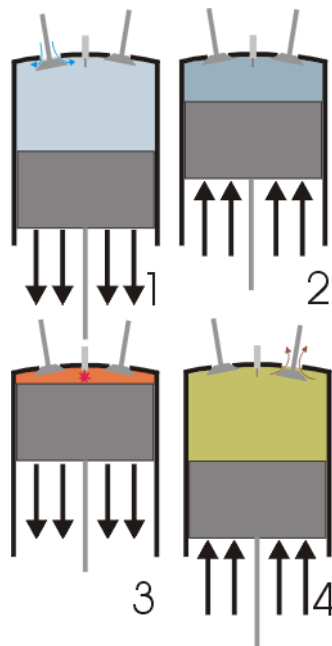


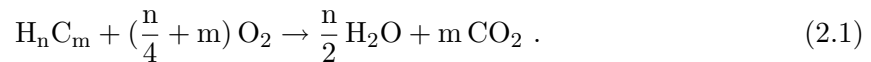
Abbildung 2.1: Viertaktverfahren beim Dieselmotor: 1. Ansaugtakt 2. Kompressionstakt 3. Arbeitstakt 4. Auslasstakt([Die08])

3. Arbeitstakt: Der Kolben bewegt sich durch den von der Verbrennung erzeugten Druckanstieg nach unten und verrichtet mechanische Arbeit, die auf die Pleuellwelle übertragen wird.
4. Auslasstakt: Wenn der Pleuill den unteren Pleuillpunkt erreicht, wird das Pleuillventil geöffnet, und infolge des Überdrucks gelangt das Abgas teilweise von selbst in den Pleuillkanal. Durch die Aufwärtsbewegung des Pleuills wird der Rest des Gases aus dem Zylinder geschoben.

Dieselmotoren unterscheiden sich bezüglich der Zufuhr der Ansaugluft, der Art der Kraftstoffzufuhr und durch die Art der Erzeugung des Einspritzdruckes. So wird bei einem Turbodiesel (im Gegensatz zum kaum noch verwendeten einfachen Saugdieselmotor) die Ansaugluft durch einen Turbolader vorverdichtet und der Brennraum wird bereits mit Überdruck gefüllt. Dadurch kann im Arbeitstakt mehr Kraftstoff umgesetzt werden und der Motor erzielt mehr Leistung. Bei der Kraftstoffzufuhr unterscheidet man Vorkammermotoren (werden heute wegen höherer Schadstoffemissionen kaum noch verwendet), in denen dem Hauptbrennraum eine Mischkammer vorgelagert ist, und direkt einspritzende Motoren, bei denen der Kraftstoff direkt in den Brennraum eingespritzt wird. Bezüglich der Erzeugung des Einspritzdruckes unterscheidet man zwischen herkömmlichen Dieselmotoren mit Verteiler-Einspritzpumpe, moderneren Motoren mit Pumpe-Düse-Elementen (Hochdruckpumpe in der Einspritzdüse), und dem Common Rail System, bei dem der Kraftstoff in einem Speicher ständig unter Hochdruck steht und zu einem beliebigen Zeitpunkt (unabhängig von der mechanischen Steuerung) über Magnetventile in den Brennraum abgegeben wird ($p_{\text{Max}} = 2000 \text{ bar}$).

2.1.1 Die motorische Verbrennung

Bei idealer Verbrennung in einem homogenen Kraftstoff-Luftgemisch würden die Kohlenwasserstoffe des Kraftstoffs durch den Luftsauerstoff vollkommen zu CO_2 und H_2O oxidiert



Auch der im Diesekraftstoff enthaltene Schwefel würde vollständig in SO_2 umgewandelt. Das Abgas setzte sich dann aus den Verbrennungsprodukten Wasserdampf, Kohlendioxid und Schwefeldioxid sowie dem in der Luft enthaltenen Stickstoff zusammen. Geht man von einer Kraftstoff-Zusammensetzung aus 13 % Wasserstoff und 86 % Kohlenstoff aus, ergibt sich bei vollständiger Oxidation ein Luftbedarf von ca. 14.5 kg pro kg Diesekraftstoff.

Bei der realen Verbrennung erzeugt die direkte Einspritzung des Kraftstoffes in den Motorraum zunächst ein Kraftstoff-Aerosol, also kein homogenes Gasgemisch. Der Kraftstoff verdampft bei den gegebenen hohen Temperaturen und es entsteht ein Konzentrationsgradient vom jeweiligen Tropfenrand in den Gasraum. In einer kugelförmigen Zone um den Tropfen kommt es zur Reaktion. Durch die entstehende Hitze wird weiterer Kraftstoff verdampft. Zusätzlich laufen in den Tropfen Pyrolysereaktionen ab. Aufgrund dieser inhomogenen Verbrennungsprozesse muss im realen Dieselmotor mit Sauerstoffüberschuss gearbeitet werden, abhängig von der anliegenden Motorlast (**Tab. 5.2**). Trotzdem kann an einigen Stellen im Verbrennungsraum Sauerstoffmangel vorherrschen, so dass auch teilverbrannte und unverbrannte Reste entstehen, insbesondere Rußpartikel.

2.2 Emissionen des Dieselmotors

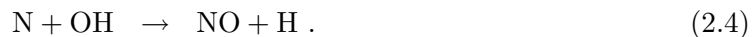
Aufgrund des kurzen, intermittierenden Brennvorganges und des zeitlich stark eingeschränkten Gemischbildungsprozesses direkter Brennverfahren, kommt es bei der motorischen Verbrennung unter realen Bedingungen zur Bildung von teilverbrannten und unverbrannten Resten. Dazu gehören Kohlenmonoxid, unverbrannte oder teiloxydierte Kohlenwasserstoffe, Partikel und Stickoxide. Diese Abgasschadstoff-Emissionen haben zum Teil erhebliche Auswirkungen auf die Atmosphäre (Kap. 2.4) und den Menschen (Kap. 2.5) und es ist unumgänglich diese Emissionen zu kontrollieren und durch geeignete Maßnahmen zu verringern (Kap. 2.3). Im folgenden wird auf die wichtigsten Bestandteile des primären (nicht nachbehandelten) Dieselaabgases eingegangen.

2.2.1 Stickoxide

Die Entstehung von Stickoxiden ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) hängt einerseits von der Höhe der Verbrennungstemperatur und andererseits von der Sauerstoffkonzentration ab. Den Hauptteil des NO_x macht "thermisch" gebildetes NO aus, das aus der Spaltung des Luftstickstoffs nach dem Zeldovich-Mechanismus ([Zel46]) entsteht:



Atomarer Stickstoff kann statt mit O_2 auch mit OH zu NO reagieren [Lav70]:



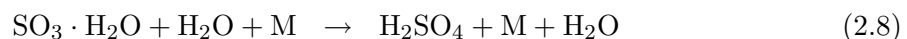
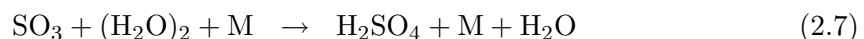
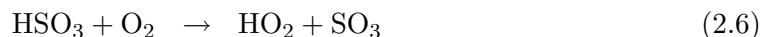
Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie des ersten Reaktionsschritts (**2.2**) von 314 kJ/mol laufen diese Reaktionen nur bei hohen Temperaturen (über 1800°C) ab. Die NO-Produktion steigt zuerst mit zunehmendem Sauerstoffgehalt bis zu einem Maximum bei einem bestimmten Sauerstoffüberschuss an (ab dem die Abnahme der Verbrennungstemperatur überwiegt, [Bau06]). Bei niedrigeren Temperaturen kann auch “promptes“ NO gebildet werden. Dieses sogenannte “Fenimore-NO“ (nach [Fen79]) ist mit der Bildung des Radikals CH· verbunden, das mit Luftstickstoff HCN bildet, welches zu NO weiterreagiert. Da der Hauptteil des gebildeten NO_x thermisch entsteht, können die Stickoxid-Emissionen durch die Verringerung der Verbrennungstemperatur und des Sauerstoffüberschusses minimiert werden (Kap. 2.3.2).

Im Abgas bestehen die Stickoxide vor allem aus NO, das entweder im Nachbehandlungssystem (Kap. 2.3.3) oder in der Atmosphäre zu NO₂ umgewandelt wird und dort im Gleichgewicht aus NO und NO₂ vorliegt (Kap. 2.4.1).

2.2.2 Schwefelhaltige Verbindungen

Schwefel ist ein natürlicher Bestandteil des Erdöls. Der Schwefelanteil (**FSC**:= Full Sulfur Content) variiert je nach Förderort sehr stark (zwischen 0.6 % und 5 % [Spe99]). Der Schwefelanteil in den Treibstoffen wird bei der Raffination reduziert, um die Bildung von Schwefeloxiden bei der Verbrennung zu minimieren. Diese sind nicht nur gesundheitsschädlich (Kap. 2.5), sondern wirken auch als Katalysatorgift in Abgas-Nachbehandlungssystemen. Deshalb ist in der EU seit 2005 schwefelarmer Dieselkraftstoff (FSC < 50 mg/kg) vorgeschrieben. In Deutschland ist seit dem 01.01.2009 nur noch Kraftstoff mit einem Schwefelgehalt von maximal 10 mg/kg erlaubt (Umsetzung der Europäischen Richtlinie [Eur03]). Mit neuen Verfahren ist sogar die Herstellung von praktisch schwefelfreiem Kraftstoff möglich (FSC < 1 mg/kg, Kap. 2.3.5). Gleichzeitig werden in vielen Ländern, in denen weniger strenge oder gar keine Abgasvorschriften existieren, noch Kraftstoffe mit weit höherem Schwefelgehalt verwendet. Auch im Schiffsverkehr wird immer noch überwiegend Schweröl mit einem Schwefelgehalt von 50 mg/kg benutzt.

Bei der Verbrennung im Dieselmotor entsteht in Abhängigkeit vom Kraftstoff-Schwefelgehalt zunächst das Primärprodukt Schwefeldioxid (SO₂). In Gegenwart von OH-Radikalen und Wasserdampf im Abgas entsteht aus Schwefeldioxid nach dem Stockwell-Calvert-Mechanismus (**2.5-2.8**), zunächst Schwefeltrioxid und anschließend gasförmige Schwefelsäure ([Sto83])



Der letzte Reaktionsschritt (**2.7** oder **2.8**) wurde erstmals von unserer Gruppe in Laborexperimenten am MPI-K nachgewiesen und der Ratenkoeffizient bestimmt ([Rei94]). Die Reaktion

läuft dabei entweder über das Adukt $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder das H_2O -Dimer ab. Im nicht nachbehandelten Abgas beträgt die Konversion von SO_2 zu H_2SO_4 ca. 1 % bis 3 %, diese kann durch die Verwendung von Oxidationskatalysatoren (Kap. 2.3.4) auf 30 % - 40 % ansteigen (Kap. 2.3.4). Schwefelsäure spielt, aufgrund ihres geringen Dampfdrucks, sowohl eine Rolle beim Wachstum bereits im Abgas vorhandener Partikel durch Kondensation, als auch bei der Entstehung neuer Partikel durch binäre Nukleation in Kombination mit Wasserdampf oder ternäre Nukleation in der zusätzlichen Gegenwart von Ammoniak (Kap. 2.3.4 Theorie in Kap. 2.4.1).

2.2.3 Organische Verbindungen und Kohlenmonoxid

Unter dem Begriff **HC** (:= HydroCarbons) wird im folgenden die große Anzahl der unterschiedlichen Substanzen zusammengefasst, die zur Gruppe der unverbrannten und teiloxidierten Kohlenwasserstoffe gehören. Zu den unverbrannten HC zählen z.B. Alkane, Alkene, Aromaten sowie die Untergruppe der **PAK** (:= Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe). Die ebenfalls umfangreiche Gruppe der teiloxidierten HC umfasst z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren. Es ist darüber hinaus auch nicht auszuschließen, dass neben den oxidierten Kohlenwasserstoffen auch organische Verbindungen im Dieselabgas vorkommen, deren funktionelle Gruppen aus anderen Elementen aus dem Kraftstoff, aus Motoröladditivbestandteilen oder der Luft (z.B. Schwefel, Metalle, Stickstoff) zusammengesetzt sind. Teiloxidierte HC, wie z.B. Formaldehyd (HCHO) und Acetaldehyd (CH_3CHO), gehören neben vielen anderen zu den Geruchstoffen, die dem Dieselabgas seinen charakteristischen Geruch geben. Die CO- und HC-Entstehung bei der Verbrennung ist unter anderem abhängig vom Luftanteil und von Gemischbildungsparametern sowie der Verbrennungstemperatur. Grundsätzlich kann mit steigendem Sauerstoffgehalt und steigender Temperatur sowohl die CO- als auch die HC-Konzentration im Abgas gesenkt werden (Kap. 2.3.2). Weiterhin hängt vor allem auch die Zusammensetzung der organischen Verbindungen im Abgas vom verwendeten Kraftstofftyp (Kap. 2.3.5). Einige organische Verbindungen spielen eine entscheidende Rolle bei der Entstehung primärer Rußteilchen sowie beim Wachstum primärer und sekundärer Aerosole (Kap. 2.2.4).

2.2.4 Aerosole

Die Diesel-Partikelemissionen lassen sich nach ihrer Entstehung unterteilen. Den Hauptteil der Partikelmasse machen die Rußteilchen aus, die überwiegend aus un- bzw. teilverbrannten Kohlenwasserstoffen aus dem Kraftstoff bestehen und direkt bei der Verbrennung gebildet werden. An diese können sich zusätzlich flüchtige (:= **volatile**) und teilweise flüchtige (:= **semi-volatile**) organische Komponenten anlagern.

Zusätzlich verursachen Dieselfahrzeuge Aerosole, die erst bei der Verdünnung und Abkühlung des Dieselabgases (also nach Verlassen der Abgasleitung) gebildet werden und aus un- und teilverbrannten organischen und schwefelhaltigen Verbindungen (H_2SO_4) im Abgas entstehen. Diese tragen kaum zur Partikelmasse bei, da sie sehr klein sind, können aber die Partikelzahl und -Oberfläche dominieren. Die genaue Zusammensetzung der Dieselpartikel kann stark variieren und hängt sowohl von der verwendeten Kraftstofftyp (Kap. 2.3.5), als auch von motorischen Einstellungen und einer eventuellen Abgasnachbehandlung (Kap. 2.3.3) ab. Einen geringen Anteil an den Partikelemissionen haben auch Korrosionsprodukte des Motors und Verbrennungsrückstände von Motorenöl-Additivbestandteilen.

Primäre Aerosolprozesse - Rußbildung

Die Rußbildung im Dieselmotor erfolgt in den kraftstoffreichen Gebieten der Flamme. Es gibt zahlreiche Studien, die sich mit der Rußbildung bei der Dieserverbrennung beschäftigen und versuchen, die dort stattfindenden Prozesse zu erklären (z.B. [App00, Kit02, Tao04]). Inzwischen gibt es Modelle, die für bestimmte Bedingungen bei der Verbrennung, die Rußbildung gut beschreiben, noch fehlt aber ein allgemeines Modell für die Entstehung von Rußpartikeln bei der Dieserverbrennung. Grundsätzlich kann die Entstehung von Rußpartikeln in drei Abschnitte unterteilt werden. Im ersten Teil erfolgt die Bildung der Primärpartikel durch noch nicht vollständig erforschte chemische Reaktionen der Gasphase, im zweiten Teil das Wachstum der Rußpartikel und im dritten Teil die Agglomeration (z.B. [Tre07]).

Nach der Theorie der diffusionskontrollierten Rußbildung ([Boc94]) entstehen die Rußteilchen aufgrund der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Bestandteile des Dieselmotorkraftstoffs in den Tröpfchen. Durch die Direkteinspritzung des Kraftstoffs ergibt sich ein Konzentrationsgradient für jede Spezies zwischen Kraftstoff und Luft, folglich diffundieren die Bestandteile des Kraftstoffs in unterschiedlichen Geschwindigkeiten in Richtung der Umgebungsluft. Die Reaktion zwischen Sauerstoff und den einzelnen Spezies hängt somit von der Diffusionsgeschwindigkeit ab. Durch Pyrolyse im Tröpfchen werden zunächst die aliphatischen Bestandteile (alle HC außer den Aromaten) des Kraftstoffs aufgespalten und teilweise dehydratisiert. Die dabei freigesetzten Wasserstoffmoleküle und kleineren Radikale diffundieren am schnellsten aus dem Tröpfchen und werden durch den Sauerstoff in der Luft oxidiert. Die dabei freigesetzte Energie erwärmt das Kraftstoffgemisch und beschleunigt die Pyrolyse und Dehydrierung der Kohlenwasserstoff-Spezies. Der mengenmäßig dominante Wasserstoff bewirkt somit, dass die Sauerstoffkonzentration an der Flammenfront gegen Null geht. Die zurückbleibenden, eingeschlossenen aliphatischen Kohlenwasserstoff-Fragmente können deshalb mangels Oxidationsmöglichkeiten hauptsächlich untereinander zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen reagieren, aus denen letztendlich polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (**PAK**) gebildet werden. Diese diffundieren noch langsamer nach außen und wachsen durch Stöße untereinander, mit anderen Aromaten und mit kleineren aliphatischen Fragmenten zu den kleinsten identifizierbaren Rußpartikeln ($\phi = 2 \text{ nm}$) heran. Dieser erste Teil der Rußbildung erfolgt innerhalb weniger Millisekunden.

Im zweiten und dritten Abschnitt erfolgt das Wachstum der sphärischen Rußpartikel zunächst durch Kondensation von Bestandteilen der Gasphase, und ab einer Größe von mehr als 20 nm ([Tre07, Wen03]) durch Agglomeration zu räumlich verzweigten Ketten, die aus mehreren tausend kugelförmigen Primärpartikeln bestehen können. Während des Rußbildungsprozesses kommt es gleichzeitig auch wieder zum Rußabbau durch Oxidation. Er wird dadurch verstärkt, dass bei der Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff zahlreiche neue OH-, HO₂- und O-Radikale entstehen, die reaktiver als Sauerstoffmoleküle sind. Die bei der Oxidation freiwerdende Wärme wird teils an die Flamme übertragen und teils an die Umgebung abgegeben, so dass sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellt, bei dem die Kettenreaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff außerhalb der Verbrennungszone stattfindet. Durch die steigende Temperatur werden die durch Diffusion entstandenen Rußteilchen teilweise wieder von reaktiven Radikalen oxidiert. Durch diese Bildungs- und Abbauprozesse erhöht sich die Rußmenge im Brennstoffgemisch zuerst mit steigender Temperatur und fällt bei einem weiteren Temperaturanstieg wieder ab. Im Ergebnis entstehen fraktalartige Partikel mit einem Durchmesser von 40 nm bis 100 nm.

Beim Abkühlungs- und Mischungsprozess nach Verlassen der Abgasleitung können schwefelhaltige und organische Verbindungen auf die viele Hohlräume enthaltenden Rußagglomeraten aufkondensieren oder adsorbiert werden. Laut [Ris07] bestehen die Rußteilchen zu 25 % bis 45 % aus schwer-flüchtigen Bestandteilen.

Sekundäre Aerosolprozesse

Während sich das Abgas aus der Verbrennung beim Verlassen der Abgasleitung mit der Umgebungsluft mischt und so abgekühlt und verdünnt wird, ist die Bildung neuer Aerosole aus gasförmigen Abgasbestandteilen möglich. Grundsätzlich können volatile Substanzen zur Aerosolphase beitragen, indem sie nukleieren, kondensieren oder adsorbiert werden (siehe z.B. [Sei98, Hin82]). Nukleation und Kondensation finden nur im Falle der Übersättigung statt, also bei Sättigung größer als 1 (Sättigung:= Verhältnis des Dampfdrucks p über der Tröpfchenoberfläche zum Sättigungsdampfdruck p_0), Adsorptionsprozesse spielen dagegen auch unter unterschättigten Bedingungen (Sättigung < 1) eine Rolle. Grundsätzlich spricht man von Kondensation, wenn mehr Gasmoleküle die Oberfläche erreichen als sie wieder verlassen und so zum Wachstum der bereits existierenden Teilchen beitragen. Im Dieselabgas können sowohl schwer-flüchtige organische Verbindungen als auch Schwefelsäure auf präexistenten Partikeln aufkondensieren.

Die Entstehung neuer Aerosole erfolgt über Nukleationsprozesse. Zu unterscheiden sind dabei homogene, heterogene und ioneninduzierte Nukleation. Homogene Nukleation liegt vor, wenn übersättigter Dampf direkt aus der Gasphase kondensiert. Homomolekulare Nukleation, an der nur eine Molekülsorte beteiligt ist, erfordert dabei eine so hohe Übersättigung, dass sie in der Atmosphäre kaum vorkommt. Es gibt aber eine Reihe von Spezies, die unter atmosphärischen Bedingungen homogen nukleieren können. Dabei ist die binäre Nukleation von H_2SO_4 mit Wasserdampf der am besten verstandene Prozess. Die theoretischen Grundlagen werden in Kap. 2.4.2 behandelt. Neben der ternären Nukleation von Schwefelsäure, Ammoniak und Wasser ([Kor99, Kul00]) ist die binäre Nukleation von H_2SO_4 von großer Bedeutung für die Partikelneubildung in der Atmosphäre ([Doy61, Rae92]) und es wurde vermutet, dass sie die Hauptursache für die Bildung von Nukleationsteilchen im Dieselabgas ist (z.B. [Shi99]). Ohne Abgasnachbehandlung wird allerdings nur ein geringer Teil (1 % - 3 %) des bei der Verbrennung entstehenden SO_2 zu H_2SO_4 umgewandelt¹, entsprechend wenige Moleküle (u.a. abhängig vom FSC des Kraftstoffs) stehen für die binäre Nukleation zur Verfügung. Aerosolmessungen am nicht nachbehandelten Abgas schwerer Nutzfahrzeuge ergaben, dass die Nukleationsteilchen unabhängig vom Schwefelgehalt des Kraftstoffs ([Vaa05]), aber abhängig von der HC-Konzentration im Abgas, entstehen und wachsen und teilweise einen nichtflüchtigen Kern haben ([Ron07], [Vaa04b]). Nach [Tob01] und [Sch05a] ist die Entstehung neuer Partikel über homogene Nukleation von Kohlenwasserstoffen unter realen Bedingungen nicht möglich. Man geht mittlerweile davon aus, dass die Nukleationsteilchen ohne Abgasnachbehandlung durch heterogene Nukleation anwachsen, also durch Kondensation von HC auf Nukleationskeimen. Die Keime entstehen entweder schon bei der Verbrennung (z.B. metallische Motoröl-Additive, [Ron07, Lee06]) oder durch binäre Nukleation von H_2SO_4 ([Tob01]), ihre genaue Natur und Entstehung ist noch nicht abschließend geklärt. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass ioneninduzierte Nukleationsprozesse, ausgelöst durch Chemi-Ionen,

¹Diese geringe Umwandlungsrate wurde auch schon bei H_2SO_4 -Messungen des MPI-K am Flugzeugtriebwerken ermittelt ([Kie02]).

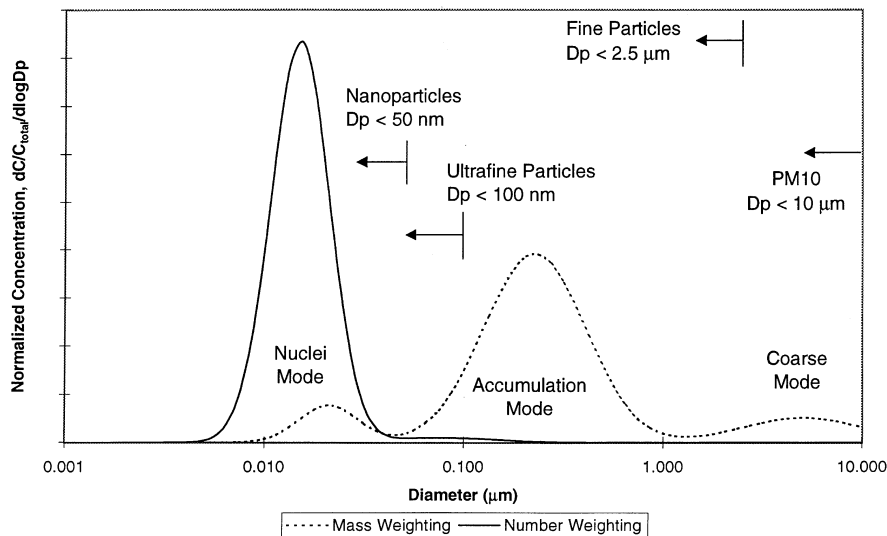


Abbildung 2.2: Die Größenverteilung von Aerosolpartikeln. Die Nukleationsmode enthält die größte Teilchenzahl, die Akkumulationsmode jedoch den größten Anteil an der Aerosolmasse [Kit98].

die bei der Verbrennung entstehen ([Kie00]), ebenfalls eine Rolle bei der Bildung sekundärer Aerosole spielen (vorgeschlagen z.B. von [Yu01b, Yu01a]).

Partikel-Größenverteilung im Dieselabgas

Abbildung 2.2 zeigt die idealisierten anzahlbezogenen (durchgezogene Linie) und massenbezogenen (gestrichelte Linie) Partikel-Größenverteilungen im Dieselabgas. Die Verteilungen entsprechen trimodalen logarithmischen Normalverteilungen. Die Konzentration der Partikel in jedem Größenintervall ist proportional zur Fläche unter der entsprechenden Linie.

Die Nukleationsmode (nuclei mode) setzt sich überwiegend aus den Aerosolen zusammen, die erst bei der Verdünnung und Abkühlung des Abgases entstehen (\uparrow Sekundäre Aerosolprozesse) und hat ihr anzahlbezogenes Maximum zwischen 3 nm und 30 nm. Die Nukleationsmode trägt kaum zur Partikelmasse bei, allerdings können Nanopartikel (bis 50 nm) bis zu 90 % der gesamten Partikelzahl ausmachen ([Kit98]), wobei zu beachten ist, dass zu den Nanoteilchen auch kleinere Rußpartikel hinzuzählen.

Die Akkumulationsmode (accumulation mode) - im folgenden als Rußmode bezeichnet - besteht im Gegensatz zu gealterten, atmosphärischen Aerosolgrößenverteilungen (Kap.2.4.2) vor allem aus kohlenstoffhaltigen Agglomeraten (\uparrow Rußbildung) mit aufkondensierten oder adsorbierten flüchtigen HC und Schwefelverbindungen. Diese Mode macht den Hauptteil der Partikelmasse im Abgas aus und hat ihr anzahlbezogenes Maximum bei modernen Dieselfahrzeugen zwischen 40 nm und 100 nm.

Die Grobstaubmode (coarse mode) besteht aus Akkumulations-Partikeln die sich an den Oberflächen im Abgasstrang anlagern und später wieder abgelöst werden. Sie wird

im folgenden nicht weiter betrachtet.

In **Abbildung 2.2** ist zusätzlich die Unterteilung der atmosphärischen Partikel nach ihrer Größe (aerodynamischer Durchmesser²) eingezeichnet. Die **PM₁₀**-Partikel (**PM**:= Particulate Matter) umfassen alle Teilchen, die einen gröÙenselektierenden Lufteinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von 10 μm eine Abscheidewirksamkeit von 50 % hat (amtliche Definition aus EU-Richtlinien: EN 12341). Als Feinstaub (Fine Particle, **PM_{2,5}**) werden alle Aerosole mit einem Durchmesser von weniger als 2.5 μm bezeichnet, und als Ultrafeinstaub (Ultrafine Particle, **PM_{0,1}**) gelten alle Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 100 nm.

2.3 Emissionsminderung

Dieselfahrzeuge machen heute den Hauptteil der Nutzfahrzeuge sowie einen wachsenden Anteil der PKW in der Europäischen Union aus. Sie verursachen den Eintrag verschiedener Schadstoffe (Kap. 2.2) in die Atmosphäre, wobei Stickoxid- und PM-Emissionen besonders hervorzuheben sind. So sind z.B. in Baden-Württemberg im Jahr 2000 schwere Nutzfahrzeuge nur zu 6.4 % am Bestand und 7.7 % an der Gesamtfahrleistung im Strassenverkehr beteiligt, gleichzeitig aber für 58 % des NO_x- und 49.2 % des Feinstaubausstoßes verantwortlich ([Sch05b]). In Europa existieren seit 1995 verschärfte Grenzwerte u.a. für die PM₁₀-, Schwefeldioxid und die Stickoxid-Belastung ([Eur99]). Die PM₁₀-Konzentration z.B. darf in der EU im Jahresmittel 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nicht überschreiten. Dabei darf zusätzlich der Tagesmittelwert von 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nur 35 mal pro Kalenderjahr überschritten werden. Zur Einhaltung der Richtlinie wird unter anderem die Aufstellung von Luftreinhalteplänen in Städten und Gemeinden vorgeschrieben. Die Einhaltung der Grenzwerte ist vor allem in einigen Ballungsgebieten mit hohem Verkehrsaufkommen (z.B. in Stuttgart am Neckartor [Stu]) bisher noch nicht gelungen. Da die Dieselfahrzeuge (und im besonderen schwere Nutzfahrzeuge) einen hohen Anteil gerade an den Stickoxid- und den Partikelbelastungen aus dem Verkehr haben, ist es zur Einhaltung der EU-weiten Grenzwerte unerlässlich, die Emissionen bei der dieselmotorischen Verbrennung zu vermindern.

2.3.1 Gesetzliche Regelungen

Seit 1992/93 gibt es europäische Abgasnormen für Nutzfahrzeuge. Die aktuell gültigen Grenzwerte sind in der Richtlinie 1999/96EG des Europäischen Parlaments und Rates vom 13. Dezember 1999 niedergelegt ([Eru99]). Seit 2005 ist die vierte Stufe des Reduktionsprogrammes (Euro IV) erreicht, ab dem 01.09.2009 tritt Euro V in Kraft. Die Grenzwerte der einzelnen limitierten Abgaskomponenten sind in **Tabelle 2.1** zu finden. Erwähnenswert ist, dass nach den bisherigen Abgasnormen nur die Partikelmasse als Kriterium für die Feinstaubbelastung herangezogen wird, zu der die Nanopartikel kaum beitragen, obwohl sie 90 % der Gesamtpartikelzahl ausmachen können (Kap. 2.2.4). Die in **Tab. 2.1** festgelegten Grenzwerte müssen je nach Fahrzeugtyp für unterschiedliche Kilometerleistung bzw. Laufzeiten eingehalten werden. **Abb. 2.3** zeigt die Entwicklung der Partikel- und NO_x-Grenzwerte.

²Der aerodynamische Durchmesser ist definiert als der Durchmesser einer Kugel mit der normierten Dichte von 1 g/cm³, welche die gleiche Sinkgeschwindigkeit hat wie der Partikel selbst.

Stufe	Euro III	Euro IV	Euro V	Euro VI
Richtlinie	1999/96/EG	1999/96/EG	1999/96/EG	KOM(2007) 851 (1)
Ab Jahr	2000	2005/6	2009	2013/14
Prüfverfahren	ESC (2) (ETC (3))	ESC (ETC)	ESC (ETC)	ESC (ETC)
CO	2.1 (5.45)	1.5 (4)	1.5 (4)	1.5 (4)
HC	0.66 (-)	0.46 (-)	0.46 (-)	0.13 (0.16)
NMHC	- (0.78)	- (0.55)	- (0.55)	- (0,16)
NO _x	5 (5)	3.5 (3.5)	2 (2)	0.4 (0,4)
Partikelmasse	0.1 (0.16)	0.02 (0.03)	0.02 (0.03)	0.01 (0.01)
Partikelzahl	- (-)	- (-)	- (-)	[KWh ⁻¹] ([KWh ⁻¹])
NH ₃ (4)	- (-)	- (-)	- (-)	10 ppm (10 ppm)

Tabelle 2.1: Abgasgrenzwerte für Nutzfahrzeug-Motoren [g/kWh] Stand: Februar 2008, (1) Vorschlag für EURO VI-Verordnung der Europäischen Kommission (Stand: 21.12.2007), (2) European Stationary Circle, (3) European Transient Cycle, (4) Ein Wert wird zu einem späteren Zeitpunkt festgelegt.

Für die Schwefelemissionen von Kraftfahrzeugen gibt es keine gesetzlichen Einschränkungen, es gibt jedoch Obergrenzen für den Schwefelgehalt von Kraftstoffen. Der Grenzwert des Schwefelgehalts von Dieselmotorkraftstoff und Benzin liegt in der EU seit Januar 2005 bei 50 mg/kg. Seit dem 01.01.2009 sind in Deutschland nur noch maximal 10 mg/kg Schwefel im Diesel erlaubt. Zur Überprüfung von Motoren sind Tests vorgeschrieben, bei denen die Emissionsgrenzwerte eingehalten werden müssen ([Eru99]). **Abbildung 2.4** stellt den Europäischen Stationärzyklus (European Stationary Cycle:= **ESC**) dar, für den 13 verschiedene Messpunkte in bestimmter Reihenfolge für jeweils 120 s (Leerlaufpunkt 240 s) durchlaufen werden müssen. Vorgegeben sind Werte für die Motorlast, die Motordrehzahl und die Wichtung, mit der die Betriebspunkte in die Auswertung eingehen. Neben dem ESC existiert noch der ETC (Europäischer Transienter Testzyklus), ein dynamischer Testzyklus. Dabei werden die Fahrbedingungen eines Motors während einer Stadt-, Land- und Autobahnfahrt simuliert, und es gelten etwas andere Emissionsgrenzen (**Tab. 2.1**).

Die Unterschreitung der Euro III- und teilweise der Euro IV-Grenzwerte kann noch über die Optimierung bzw. Einflussnahme auf den Verbrennungsvorgang erzielt werden. Die noch niedrigeren Euro V- bzw. Euro VI- Grenzwerte sind durch rein motorische Maßnahmen nicht mehr erreichbar. Insbesondere der Zielkonflikt zwischen verringerten Stickoxid- und Partikelemissionen ist eine Herausforderung für die Motorenentwicklung. So bewirken hohe Verbrennungstemperaturen geringe Partikel- und HC-Konzentrationen und einen niedrigeren Kraftstoffverbrauch. Gleichzeitig wird aber die Bildung von Stickoxiden begünstigt (Kap. 2.2.1). Es sind also komplexe Maßnahmen für die Einhaltung der Euro IV- und Euro V- Grenzwerte nötig, die auch die Abgasnachbehandlung umfassen.

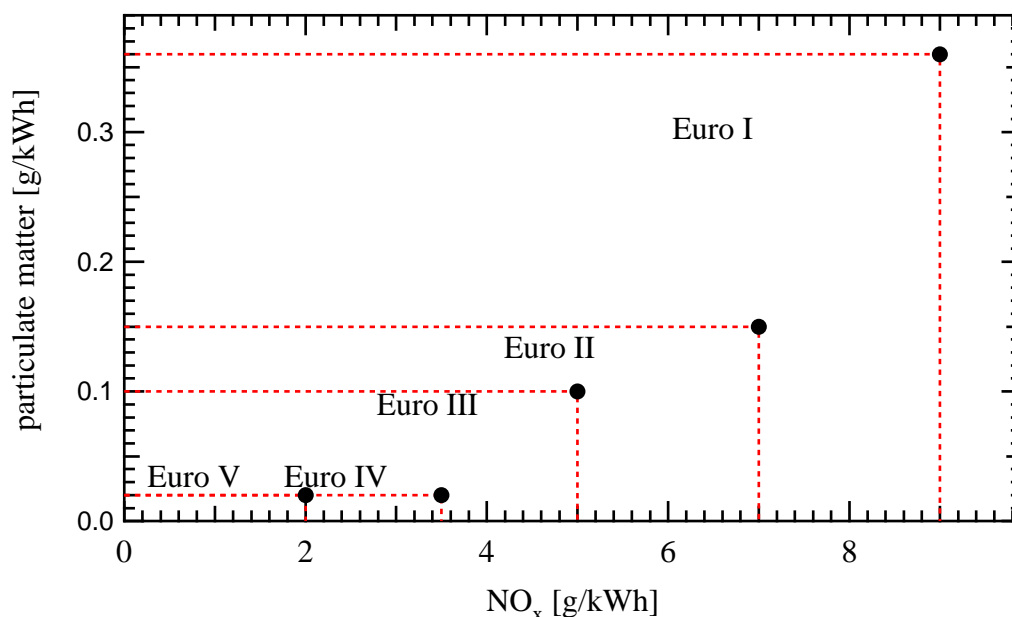


Abbildung 2.3: Begrenzung der Partikel- und NO_x-Emissionen durch die Euro-Normen I-V. Die Euro-IV- und Euro-V-Norm ist nach momentanem Stand nur durch Abgasnachbehandlung einzuhalten [Bau06]. Gleichzeitig gelten Grenzwerte für die Emission von CO und Kohlenwasserstoffen.

2.3.2 Innermotorische Maßnahmen

Durch innermotorische Maßnahmen kann die Entstehung von Stickoxiden oder Partikeln schon bei der Entstehung beeinflusst werden. Da die beiden Schadstoffe aber bei gegensätzlich auf Veränderungen der Temperaturbedingungen und Verweilzeiten in der Brennkammer reagieren, kann die Bildung von Partikeln und Stickoxiden nicht gleichzeitig vollständig unterdrückt werden. Stickoxide entstehen in der Brennkammer vorwiegend bei langen Verweilzeiten und hohen Temperaturen (Kap. 2.2.1), während Rußpartikel bei längerer Verweilzeit vollständiger abgebrannt werden (Kap. 2.2.4). Ziel der innermotorischen Maßnahmen ist es, alle Rohemissionswerte von Dieselmotoren durch Optimierung des Brennverfahrens in Verbindung mit einem möglichst geringen Kraftstoffverbrauch auf ein Minimum zu bringen.

Variation des Einspritzzeitpunktes

Der Einspritzbeginn des Kraftstoffes ist gekennzeichnet durch den Kurbelwinkel im Bereich des oberen Totpunktes, bei dem sich die Einspritzdüse öffnet und Kraftstoff in den Brennraum einspritzt (Kap. 2.1). Die momentane Lage des Kolbens beeinflusst dabei die Bewegung der Luft im Brennraum und deren Dichte und Temperatur, so dass die Qualität der Gemischaufbereitung zu einem großen Teil vom Einspritzbeginn abhängt. Eine Spätverstellung des Einspritzbeginns relativ zum Auslegungspunkt birgt grundsätzlich die Gefahr einer unvollständigen Verbrennung (vermehrte Rußbildung), da durch den fallenden Verbrennungsdruck bei abfallendem Kompressionsdruck im Bereich nach dem oberen Totpunkt auch

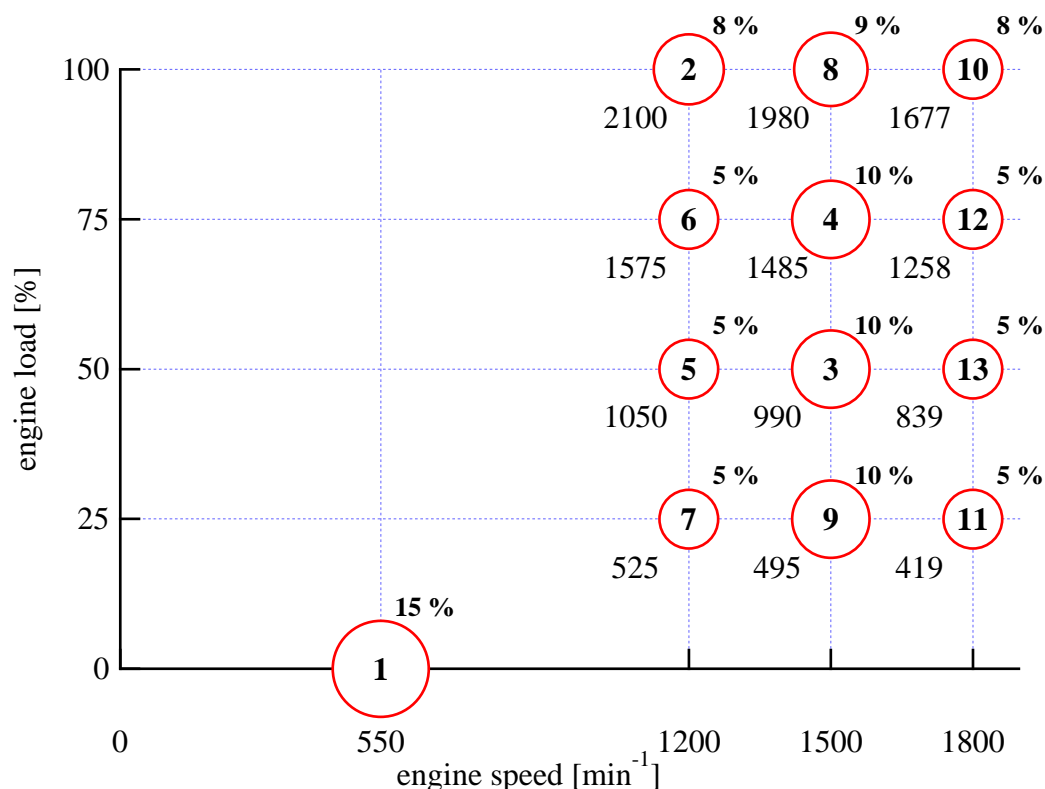


Abbildung 2.4: Messpunkte des Europäischen Stationärzyklus ESC. Die Zahlen in den Symbolen geben die Reihenfolge vor, in der die einzelnen Lastpunkte für jeweils 120 s (Leerlauf 240 s) vermessen werden sollen. Die Prozentwerte bzw. die Symbolgröße stehen für die Wichtigung, mit der der entsprechende Punkt in die Gesamtauswertung einzubeziehen ist, die Zahlen links unterhalb der Symbole geben das Drehmoment in Nm an, das bei den vorgegebenen Drehzahlen und Lasten vom Motortyp D 2066 LF31 erreicht wird.

das Temperaturniveau im Brennraum niedriger liegt. Eine Frühverstellung des Einspritzbeginns bewirkt einen steigenden Verbrennungsdruck mit höherem Temperaturniveau (lauterer Motorlauf und vermehrte NO-Bildung). Ein kürzerer Zündverzug ist dabei innerhalb eines begrenzten Rahmens für eine verbesserte Verbrennung und eine Optimierung des Kraftstoffverbrauches verantwortlich.

Erhöhung des Einspritzdrucks

Die Erhöhung des Einspritzdrucks ermöglicht vor allem die Senkung der Partikelemissionen. Dies kann durch ein Common Rail (Speicher-Einspritz)-System erreicht werden. Dieses System zeichnet sich dadurch aus, dass der hohe Einspritzdruck unabhängig von der Motordrehzahl und der Einspritzmenge erzeugt wird (genaue Beschreibung z.B. in [Mol02]). Dadurch, dass bei dem Common Rail-System der gewünschte Einspritzdruck von bis zu 2000 bar ständig zur Verfügung steht, kann mit dem System, unabhängig von der mechanischen Steuerung über die Nockenwelle, der Einspritzbeginn frei gewählt werden. Darüber hinaus besteht durch das

sehr schnell schaltende Magnetventil die Möglichkeit der Mehrfacheinspritzung. Dies eröffnet eine fast beliebige Einspritzgestaltung mit Variation von Vor-, Haupt- und Nacheinspritzung. Gerade in Bezug auf die Reduzierung der NO_x - und Rußwerte ermöglicht das Common Rail-System bereits bei niedrigen Drehzahlen eine Anhebung des Drehmomentes ohne eine vermehrte Rußbildung. Die Voreinspritzung dient vor allem der Geräuschreduzierung und die Nacheinspritzung der Reduzierung der Partikelemissionen.

Abgasrückführung

Die Abgasrückführung (:=**AGR**) dient der Reduzierung der Stickoxidemissionen. Mit AGR wird der angesaugten Luftmenge ein Teil der Abgase beigemischt, um die lokale Verbrennungstemperatur zu senken, wobei ein Anstieg der Ladungstemperatur durch Kühlung der rückgeführten Abgasmenge vermieden wird. Durch diese Maßnahme wird die spezifische Wärmekapazität der Ladung (= Ansaugluft + Abgas) erhöht und der Sauerstoffgehalt verringert. Damit verringern sich lokale Spitzentemperaturen, die sonst zu einer erhöhten Stickoxidbildung beitragen würden. Allerdings wird durch lokalen Sauerstoffmangel auch die Rußbildung erhöht.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass durch eine Kompromisslösung mit innermotorischen Maßnahmen die aktuelle Abgasnorm (Euro IV) teilweise noch ohne Abgasnachbehandlung einzuhalten ist. Zur Erfüllung der Anforderungen zukünftiger Normen (Euro V, vor allem aber Euro VI oder die Anpassung an amerikanische Abgasnormen) wird es auf jeden Fall nötig sein, neben innermotorischen Maßnahmen auch Abgasnachbehandlung einzusetzen.

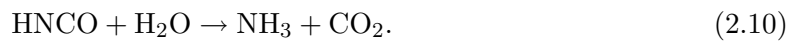
2.3.3 Abgasnachbehandlung

Bei der Abgasnachbehandlung zur Reduktion der Abgasemissionen - möglichst bei abgesenktem Kraftstoffverbrauch im Hinblick auf die CO_2 -Emissionen - können im Prinzip zwei Wege beschrrieben werden. Entweder kann durch spätes Einspritzen und AGR (Kap. 2.3.2) die Verbrennung so stark verzögert werden, dass die NO_x -Werte unterschritten werden (**Tab. 2.1**), oder die Verbrennung kann ohne Rücksicht auf die Stickoxidbildung mit Gewinn für den Verbrauch und eine geringe Rußbildung optimiert werden, so dass die Partikelgrenzwerte erreicht werden. Im zweiten Fall müssen in der Nachbehandlung die Stickoxide reduziert werden.

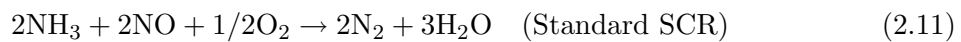
Selektive katalytische Reduktion

Zur gezielten Reduktion von Stickoxiden in dieselbetriebenen Nutzfahrzeugen und PKW hat sich die selektive katalytische Reduktion (:=**SCR**) mittels NH_3 durchgesetzt (weitere Methoden z.B. in [Mol02]), da sie in Gegenwart des im Abgas verbleibenden Sauerstoffs abläuft³. Der Vorläufer des für die SCR-Reaktion benötigten Ammoniaks wird als 32,5 %ige, wässrige Harnstofflösung zugeführt, von der Industrie einheitlich mit AdBlue bezeichnet (Zusammensetzung nach DIN 70070). Diese wässrige Lösung wird vor dem SCR-Katalysator in den Abgasstrang, z.B. mittels Dosierpumpe oder Injektor, eingespritzt. Aus der Harnstoff-Wasser-Lösung entstehen durch eine Hydrolysereaktion z. B. in einem vorgeschalteten Hydrolysekatalysator ([Jac90, fvv97]) Ammoniak und CO_2

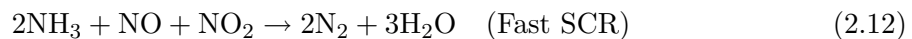
³Die Verbrennung im Dieselmotor läuft unter Sauerstoffüberfluss ab (Vgl. Kap. 2.1.1).



Der so erzeugte Ammoniak kann in einem speziellen SCR-Katalysator bei entsprechender Temperatur mit den Stickoxiden im Abgas reagieren.

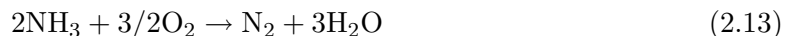


Da die Reaktion von NO_2 mit Ammoniak gemäß



schneller als die Reaktion von NO mit Ammoniak ist, kann die Effizienz durch Erhöhung des NO_2 -Anteils im Abgas mittels eines vorgeschalteten Oxidationskatalysator erhöht werden ([Jac89]). Die Menge des eingespritzten Harnstoffs ist von der motorischen Stickoxidemission und damit von der momentanen Drehzahl und dem Drehmoment des Motors abhängig. Der Verbrauch an Harnstoff-Wasser-Lösung beträgt abhängig von der Rohemission des Motors etwa 2 % bis 8 % des eingesetzten Dieselkraftstoffs. Es muss deshalb ein entsprechendes Tankvolumen mitgeführt werden.

Ein großer Nachteil dieser Technologie, neben der Notwendigkeit eines Extratanks für die Harnstofflösung, besteht darin, dass AdBlue in Abhängigkeit von der Stickoxidemission des Motors dosiert werden muss. Da SCR-Katalysatoren bis zu einer gewissen Grenze NH_3 speichern können, muss die Dosierung im Mittel der NO_x -Emission entsprechen. Ist die Dosierung zu gering, sinkt der Wirkungsgrad der Stickoxidminderung. Wird zu viel Harnstoff zudosiert, gelangt Ammoniak in die Umgebung. Um diesen NH_3 -Schlupf besonders im instationären Betrieb zu verhindern, kann noch ein Platin-Oxidationskatalysator nachgeschaltet werden:



Dieser erzeugt aber bei höheren NH_3 -Konzentrationen wieder NO und sogar N_2O^4 ([fvv292, Jac00, Jac88]). Eine weitere Möglichkeit, den Ammoniak-Schlupf zu verhindern, ist eine größere Auslegung des Katalysators, um damit eine gewisse Speicherfunktion zu erhalten. Ein NO_x -Sensor hinter dem SCR-Katalysator ist zur Lösung dieses Problems entwickelt worden (seit 2006 in SCR-Fahrzeugen im Einsatz).

Diesel-Partikelfilter

Es gibt viele Möglichkeiten, Partikel aus dem Abgas zu entfernen und dabei zwei unterschiedliche Funktionsweisen: Wandstromfilter, bei denen das Abgas im Filter eine poröse Wand durchdringt und Durchflussfilter, bei denen das Abgas den Filter an seiner inneren Oberfläche entlang durchfließt.

Bei einem Wandstromfilter (Geschlossenes System, im folgenden als **DPF**:= Diesel Partikel Filter bezeichnet) wird das mit den Rußpartikeln versetzte Abgas bei der Durchdringung einer porösen Filterwand gefiltert. In diesem Prozess werden die Partikel beim Durchströmen durch den porösen Träger abgeschieden und bauen eine Filterschicht auf. Dieser Filterkuchen

⁴ N_2O auch Lachgas genannt, ist ein klimarelevantes Treibhausgas, rund 300 mal wirksamer als CO_2 (auf 100 Jahre bezogen) und mit einer mittleren atmosphärischen Verweilzeit von ca 120 Jahren [Sei98].

ist selbst ein effektiver Filter zum Abscheiden der Partikel, aus denen er besteht. Während dieses Prozesses nimmt die Dicke der Schicht kontinuierlich zu. In kommerziellen Anwendungen werden vor allem Oberflächenfilter vom Typ eines Wall-Flow Monolith Filters eingesetzt ([How81]). Diese bestehen aus extrudierten porösen Keramikwabenstrukturen mit

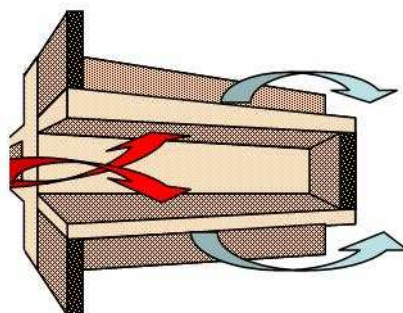


Abbildung 2.5: Abgasfluss in einem Wall-Flow Monolith ([Ins08b])

wechselseitig verschlossenen Kanälen (**Abb. 2.5**). Ein Vorteil dieser Struktur ist das große Verhältnis von Filteroberfläche zu Volumen. Nach [Opr98] arbeitet der Wall-Flow Monolith Filter erst maximal effektiv, nachdem sich eine entsprechende Rußschicht aufgebaut hat. Die Monolithe bestehen meist aus Cordierit (MgO , Al_2O_3 , SiO_2) oder Siliziumcarbid (SiC). Neben den geschlossenen Wandstromfiltern gibt es auch Filter mit relativ offenen Strukturen. In solchen Filtern werden die abgeschiedenen Partikel in der gesamten Filterstruktur und nicht nur an der Oberfläche abgeschieden. Diese Technologie wird als Tiefenfiltration (Deep Bed Filtration) bezeichnet. Sintermetallfilter arbeiten nach dem Prinzip der Tiefen- und teilweise Oberflächen-Filtration. Aufgebaut sind diese Filter ähnlich wie Keramikmonolithe. Die Kanäle werden wechselseitig durch einen Schweißvorgang verschlossen. Eine gesinterte Metallplatte (wenige Zehntel Millimeter) mit definierter Porenstruktur bildet das Basiselement. Ein Nachteil dieser Filter ist zur Zeit noch ihr hohes Eigengewicht und geringes Oberflächen- zu Volumenverhältnis.

Ein generelles Problem der geschlossenen Partikelfilter ist der sich an den Strukturen nach und nach anlagernde Ruß. Um diesen zu entfernen kann die Abgastemperatur periodisch auf über 500°C erhöht werden (z.B. durch Kraftstoff-Nacheinspritzung), um ein Abbrennen der gesammelten Partikel zu ermöglichen und so den Filter zu reinigen. Der Nachteil dieses Ansatzes ist der Mehrverbrauch an Kraftstoff, welcher durch die Reinigungsvorgänge und den durch die abgelagerten Partikel ansteigenden Abgasgedruck verursacht wird. Ein erhöhter Abgasgedruck vermindert die verfügbare Leistung des Motors. Da eventuell eingelagerte Motorenöl-Bestandteile durch die thermischen Reinigungsvorgänge nicht vollständig entfernt werden können, muss das System zusätzlich regelmässig gewartet werden.

Eine bessere Möglichkeit bietet der kontinuierliche Rußabbau zu Kohlendioxid über die Oxidation mit NO_2 (**CTR-Prinzip**, Continuously Regeneration Trap). Diese findet im Gegensatz zur Oxidation mit Luftsauerstoff schon bei Temperaturen ab 250°C statt (patentiert durch Johnson Matthey), also bei durchschnittlichen Abgastemperaturen im normalen Betrieb eines

Dieselmotors von 250°C bis 400°C (**Abb. 5.2**). Da die Stickoxide aus der Verbrennung aber zu 90 % als NO vorliegen (Kap. 2.2.1), muss dieses im Abgas katalytisch in NO₂ umgewandelt werden ([Coo89]). Das kann in einem vorgeschalteten Oxidationskatalysator (genauer im nächsten Abschnitt) oder direkt in einem katalytisch beschichteten Partikelfilter realisiert werden. Als Beschichtung (washcoat) für eine optimale NO-Oxidation eignet sich Platin auf Aluminiumoxid Al₂O₃. Die Abscheideeffizienz der geschlossenen Partikelfilter ist bezogen auf die Partikelmasse gut (ca. bis 90 %) und für feste Rußteilchen sehr gut (mehr als 99 % z.B. [May02, May99]). Da der eigentliche Rußabbau trotz CTR in einem physikalischen Filter passiert, ist das Problem der Ablagerung durch u.a. Motorenöl-Bestandteile noch nicht gelöst, und es sind weiterhin periodische Wartungen nötig.

Der Nachteil zusätzlicher Wartungen kann durch die Verwendung von Durchflussfiltern (Offenes System) mit durchgehenden Strömungskanälen umgangen werden. Diese Filter arbeiten in der Regel nach dem Prinzip der Tiefbettfiltration im Nebenstrom (ausführlich z.B. in [Rot06]). Durch konstruktive Details wird ein Teil des Abgasstroms durch z.B. ein Vlies in die Nachbarkanäle umgelenkt und die Rußpartikel werden herausgefiltert. Der Abgasstrom wird jedoch nicht gezwungen, eine feinporöse Wand zu durchdringen. Im Falle einer Überladung durch Dieselrußpartikel wird der Abgas-Teilstrom durch die normalen Längskanäle abgeleitet. Die Nebenstromfilter arbeiten ebenfalls nach dem CRT-Prinzip und werden daher im folgenden als **POC** (:= Particle Oxidation Catalyst) bezeichnet. Die massen- und anzahlbezogenen Abscheideeffizienzen sind bei diesen Filtern bauartbedingt niedriger (ca. 60-90 % ([Rot06])) als bei klassischen Partikelfiltersystemen. Aber es entfällt auch die Gefahr einer Verstopfung der Strömungskanäle durch Dieselruß und verbranntes Motorenöl, ebenso wie die Notwendigkeit von Servicearbeiten am Abgasnachbehandlungssystem und ein Treibstoffmehrverbrauch durch erhöhten Abgasgedruck.

Oxidationskatalysatoren

Als Katalysator wird im allgemeinen eine Substanz bezeichnet, die die Reaktionsrate einer chemischen Reaktion erhöht ohne dabei verbraucht zu werden. Die Wirkungsweise des Oxidationskatalysators beruht auf seiner Eigenschaft, die Energieschwelle (Aktivierungsenergie) für die Einleitung von Oxidationsvorgängen wesentlich herabzusetzen. Dadurch wird die erforderliche Temperatur für den Ablauf dieser Vorgänge erheblich abgesenkt. Dem Beginn der Reaktionen geht die Adsorption der oxidierbaren Stoffe und des Sauerstoffs an den katalytischen Zentren voraus, bei der die chemischen Bindungen der Moleküle gelockert werden und so die erforderliche Aktivierungsenergie erheblich vermindert wird. Der Vorgang verläuft in drei Teilschritten:

1. Adsorption, 2. chemische Reaktion, 3. Desorption.

Diesel-Oxidationskatalysatoren (**DOC**:= Diesel Oxidation Catalyst) bestehen meist aus einem monolythischen temperaturbeständigem Träger aus Keramik oder Metall. Auf dem Träger befindet sich der sogenannte Washcoat (Grundierung). Er besteht aus sehr porösem Aluminiumoxid (Al₂O₃) und dient zur Vergrößerung der Oberfläche. In dem Washcoat sind die katalytisch aktiven Edelmetalle eingelagert, z.B. Platin (Pt) oder Palladium (Pd) ([Hec99]). Obwohl Katalysatoren theoretisch unverbraucht aus den Reaktionen hervorgehen sollten, zeigt die praktische Anwendung ein Nachlassen der katalytischen Aktivität mit der Zeit. Diese Deaktivierung ist ein komplexer Prozess und kann grundsätzlich drei Ursachen zugeteilt werden: der chemischen, mechanischen und thermischen Deaktivierung ([Bar01]). Für den

DOC ist die chemische Vergiftung als der wichtigste Prozess anzusehen (bei normalen Prozesstemperaturen). Eines der wichtigsten Katalysatorgifte sind schwefelhaltige Verbindungen, diese können an den katalytischen Zentren adsorbiert werden und so alle weiteren Reaktionen blockieren. Während die reine Adsorption reversibel ist (durch Temperaturerhöhung), kann entstehendes H_2SO_4 auch mit dem Washcoat reagieren und neue Komponenten bilden (z.B. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), ihn sozusagen sulfatisieren. Schwefelkomponenten wurden schon im gesamten Grundierungsquerschnitt gefunden ([Vos94]) und Bestandteile aus dem Motoröl zumindest in den äußeren Lagen. Im allgemeinen funktionieren Katalysatoren auch noch mit einem 2 bis 3%igen Gehalt an giftigen Metalloxiden ([Hec99]). Auf jeden Fall ist die Katalysatorvergiftung mit SO_2 der Hauptgrund, aus dem in der EU ein maximaler Kraftstoff-Schwefelgehalt von 50 mg/kg erlassen wurde. In Deutschland darf der Schwefelgehalt im Kraftstoff ab dem 1.1.09 10 mg/kg nicht mehr überschreiten.

Die primäre Aufgabe eines DOC ist die Entfernung der bei der Verbrennung entstandenen gasförmigen organischen Verbindungen und des Kohlenmonoxids, sowie die Oxidation von NO zu NO_2 (siehe Abschnitt: Partikelfilter).



Grundsätzlich laufen alle Reaktionen umso schneller ab, je höher die Abgastemperatur ist (z.B. [Zel94, Ste96]). Die Oxidation von Kohlenwasserstoffen und CO erreicht ihr temperaturabhängiges Maximum typischerweise um 200°C , die von NO bei 350°C ([Wid]), wobei die Anspringtemperatur⁵ von der Qualität und Menge des katalytischen Materials abhängt ([Zel94, Ste96, Wya93]).

Ein unerwünschter Nebeneffekt des Oxidationskatalysators ist die Konversion von SO_2 :



Diese Reaktion erreicht ihr Maximum zwar erst bei höheren Temperaturen (Studien von [Wid] an Katalysatorproben ergaben ein Maximum bei 550°C), aber auch schon bei Temperaturen die normalerweise im Abgas von Dieselmotoren erreicht werden, ist eine Umsatzrate von 30 % bis 40 % möglich ([Wid]). Diese Reaktionen sind doppelt unerwünscht: Das SO_3 reagiert mit dem Wasserdampf im Abgas nach **Glg. 2.8** zu H_2SO_4 weiter und ist neben der Sulfatisierung des Washcoats auch für die Entstehung und das Wachstum sekundärer Aerosole mit verantwortlich (nächster Abschnitt).

2.3.4 Folgen der Abgasnachbehandlung nach dem CTR-Prinzip

Ziel der oben beschriebenen kombinierten Abgasnachbehandlung mit DOC und Partikelfilter (DPF oder POC) ist vor allem die Reduktion der Partikelemissionen im Hinblick auf die aktuelle und kommende Abgasgesetzgebung (Kap. 2.3.1). Im Gegensatz zur SCR-Methode (auf diese Methode wird im folgenden nicht weiter eingegangen) werden die Stickoxidemissionen

⁵Die Anspringtemperatur entspricht der Temperatur, bei der 50 % der entsprechenden Substanz umgesetzt wird.

in diesem Fall durch innermotorische Maßnahmen unterdrückt. Die modernen geschlossenen Systeme (DPF) erreichen eine Abscheideeffizienz für feste Rußpartikel von mehr als 99 % ([May02, May99, Rot06]) Mit den offenen Systemen (POC) ist die Abscheideeffizienz etwas geringer (60 % bis 90 %), aber trotzdem ausreichend, um die Euro IV- und V-Norm zu erfüllen (z.B. [Eco08]). Durch die vorangeschalteten Oxidationskatalysatoren und/oder die katalytische Beschichtung der Partikelfilter zur NO-Konversion werden zudem auch gasförmige Schadstoffe wie Kohlenwasserstoffe und CO aufoxidiert, so dass die Euronormen ohne weitere Maßnahmen erfüllt werden (z.B. [Vaa04b, Mol02]).

Ein Problem stellt allerdings die ungewollte Konversion von SO_2 zu SO_3 dar. Die Konversionsrate bei 400°C Abgastemperatur beträgt im unbehandelten Abgas nur 1 % bis 3 %, durch kommerzielle Katalysatoren (Pt) kann sie auf 30 % bis 40 % erhöht werden ([Wid]). Das SO_3 reagiert anschließend mit Wasserdampf zu H_2SO_4 (**Glg.2.7,2.8**). Schwefelsäure zeichnet sich durch einen sehr niedrigen Dampfdruck aus (etwa $3.3 \cdot 10^5$ hPa bei 23°C nach [Roe79]), der in der Gegenwart von Wasserdampf noch weiter sinkt ([Roe00]). Das Schwefelsäure-Wassergemisch kann nach Austritt aus der Abgasleitung, wo es verdünnt und abgekühlt wird, sowohl an bereits vorhandenen Aerosolen heterogen kondensieren, als auch bi- oder ternär (mit NH_3) nukleieren und so neue Aerosole bilden. Grundsätzlich ist die heterogene Kondensation der thermodynamisch weit bevorzugte Prozess, wird aber limitiert durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle zur aufnehmenden Oberfläche. Welcher Prozess nun bevorzugt stattfindet, hängt u.a. von den Konzentrationen der nukleierenden Moleküle und der primären Aerosole, der Temperatur und dem Wasserdampfgehalt ab. Im nicht nachbehandelten Abgas spielt die homogene Nukleation keine Rolle (Kap. 2.2.4). Bei der Abgasnachbehandlung mit DOC und DPF werden hingegen zum einen (fast) alle Rußteilchen entfernt, und zum anderen wird die Schwefelsäurekonzentration erhöht. Das begünstigt die Entstehung neuer Nukleationspartikel.

Inwieweit Schwefelsäure im oxidativ nachbehandelten Abgas, trotz eines heute in Europa geringen Schwefelgehalts des Dieselkraftstoffs ($\text{FSC} < 50$ mg/kg), zu Bildung und Wachstum neuer Nukleationspartikel beiträgt, ist ein aktueller Schwerpunkt der Aerosolforschung. Eine Verbindung wurde bisher überwiegend indirekt hergestellt. Das ist z.B. über den Zusammenhang zwischen der Entstehung von Nukleationspartikeln im nachbehandelten Abgas und der Motorlast (die über die Temperatur im Abgas die SO_2 -Konversion bestimmt) oder dem Kraftstoff- bzw. Motoröl-Schwefelgehalt möglich (z.B. [Vaa04b, Vaa04a, Vaa05, Ron06]). Einige Messungen zeigten zudem, dass die Nukleationsmode trotz gleich bleibender Messparameter sehr instabil war, was der temporären Einlagerung und erneuten Freisetzung von Schwefelkomponenten im Nachbehandlungssystem zugeordnet wurde ([Vaa05, Kit06], ausführlich behandelt ab Kapitel 5.1.1). Es wurden auch schon (vor den Messungen zu dieser Arbeit) erste CIMS-Messungen von Schwefelsäure im Abgas eines LKW-Dieselmotors am Teststand von Mitgliedern unserer Gruppe durchgeführt. Diese scheinen die oxidative Bildung von Schwefelsäure im Abgas zu bestätigen ([Sch06]), sind aber aufgrund verschiedener experimenteller Schwierigkeiten noch nicht als entgültiger Beweis anzusehen (Kap. 4.1). Gleiches gilt für erste parallele CIMS- und Aerosolmessungen hinter dem Auspuff eines Diesel-PKW, die auf einen Zusammenhang zwischen Nukleationspartikeln und Schwefelsäure im Abgas hinweisen, aber noch nicht als Beleg gelten können ([Arn06]).

Es bleibt festzuhalten, dass mit der CRT-Methode zwar die Rußmode und zahlreiche Kohlenwasserstoffe aus dem Abgas entfernt werden, gleichzeitig aber auch die Bildung einer neuen Nukleationsmode unterstützt wird. Diese Partikel haben keinen Einfluss auf die Einhaltung

der aktuellen Euronormen, da sie kaum zur Partikelmasse beitragen, sind aber möglicherweise besonders gesundheitsschädlich (Kap. 2.5).

2.3.5 Einfluss des Dieselkraftstofftyps

Eine Möglichkeit neben den innermotorischen Maßnahmen und der Abgasnachbehandlung auf die Emissionen des Dieselmotors einzuwirken ist die Modifikation des verwendeten Kraftstoffs.

So konnte über die Reduktion des Kraftstoff-Schwefels von 2000 mg/kg auf 500 mg/kg ([Cow93]) und von 500 mg/kg auf 50 mg/kg ([Wah01]) die Partikelbildung reduziert werden. Da Messungen auch bei den aktuellen schwefelarmen Kraftstoffen (2 mg/kg bis 40 mg/kg) einen Zusammenhang zwischen der Bildung einer Nukleationsmode im nachbehandelten Abgas und der Bildung von Schwefelsäure (siehe oben) gezeigt haben, ist es sinnvoll, den Schwefelgehalt noch weiter abzusenken, um die Partikelanzahl weiter zu vermindern. So wird auch gleichzeitig die Emission von nicht konvertiertem SO₂ verringert.

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Deselemissionen ist die Verwendung von alternativen Kraftstoffen, wie dem **NExBTL**-Kraftstoff der Firma Neste Oil Oyj. Dieser wird nach der unternehmenseigenen NExBTL-Technologie (‘‘Next Generation Biomass-to-Liquid‘‘) hergestellt, die nach Unternehmensangaben unterschiedlichste Rohstoffe verwerten kann (neben Palmöl und Rapsöl z.B. auch tierische Fette). Bei Teststandsmessungen an einem Euro IV-Dieselmotor ([Rot06]) konnten durch die Verwendung von NExBTL, statt des schwefelarmen Standardkraftstoffs (FSC: 6 mg/kg), alle relevanten gasförmigen Emissionen signifikant reduziert werden (NO_x - 10% , CO - 28% , HC - 48%). Zusätzlich wurde auch die Gesamtpartikelmasse um 30% abgesenkt. Die Reduzierung der Partikelmasse ist hierbei vor allem auf den stark verringerten Gehalt an Aromaten im NExBTL-Kraftstoff zurückzuführen (siehe **Tab. 2.2**), die wichtige Zwischenstufen bei der Entstehung von Rußpartikeln darstellen (Kap. 2.2.4), wobei nicht auszuschließen ist, dass auch andere Eigenschaften des NExBTL (Anteil an Polyaromaten, Dichte, FSC, Viskosität, Siedeverlauf) das Emissionsverhalten mitbestimmen. Auch in anderen Messungen wurde der Zusammenhang zwischen dem Aromatengehalt des

Bezeichnung	Konventioneller Basiskraftstoff (fast schwefelfrei)	Konventioneller Basiskraftstoff (schwefelarm)	NExBTL
Dichte in g/ml	0.833	0.836	0.779
Viskosität in mm ² /s	2.35	3.10	2.82
Schwefelgehalt in mg/kg	6	36	< 1
Siedebeginn/Sieende in °C	171 / 364	214.9 / 358.1	196,9 / 303,5
Aromatengehalt in %	24.9	24.8	< 0.02
Cetanindex	49.7	55.65	92,71

Tabelle 2.2: Spezifikationen zu den Messungen am Teststand verwendeten (oder vergleichbarer) Dieselkraftstoffe.

Kraftstoffs und den Partikelemissionen nachgewiesen (z.B. [Lee98, Mac96, Tsu95]). Durch die hohe Cetanzahl⁶ von NExBTL kann der Kraftstoff zudem effektiver verbrannt (geringere Spitztemperatur), und so zusätzlich die NO_x-Emissionen gesenkt werden. Trotz dieser günstigen Eigenschaften kann der NExBTL-Kraftstoff u.a. aufgrund mangelnder Verfügbarkeit nicht flächendeckend eingesetzt werden. Man darf auch nicht vergessen, dass die intensive Nutzung landwirtschaftlicher Flächen zum Kraftstoffanbau, und die damit verbundene Konkurrenz zur Produktion von Nahrungsmitteln, zumindest global gesehen, aus ethischen Gründen bedenklich ist.

2.4 Dieselschadstoffe in der Atmosphäre

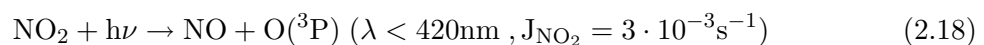
Die von Dieselmotoren emittierten Spurengase und Aerosole (Kap. 2.2) beeinflussen auch die troposphärische Chemie und Physik. Im Folgenden wird auf einige Wechselwirkungen der wichtigsten Substanzen eingegangen, dieser Abschnitt erhebt aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Ein Gesamtüberblick über die troposphärische Chemie in urbanen Gebieten würde aufgrund der komplexen Zusammenhänge und der Vielzahl der involvierten Substanzen den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Der interessierte Leser sei z.B. an [Sei98] oder [Fin00] verwiesen.

2.4.1 Spurengase in der Atmosphäre

Zu den Spurengasen, die ein dieselbetriebenes Fahrzeug emittiert, gehören unter anderem die Stickoxide, H₂SO₄ und SO₂, CO, Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen. Die Spurengase wechselwirken mit Licht, den Radikalen der Troposphäre und auch untereinander und sind für einige Erscheinungen in der verschmutzten Troposphäre je nach Konzentration mit- oder sogar hauptverantwortlich.

Stickoxide, CO und Kohlenwasserstoffe

Stickoxide werden, je nachdem ob das Dieselabgas oxidativ nachbehandelt wurde oder nicht, überwiegend als NO oder NO₂ emittiert. Diese werden als NO_x zusammengefasst, da sie sich in Gegenwart von Sonnenlicht innerhalb von Minuten ineinander umwandeln und einen Gleichgewichtszustand erreichen.



Der Gleichgewichtsquotient $L = [\text{NO}_2]/[\text{NO}] = k_{\text{NO}+\text{O}_3} \cdot [\text{O}_3]/J_{\text{NO}_2}$ wird als Leighton-Verhältnis bezeichnet und ist ungefähr gleich 1 in der sonnenbeschienenen Troposphäre.

Abgebaut wird NO_x zum Teil durch direkte Deposition, vor allem aber (> 90%) über die Bildung von wasserlöslicher Salpetersäure, die durch trockene und feuchte Deposition aus der Gasphase entfernt wird.

⁶Die Cetanzahl beschreibt die Zündwilligkeit von Dieseldieselkraftstoff. Je mehr unverzweigt aufgebaute Kohlenwasserstoffmoleküle prozentual im Kraftstoff enthalten sind, desto leichter entzündet er sich.



Ein weiterer Abbauprozess führt über die Produktion von NO_3 -Radikalen und N_2O_5 ebenfalls zur Bildung von Salpetersäure. Zusätzlich (vor allem nachts) ist die Bildung von Salpetriger Säure (HONO) über Reaktionen mit NO_2 von Bedeutung.

Stickoxide spielen in der Gegenwart von natürlichen und von Dieselfahrzeugen emittierten, flüchtigen Kohlenwasserstoffen (auch als **VOC** bezeichnet: Volatile Organic Compounds) eine Schlüsselrolle in der troposphärischen Chemie, indem sie maßgeblich zur Ozonproduktion beitragen. **Abbildung 2.6** zeigt das vereinfachte Reaktionsschema der Ozonproduktion in

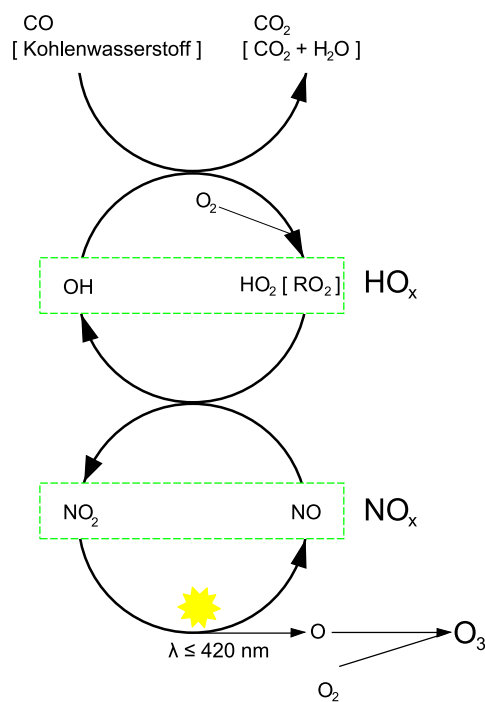


Abbildung 2.6: Produktion von Ozon angetrieben durch VOC und NO_x . RO_2 bezeichnet das Peroxy-Radikal des entsprechenden Kohlenwasserstoffes ([Ins08a]).

der Gegenwart von Kohlenwasserstoffen oder CO und NO_x , bei der netto ein Ozonmolekül gebildet wird. Die tatsächliche Ozonbildungsrate hängt auch von der Natur der Kohlenwasserstoffe ab (ungesättigte HC haben z.B. eine hohe Reaktionsfreudigkeit bezüglich der OH-Radikale und daher ein hohes Ozonbildungspotential). **Abbildung 2.6** zeigt lediglich ein stark vereinfachtes Schema, die einzelnen Reaktionsschritte sind unter Beteiligung verschiedener Kohlenwasserstoffe verzweigt und weit komplexer (Vgl. z.B. mit [Sei98, Fin00]). So entstehen neben Ozon auch zahlreiche sekundäre Schadstoffe wie organische Nitrate (z.B. PAN), teiloxydierte Kohlenwasserstoffe (RO_2), Aldehyde und organische Säuren. Wenn diese sekundären Schadstoffe über Tage gespeichert und angereichert werden (durch hohe Sonneneinstrahlung, Inversion z.B. durch fallende Winde) liegen diese Substanzen zum Teil in Form

übersättigter, kondensierbarer Dämpfe vor, und es kommt zur Bildung sogenannter photochemischer Aerosole (auch unter Mitwirkung von Sulfaten, Zusammensetzung z.B. in [Fin00]), man spricht vom sogenannten Sommersmog⁷. Die Ozonkonzentration kann unter extremen Bedingungen in urbanen Gebieten auf 500 ppb ansteigen (statt 20 ppb - 60 ppb, siehe [Fin00]). Schon in weitaus geringeren Konzentrationen kann Ozon gesundheitliche Folgen haben (Kap. 2.5) und die Vegetation schädigen; Ozon dient ab einer bestimmten Konzentration (abhängig von der jeweiligen Pflanzenart) als Stimulanz für zellulären Selbstmord.

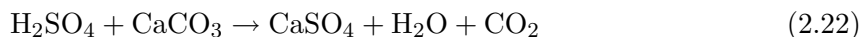
Stickoxide schädigen vor allem als Bestandteil des sauren Regens (Salpetersäure + Schwefelsäure, siehe unten) Gebäude, Gewässer und Pflanzen⁸. Zusätzlich führt die Anreicherung von Stickoxiden in Gewässern und Böden zu einer Überdüngung und langfristig zur weiträumigen Störung natürlicher Stoffkreisläufe und Ökosystembeziehungen.

Der Ausstoß von Stickoxiden und flüchtigen Kohlenwasserstoffen ist in Deutschland zwischen 1990 und 2003 um 50 % bzw. 59 % zurückgegangen (z.B. auch Dank der Weiterentwicklung von Abgasnachbehandlung und Rückhaltesystemen bei mit Ottomotor betriebenen Fahrzeugen). Der relative Anteil, den Dieselfahrzeuge an NO_x- und VOC-Emissionen haben, hat allerdings zugenommen.

Schwefelhaltige Verbindungen

Schwefelhaltige Verbindungen aus dem nicht nachbehandelten Dieselabgas werden überwiegend als SO₂ emittiert. Durch eine oxidative Nachbehandlung erhöht sich der Anteil von H₂SO₄ an den Schwefelemissionen im Abgas auf bis zu 40% (Kap. 2.3.4), wobei in diesem Fall ein Großteil der Schwefelsäure entweder heterogen an primären Abgaserosolen kondensiert oder sofort nach dem Verlassen der Abgasleitung durch binäre und ternäre Nukleation der Gasphase verloren geht (Kap. 2.2.4 und 2.3.3). Rund die Hälfte des Schwefeldioxids in der Atmosphäre reagiert in Gegenwart von OH-Radikalen und Wasserdampf nach dem Stockwell-Calvert-Mechanismus (**Glg. 2.5 - 2.8**, [Sto83, Rei94]) zu gasförmiger Schwefelsäure. Die Lebensdauer von SO₂ bezüglich der Reaktion mit OH-Radikalen beträgt ca. 1 Woche. Das übrige SO₂ wird durch Regen ausgeschieden oder an der Bodenoberfläche absorbiert. Nach [Roe00] geht rund die Hälfte der Schwefelsäure an heterogene Prozesse verloren, der Rest steht für die homogene Nukleation zur Verfügung, wobei dieser Anteil im Sommer größer ist als im Winter (aufgrund der photochemischen Entstehung der OH-Radikale [Sei98]).

Schwefelhaltige Verbindungen wirken sich sowohl direkt als auch indirekt über die Beeinflussung von Aerosolverteilungen (siehe unten) auf die Umwelt aus. Direkte negative Auswirkungen von schwefelhaltigen Verbindungen ergeben sich vor allem über H₂SO₄, die ein Hauptbestandteil von saurem Regen ist. Dieser schädigt Pflanzen und Gebäude indem er dort enthaltene Karbonate (vor allem in Gebäuden aus Kalkstein) in Sulfate (z.B. Gips) umwandelt:



⁷Als Smog (eine Wortkreuzung aus dem engl.: smoke + fog) wird eine durch Emissionen verursachte Luftverschmutzung bezeichnet, die insbesondere in Großstädten auftritt. Im allgemeinen Sprachgebrauch beschreibt er die Anwesenheit von Luftschadstoffen in gesundheitsschädlichen und sichtbeeinträchtigenden Konzentrationen.

⁸Durch die Übersäuerung des Bodens wird die natürliche Zusammensetzung des Bodens gestört. Es werden giftige Schwermetallionen freigesetzt, die die Feinwurzeln der Bäume absterben lassen.

Zusätzlich kann bei sehr hohen H_2SO_4 -Konzentrationen in Kombination mit hohen Partikelkonzentrationen und einer ausgeprägten Inversionswetterlage das Phänomen des “London“ Smog auftreten (benannt nach einem besonders ausgeprägten Ereignis im Winter 52/53). Dabei resultierte der nahezu undurchdringlich erscheinende Nebel aus zahlreichen Rußteilchen, die aus den offenen Kaminen der damaligen Zeit sowie den Omnibussen und Kraftwerken emittiert wurden, in Verbindung mit einem hohen SO_2 -Ausstoß (aus den selben Quellen). Die hieraus gebildete Schwefelsäure kondensierte auf den Partikeln und bewirkte, dass die jetzt hygroskopischen Teilchen in Gegenwart von Wasserdampf auf eine der Wellenlänge sichtbaren Lichts vergleichbare Größe anwuchsen. Die Miestreueung an den Teilchen führte bei den damaligen extrem hohen Partikelkonzentrationen zu Sichtweiten von unter einem Meter und der Smog verursachte eine große Zahl von Todesfällen (Kap. 2.5).

Die Schwefelbelastung ist in Deutschland und Europa seit Mitte der 80er Jahre stark rückläufig (in der ehemaligen DDR seit der Wiedervereinigung), vor allem durch die Festsetzung strenger Schadstoffgrenzwerte (z.B. [Eur99]). Die Einführung von Rauchgasentschwefelungsanlagen und der Einsatz schwefelarmer Treibstoffe haben entscheidend zur Verbesserung der Luftqualität beigetragen.

Während die Emissionen schwefelhaltiger Verbindungen in Europa seit geraumer Zeit rückläufig sind, kommt es vor allem in den Schwellenländern weiterhin zu einem Anstieg der Belastung, z.B. in Südamerika und besonders in China ([Oli01, Ste05]). Der Anstieg dort resultiert neben dem wachsenden Autoverkehr vor allem aus der wachsenden Nachfrage nach Kohle, die zwei Drittel aller chinesischen Kraftwerke befeuert und besonders schwefelhaltig ist. So ergab 2004 laut der staatlichen Tageszeitung “China Daily“ eine fünfjährige Studie, dass in 265 Städten saurer Regen (aufgrund von HNO_3 und H_2SO_4) niedergeht und die regionale Verschmutzung außer Kontrolle ist ([Sau04]).

2.4.2 Aerosole in der Atmosphäre

Die vom Dieselfahrzeug emittierten primären (Rußmode) und die beim Verlassen der Abgasleitung eventuell entstehenden sekundären Aerosole (Nukleationsmode) mischen sich in der Troposphäre nicht nur mit den Haupt-Luftbestandteilen und Spurengasen, sondern auch mit weiteren anthropogenen (z.B. Reifenabrieb) und natürlichen Partikeln (z.B. aufgewirbelter Mineralstaub). So verändert sich mit zunehmendem räumlichen und zeitlichen Abstand zur Abgasleitung durch verschiedene Prozesse sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Größenverteilung der Dieselaerosole.

Unter welchen Bedingungen sich überhaupt stabile H_2SO_4 - H_2O -Molekülcluster aus dem Abgas als Vorstufe sekundärer Aerosolteilchen bilden können, hängt von verschiedenen Faktoren ab, u.a. der Konzentration von Schwefelsäure und Wasserdampf und der Temperatur. Im folgenden wird kurz der grundlegende thermodynamische Ansatz der homogenen Nukleation skizziert:

Beim Phasenübergang vom Gas zum Kondensat nimmt die Gibbssche freie Energie (oder freie Enthalpie) G ab. Für die Kondensation eines Gases bedeutet dies, dass die freie Enthalpie des entstehenden Tröpfchens $G_{\text{Tröpfchen}}$ kleiner sein muss als die des Dampfes G_{Dampf} . In die Berechnung der freien Enthalpie gehen zwei Effekte ein: das Freiwerden von Kondensationsenergie, wenn n Moleküle kondensieren und die Energie, die aufgebracht werden muss, um einem Tröpfchen mit Radius r ein weiteres Molekül hinzuzufügen.

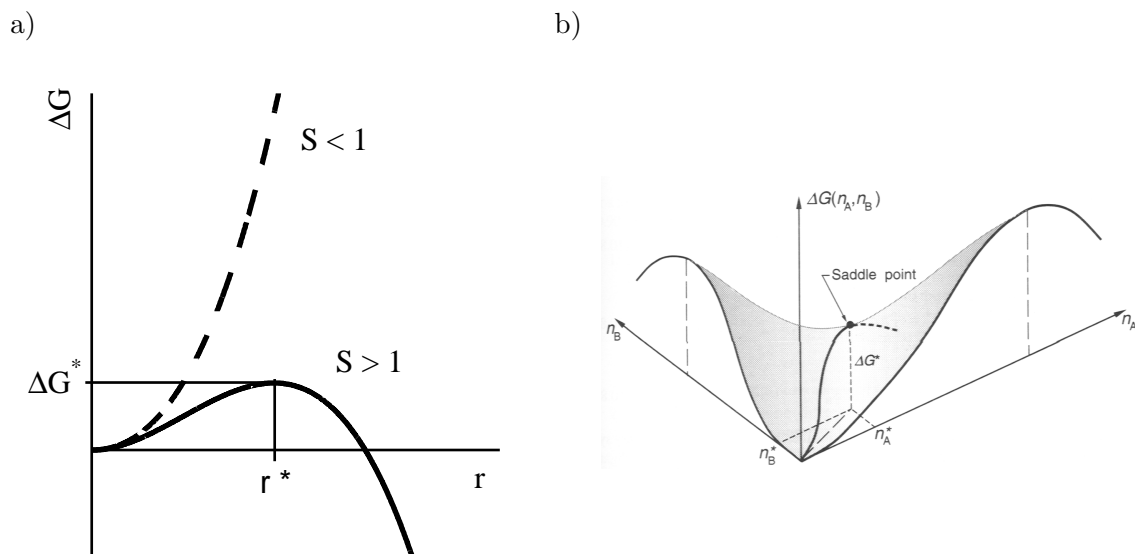


Abbildung 2.7: Der Verlauf der Enthalpiedifferenz $\Delta G(r)$ bei homogener Nukleation als Funktion des Tröpfchenradius a) und als Funktion der Molekülzahl $\Delta G(n_A, n_B)$ b) [Sei98]. Ab dem Gleichgewichtspunkt ΔG^* ist ein Tröpfchen stabil.

$$\Delta G = G_{\text{Tröpfchen}} - G_{\text{Dampf}} = 4\pi r^2 \sigma + \sum_i n_i \Delta \mu_i . \quad (2.23)$$

σ ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und $\Delta \mu$ die Enthalpiedifferenz des einzelnen Moleküls beim Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase bzw. die chemische Potentialdifferenz, die abhängig ist von der Temperatur T und der Boltzmannkonstanten k_B

$$\Delta \mu = -k_B T \ln \frac{p}{p_0} . \quad (2.24)$$

Das Verhältnis des Dampfdrucks p über der Tröpfchenoberfläche zum Sättigungsdampfdruck p_0 ist die Sättigung

$$S = \frac{p}{p_0} . \quad (2.25)$$

Übersättigung liegt bei $S > 1$ vor. Die Zahl n kondensierter Moleküle ist mit dem Tröpfchenradius r über die Molmasse M und die Avogadrozahl N_A verknüpft

$$n = \frac{4\pi r^3}{3M/N_A} . \quad (2.26)$$

Ein Tröpfchen ist dann stabil, wenn der Partialdampfdruck über der Tröpfchenoberfläche gleich dem Partialdampfdruck in der Gasphase ist, also sich die freie Enthalpie nicht ändert

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 . \quad (2.27)$$

Abbildung 2.7 a) zeigt den Verlauf von ΔG als Funktion des Tröpfchenradius, **2.7 b)** den Verlauf von $\Delta G(n_A, n_B)$ als Funktion der Anzahl kondensierter Moleküle für zwei Molekülspezies. Ein stabiler Tropfen hat einen kritischen Radius r^* von 1-2 nm und enthält n^* Moleküle, die Enthalpiedifferenz hat den Wert ΔG^* . Erreicht ein Molekülcluster diese kritische Größe, kann er zu einem makroskopischen Teilchen anwachsen, vorausgesetzt, es ist genügend kondensierbares Material vorhanden (in der Atmosphäre Wasserdampf). Aus der Gleichgewichtsbedingung **2.27** ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem Tröpfchenradius und der dafür nötigen Übersättigung

$$S = \exp\left(\frac{2\sigma M}{\rho r N_A k_B T}\right). \quad (2.28)$$

Diese sogenannte Kelvin-Gleichung beschreibt den Dampfdruck über einer gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche. Dieser nimmt mit steigendem Radius ab (Kelvin-Effekt). Ein Molekül an der Oberfläche ist von umso weniger Bindungspartnern umgeben, je stärker die Oberfläche gekrümmt ist. Es ist schwächer gebunden und kann leichter vom Tropfen entfernt werden. Also steigt der Dampfdruck, wenn das Tröpfchen kleiner ist und die Krümmung zunimmt. Für kleine Cluster aus wenigen Molekülen gilt diese klassische Theorie im übrigen nicht mehr ([Lee03, Sor06]). In dem Fall sind detailliertere Rechnungen und die experimentelle Bestimmung der Reaktionsenthalpie nötig (z.B. [Lov01, Cur01b, Mod05]).

Die homogene Nukleation von reinem Wasser erfordert Übersättigungsgrade, die in der Atmosphäre nicht vorkommen. Besteht ein Flüssigkeitstropfen jedoch aus einer Lösung, ergibt sich nach dem Raoult'schen Gesetz eine zusätzliche Dampfdruckerniedrigung durch die gelöste Substanz. Die Dampfdruckerniedrigung über einem Tröpfchen mit einer gelösten Substanz ist ebenfalls abhängig vom Tropfenradius:

$$\Delta p \sim -\frac{1}{r^3}. \quad (2.29)$$

Im Gegensatz zur homomolekularen Nukleation von Wasserdampf setzt die homogene Nukleation des binären H_2SO_4/H_2O -Systems deshalb schon bei relativen Feuchten von unter 100 % ein und ermöglicht die Bildung sekundärer Aerosole aus der Gasphase. In der realen Atmosphäre ist allerdings keine binäre Nukleation zu erwarten, es ist vielmehr anzunehmen, dass bei typischen troposphärischen Ammoniakkonzentrationen um 1 ppb die ternäre Nukleation von H_2SO_4 , H_2O und NH_3 stattfindet (modelliert z.B. von [Lem07]).

Durch den Effekt der Dampfdruckabsenkung können hygroskopische Aerosole (z.B. auch Rußteilchen mit aufkondensierter H_2SO_4) grundsätzlich auch in einer mit Wasserdampf untersättigten Atmosphäre auf eine der Wellenlänge von sichtbarem Licht vergleichbare Größe heranwachsen und so durch Mie-Streuung die Sicht eintrüben, was als Dunst bezeichnet wird. Das ist z.B. auch der Grund für die "Sichtbarkeit" von Smogereignissen (Kap. 2.4.1). Aerosole mit löslichen Bestandteilen fungieren bei gleicher Übersättigung schon bei kleineren Durchmessern als Kondensationskerne als feste Partikel, sie verändern das Wolken Tropfen-Größenspektrum zu kleineren Tröpfchen und beeinflussen die Bildung von Niederschlag ([Ros08, Kor08]).

Abbildung 2.8 zeigt schematisch die Entstehung und das Wachstum von H_2SO_4 - H_2O - NH_3 Tröpfchen über ternäre Nukleation und heterogene Kondensation sowie die weitere Entwicklung bis hin zum Wolkenkondensationskeim. Wie in der Abbildung zu sehen ist, wachsen Abgasaerosole nicht nur durch homogene und heterogene Kondensation von Spurengasen

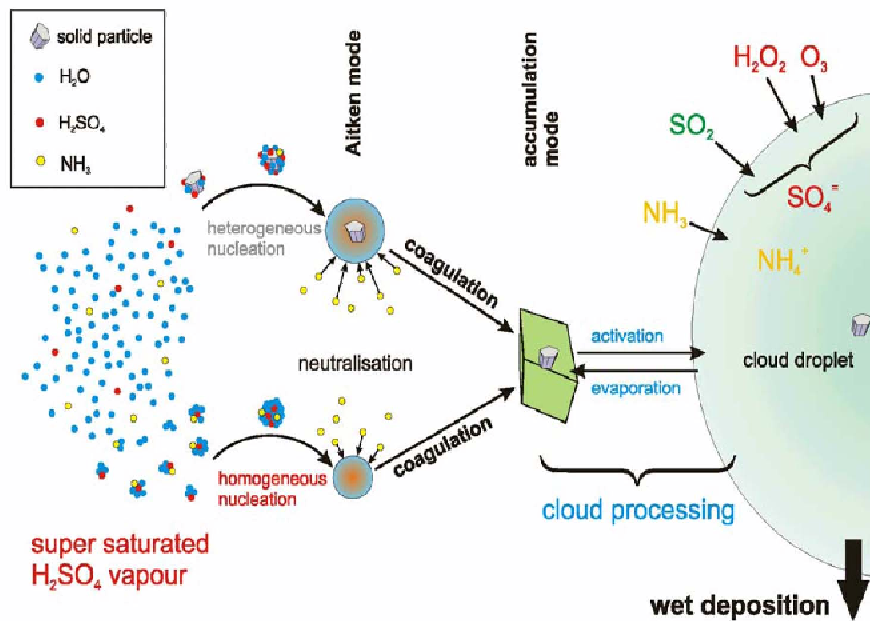


Abbildung 2.8: Entwicklung von Schwefelsäureaerosolen in der Atmosphäre ([Ins08a]).

und vor allem Wasserdampf weiter an. Sie kollidieren auch mit anderen Partikeln, bleiben haften und wachsen so durch Koagulation zu Teilchen der Akkumulationsmode heran. Der Schwerpunkt der anzahlbezogenen Aerosolgrößenverteilung verschiebt sich mit der Zeit in Richtung der Akkumulationsmode (**Abb. 2.2**). Die Lebensdauer der Nukleationspartikel beträgt ohne Nachschub nur einige Stunden, und die Mode fehlt in gealterten Aerosolgrößenverteilungen. Dass sich die Lücke zwischen der Nukleations- und der Koagulationsmode nur langsam schließt, lässt sich anhand der von Teilchenzahl unabhängigen Koagulationsfunktion ([Roe00]) erläutern:

$$K(R_1, R_2) = 4 \cdot \pi \cdot (R_1 + R_2) \cdot (D_1 + D_2) \quad (2.30)$$

R entspricht dem jeweiligen Teilchenradius und D dem mit wachsendem Radius abnehmenden Diffusionskoeffizienten (aufgrund der abnehmenden Beweglichkeit, Vgl. mit [Roe00]). Damit ergibt sich die Koagulationsrate J zu:

$$J = K(R_1, R_2) \cdot \rho_1(\infty) \cdot \rho_2(\infty), \quad (2.31)$$

wobei $\rho_{1,2}(\infty)$ den jeweiligen ungestörten Anzahldichten entspricht. Es ist einzusehen, dass für zwei Partikel gleicher Größe entweder beide Diffusionskonstanten groß und beide Radien klein sind, oder umgekehrt. Oder aber D und R sind beide von mittlerer Größe; das Produkt aus beiden in allen drei Fällen klein. Anschaulich ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei kleine Partikel treffen, sehr klein, während bei zwei sehr großen Partikeln der Diffusionskoeffizient sehr klein ist. Für Partikel mit unterschiedlicher Größe ($R_1 \gg R_2$) ist $D_2 \gg D_1$. In die Koagulationsfunktion geht dann in der Hauptsache das Produkt $R_1 \cdot D_2$ (oder umgekehrt) ein und es ergibt sich eine hohe Koagulationsrate.

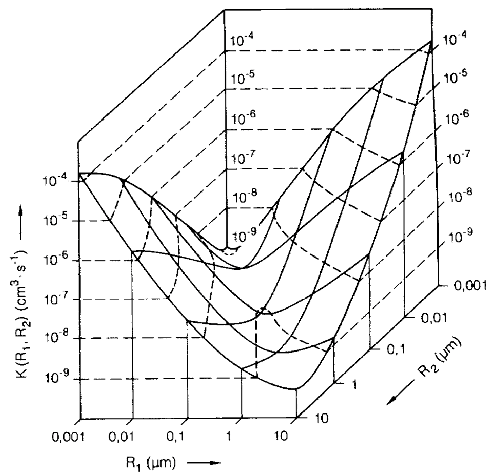


Abbildung 2.9: Koagulationsfunktion $K(R_1, R_2)$ mit R_1 und R_2 als Radien der beiden beteiligten Partikel ([Roe00]).

Abbildung 2.9 veranschaulicht diesen Zusammenhang (mit kinetischer Korrektur vgl. [Roe00]). Es lagern sich also bevorzugt sehr kleine Nukleationpartikel an schon größere Partikel der Akkumulationsmode an. Je größer die Teilchen schließlich werden, um so niedriger wird ihre Teilchenkonzentration, und die Koagulationsrate sinkt. Das Wachstum von der Akkumulationsmode in die Dispersionsmode findet deshalb nur sehr langsam statt. Die Partikel können während dieses Zeitraumes über weite Strecken und in große Höhen transportiert werden. Dadurch entsteht in der Troposphäre eine Hintergrundkonzentration an Aerosolen von ca. 300 cm^{-3} . Die Entfernung der Partikel aus der Troposphäre erfolgt über ihre Funktion als Wolken-Kondensationskeime durch feuchte Deposition (Niederschlag) und bei großen Aerosolen durch Sedimentation im Schwerfeld.

Aerosolpartikel in der Atmosphäre können den Strahlungshaushalt der Erde stark beeinflussen und haben somit Auswirkungen auf das Klima. Dabei ist zwischen direktem und indirektem Aerosoleffekt zu unterscheiden. Direkt wirken Aerosole durch Absorption und Streuung der Sonnenstrahlung. Sie verringern den Anteil der Strahlung, die die Erdoberfläche erreicht und verändern so die planetare Albedo. Einen indirekten Effekt auf das Klima üben sie über die Bildung von Wolken aus. Da sie wie oben beschrieben als Wolkenkondensationskeime fungieren, erhöhen zusätzlich emittierte anthropogene Aerosole die Anzahl der Tröpfchen in der Wolke, die dann um so kleiner sind (das gilt ganz besonders für Aerosole mit löslichen Bestandteilen wie H_2SO_4). Dadurch wird eine Wolke optisch dichter und reflektiert mehr Strahlung (erster indirekter Aerosoleffekt). Kleinere Tröpfchen und damit die Wolke als ganzes haben außerdem eine längere Lebensdauer und die Niederschlagswahrscheinlichkeit sinkt (zweiter indirekter Aerosoleffekt). Auf welche Weise und wie stark die verschiedenen Aerosole das Klima der Erde beeinflussen, ist unsicher. Im Mittel bewirken sie insgesamt eine Abkühlung und kompensieren so partiell die Erwärmung durch Treibhausgase ([Hou01]). Aerosole beeinflussen außerdem chemische Prozesse in der Atmosphäre wie z.B den Abbau von Ozon. Darüberhinaus ist bodennahes Aerosol von Bedeutung für die menschliche Gesundheit, da die Partikel über die Atemwege in den Körper eindringen können und dabei

z.B. Schadstoffe transportieren (nächstes Kapitel).

2.5 Auswirkung von Diesellabgasen auf den Menschen

Die Abgasemissionen von Dieselmotoren haben neben Auswirkungen auf die atmosphärische Chemie und das Klima auch einen negativen Einfluss auf die menschliche Gesundheit (vor allem über die Atmung). Dabei sind vor allem Konzentration und Einwirkdauer entscheidend für mögliche negative Folgen durch die Schadstoffbelastung. Die höchsten Diesel-Schadstoff-Konzentrationen treten in urbanen Gebieten in der Nähe von intensiv genutzten Straßen auf, viele Menschen sind diesen Stoffen also täglich ausgesetzt. Um die gesundheitliche Belastung der Bevölkerung zu minimieren, sind die meisten Schadstoffemissionen u.a. in Europa und Nordamerika gesetzlich limitiert (Kap. 2.3.1). In **Tabelle 2.3** sind zunächst die Wirkungen einiger Emissionsbestandteile aus Kap. 2.2 aufgeführt. Die meisten Stoffe wirken über verschiedene Prozesse auf die menschliche Physiologie. Neben den direkten Auswirkungen (durch Einatmen) haben einige Substanzen auch Einfluss auf verschiedene Aerosolprozesse, entweder indem sie die troposphärische Chemie beeinflussen wie NO_x (Sommersmog in Kap. 2.4.1), oder direkt an Bildung und Wachstum der Dieselpartikel beteiligt sind wie H_2SO_4 und die PAK (Kap. 2.2.4).

Der negative Einfluss hoher Feinstaub-Konzentration ($\text{PM}_{2.5}$) in der Umgebungsluft auf die Gesundheit, sowohl durch kurzzeitige als auch langfristige Belastungen, ist mittlerweile durch verschiedene epidemiologische Studien indirekt belegt worden (u.a. [Pop02, Sam00]), auch speziell für Dieselpartikel ([Gar04]). Diese zeigten, dass vor allem das Risiko für Herz-Kreislauf- und Lungenerkrankungen (Allergien, Asthma, Bronchitis, Lungenkrebs) durch die Partikelbelastung steigt.

Dass vor allem der Ultrafeinstaub ($\text{PM}_{0.1}$), dem fast alle Dieselpartikel zuzuordnen sind ($\varnothing < 100 \text{ nm}$, siehe Kap. 2.2.4), für die physiologischen Auswirkungen auf den Menschen verantwortlich ist, resultiert aus den größenabhängigen Depositionsmechanismen für Aerosole im menschlichen Atmungssystem.

Abbildung 2.10 zeigt die größenabhängige Depositionseffizienz in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser in den jeweiligen Regionen des menschlichen Atemtraktes. Im oberen Bereich (lila), der Nase, Rachen und Kehlkopf umfasst, erfolgt eine effektive Deposition von sehr kleinen (Depositionseffizienz: 1 nm : 90%) und von Grobstaubpartikeln ($1 \mu\text{m}$: 40% - $10 \mu\text{m}$: 75%). Die großen Partikel bleiben vor allem durch ihre Trägheit und durch gravitationsbedingte Sedimentation im oberen Atemtrakt hängen, während die Kleinstteilchen durch Brownsche Diffusion an den Wänden deponiert werden. Da der obere Atemtrakt mit zähflüssigem Schleim überzogen ist, der durch Bewegungen kleiner Flimmerhärchen ständig nach oben bewegt wird, können fast alle aller kleinsten und größten Partikel ohne weitere Auswirkungen wieder ausgeschieden werden (durch Husten und unwillkürliches Verschlucken). Der Großteil der $\text{PM}_{0.1}$ -Partikel wird erst in den unteren Bereichen des Atmungssystems abgelagert, Dieselpartikel mit Durchmessern zwischen 10 nm und 100 nm vor allem im Alveolarbereich (Depositionseffizienz: 10 nm : 50%, 100 nm : 20%). Dort gliedern sich die Lungenflügel in unzählige Lappen und Läppchen, die wiederum aus vielen luftgefüllten Lungenbläschen (Alveolen) bestehen (roter Bereich). Im Gegensatz zum vorgeschalteten Tracheobronchialbereich⁹ (grüner Bereich) gibt es hier keine Abwehrmechanismen gegen Fremdkörper und die

⁹dort teilt sich die Luftröhre (Trachea) erst in zwei und dann in immer kleinere Äste (Bronchien und

Schadstoff	direkte physiologische Wirkung	indirekte Wirkung
NO ₂	giftig und reizend (Säurewirkung durch HNO ₃ -Bildung), vermutlich fetotoxische (schädigt Föten) und gentoxische Wirkung (schädigt die Gene)	Beteiligt an der Bildung von Ozon (Reizgas) und Aerosolen (Sommersmog Kap. 2.4.1)
SO ₂ / H ₂ SO ₄	giftig (starkes Zellgift), nekrotisierend (verursacht ein Absterben der Zellen) und reizend (Säurewirkung durch H ₂ SO ₄)	Beteiligt an der Bildung und Bestandteil von Aerosolen (Dieselabgas Kap. 2.2.4, 2.3.4 und Wintersmog Kap. 2.4.1)
CO	Atemgift (behindert den Sauerstofftransport im Blut)	Beteiligt an der Bildung von Ozon und Aerosolen (Sommersmog)
HC	von ungefährlich über reizend bis toxisch (abhängig von Struktureigenschaften und funktionellen Gruppen); viele Aromaten und insbesondere die PAK sind feto- und gentoxisch sowie kanzerogen (krebserzeugend)	Beteiligt an der Bildung und Bestandteil von Aerosolen (Dieselabgas Kap. und Sommersmog)

Tabelle 2.3: Auflistung der direkten und indirekten Wirkungen der wichtigsten Dieselabgase auf die menschliche Physiologie. Eine detailliertere Beschreibung der Auswirkungen der einzelnen Stoffe findet sich z.B. in [Gef].

Partikel können nicht mehr physikalisch entfernt werden. Sie werden dort langsam durch Makrophagen (Fresszellen) abgebaut, gelangen aber auch über verschiedenen Mechanismen wie Diffusion (genauer in [Obe04, Obe05, Gei05]) in den Blutkreislauf und in andere Organe wie Leber, Herz sowie in das Nervensystem.

Die Transportmechanismen und -wege der PM_{0,1}, sowie die Mechanismen über die sich die ultrafeinen Partikel negativ auf die Physiologie auswirken sind noch nicht vollständig verstanden, mittlerweile aber durch verschiedene Experimente belegt. So wurde in In-vitro-Studien nachgewiesen, bestätigt durch Experimente an Ratten ([Dyb04]), dass Dieselpartikel in menschlichen Epithelialzellen eindringen, entzündliche Prozesse auslösen und DNA-Stränge aufbrechen können (z.B. [Maz06, Dyb04]). Es wird angenommen, dass die entzündungsverursachende und krebserregende Wirkung der Dieselpartikel in Lunge und Herz-Kreislaufsystem darauf beruht, dass reaktive Bestandteile der Partikel oxidativen Stress in den Zellen erzeugen, z.B. über die Bildung von reaktiven Sauerstoffverbindungen ([Suz08]). Die reizende (z.B.

Bronchiolen)

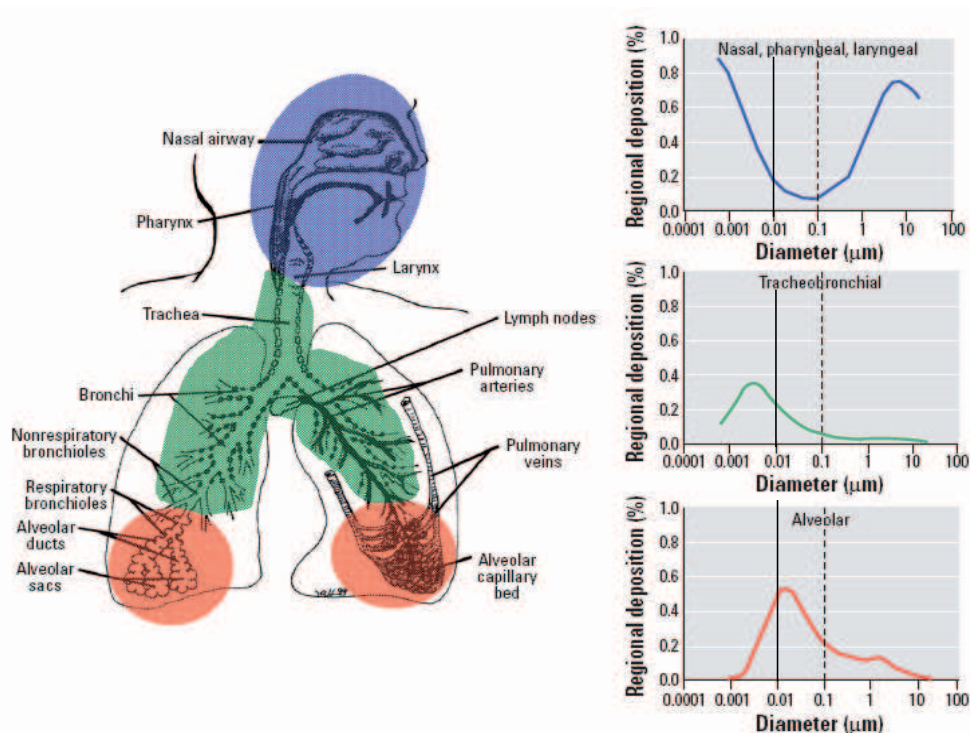


Abbildung 2.10: Partikeldeposition im menschlichen Atmungstrakt in Abhängigkeit vom Durchmesser beim Atmen durch die Nase basierend auf einem mathematischen Vorhersagemodell [Obe05].

H_2SO_4) bzw. krebserregende (u.a. PAK) Wirkung einiger Bestandteile der Ruß- und Nukleationsaerosole aus dem Dieselabgas ist schon seit längerem erwiesen. Studien an Freiwilligen geben sogar Hinweise auf einen direkten Einfluss von Dieselpartikeln auf die Funktionen des Gehirns [Cru08]).

Im Hinblick auf die neueren Erkenntnisse bezüglich Depositionsmechanismen im Atmungstrakt, und vor allem wenn man bedenkt, dass die reaktive Oberfläche von Aerosolen bei gleicher Massenkonzentration für kleinere Partikel umso größer ist ([Obe05]), ist es nicht sinnvoll, die Partikelbelastung nur im Bezug auf die Partikelmasse zu reglementieren. So ergab ein in-Vitro-Experiment, dass das entzündliche und toxische Potential von Rußpartikeln eines modernen Euro IV-Dieselmotors bei gleicher Partikel-Massenkonzentration viel größer ist als bei einem alten “Schwarzrauch-Dieselmotor“ ([Su08]). Nun werden zwar durch moderne Abgasnachbehandlungssysteme die Rußpartikel fast vollständig zurückgehalten (zumindest bei geschlossenen Systemen, Kap. 2.3.3), gleichzeitig wird aber auch die Bildung neuer Nukleationspartikel ermöglicht, die auch noch besonders kleine Durchmesser besitzen. Deshalb ist es geradezu zwingend, Schadstoff- und Abgasnormen auch bezüglich der Anzahl- oder Oberflächekonzentration zu erstellen. Dafür ist aber neben weiterer medizinischer Forschung bezüglich der physiologischen Wirkmechanismen von Partikeln moderner Dieselfahrzeuge,

vor allem auch ein quantitatives Verständnis der Bildung und Zusammensetzung gerade von Nukleationsaerosolen aus dem nachbehandelten Dieselabgas nötig.

Kapitel 3

Grundlagen der Messung

3.1 Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie

Um Spurengase nachzuweisen, die nur in geringer Konzentration bzw. Molfraktion in der Umgebungsluft vorliegen, wurden von unserer Arbeitsgruppe (Atmosphärische Spurenstoffe am MPI-K¹) verschiedene Formen der **CIMS**-Methode (:= Chemische Ionisations-Massenspektrometrie) für den Einsatz im Flugzeug, in Raketen, im Ballon und am Boden entwickelt (Vgl. mit [Arn85a], [Arn85b], [Rei98]). Damit ist es möglich, selektiv neutrale Moleküle zu messen, die in Molfraktionen im ppt-Bereich (10^{-12} mol/mol) vorliegen.

Die Ionen-Molekül-Reaktions-Massen-Spektrometrie (IMRMS) nutzt dabei aus, dass Ionen-Molekülreaktionen aufgrund schon vorhandener oder induzierter Dipolmomente der Moleküle einen größeren Reaktions-Wirkungsquerschnitt haben als neutrale Molekülreaktionen. Die hierzu künstlich erzeugten Edukt-Ionen E^\pm reagieren im einfachsten Fall mit den neutralen Spurengasmolekülen X zu Produkt-Ionen P^\pm (mit bekannter Masse und Ladung) und einem neutralen Reaktionsprodukt Y über eine bimolekulare Nachweisreaktion:



Die Ratenkoeffizienten k für diese Ionen-Molekül-Reaktionen (:= **IMR**) sind mit $k \approx 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ([Har92]) deutlich größer als entsprechende Koeffizienten für neutrale Molekülreaktionen ($k \approx 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) und im Allgemeinen abhängig von Druck und Temperatur. Der Ratenkoeffizient der Schwefelsäure-Nachweisreaktion entspricht ungefähr der Stoßrate (Kap. 4.1.1), was impliziert, dass bei jeder Kollision zwischen Spurengasmolekül und Edukt-Ion eine Reaktion erfolgt. Sowohl die Produkt- als auch die am Ende der Reaktionsstrecke übriggebliebenen Edukt-Ionen werden im Anschluss in einem Ionenfallen-(**IFMS**) oder linearen Quadrupol-Massenspektrometer (**LQMS**) nachgewiesen.

Die Konzentration des interessierenden Spurengasmoleküls im Strömungsrohrreaktor (:=**SRR**, siehe **Abb. 3.1**) kann über die sogenannte **ACIMS**-Formel (siehe unten), insofern der Ratenkoeffizient der IMR bekannt ist, aus dem gemessenen Zählratenverhältnis von Edukt- und Produkt-Ionen ermittelt werden. Neben der hier beschriebenen sogenannten **ACIMS**-Methode (Active CIMS) wurden in der Arbeitsgruppe auch Messungen mit **PACIMS** (Passive CIMS) durchgeführt. Dabei wird ausgenutzt, dass in der Atmosphäre natürliche Ionen vorkommen, die mit Spurengasen reagieren können (z.B. [Heire], [Woh00]).

¹Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg

Auch im Abgas von Düsentriebwerken wurden schon “natürliche“ Ionen detektiert ([Arn98], [Kie00]).

Um die ACIMS-Formel herzuleiten, wird die Annahme gemacht, dass die Konzentration des Spurengases X um Größenordnungen höher ist als die der Edukt-Ionen, [X] durch die Nachweisreaktion also nicht “verbraucht“ wird ($[X](t) \approx [X]_0$). Dann kann aus der bimolekularen Nachweisreaktion **3.1** die zeitliche Veränderung der Konzentration der Edukt-Ionen $[E^\pm]$ und Produkt-Ionen $[P^\pm]$ bestimmt werden:

$$\frac{d[P^\pm]}{dt} = -\frac{d[E^\pm]}{dt} = k[E^\pm][X]. \quad (3.2)$$

k ist der charakteristische Vorwärtsratenkoeffizient der Hinreaktion der jeweiligen IMR aus **3.1**. Durch Umformen ergibt sich:

$$[X] dt = -\frac{1}{k} \frac{d[E]^\pm}{[E]^\pm} \quad (3.3)$$

Durch Integration erhält man:

$$[X](t) = \frac{1}{kt} \ln \frac{[E]^\pm(t=0)}{[E]^\pm(t)}. \quad (3.4)$$

Desweiteren wird angenommen, dass nur eine Art von Produkt-Ionen entsteht und keine Rückreaktion stattfindet. Man erhält im Ergebnis die **ACIMS**-Formel, also die Spurengaskonzentration [X] in Abhängigkeit vom Verhältnis von Produkt- zu Edukt-Ionen nach Ablauf der Reaktionszeit τ , der Zeit, die für die IMR zur Verfügung steht.

$$[X](\tau) = \frac{1}{k\tau} \ln \left(1 + \frac{[P^\pm](t)}{[E^\pm](t)} \right). \quad (3.5)$$

Mit dieser Gleichung kann bei bekanntem k und τ und unter der Voraussetzung, dass die mit dem Massenspektrometer detektierten Edukt- und Produkt-Ionen-Zählraten proportional zu den jeweiligen Konzentrationen im SRR sind, prinzipiell in hoher Zeitaufösung die Konzentration von atmosphärischen Spurengasen gemessen werden.

Im Allgemeinen und bei der Messung von Schwefelsäure im Dieselabgas im Speziellen (Kap. 4.1.3) muss die ACIMS-Formel der Tatsache angepasst werden, dass nicht nur ein, sondern mehrere Spurengase X_i mit den Edukt-Ionen zu verschiedenen Produkt-Ionen P_i^\pm reagieren. Dann ergibt sich die Konzentration des Gases X_i aus der Parallel-ACIMS-Formel:

$$X_i = \frac{1}{k_i\tau} \frac{[P_i^\pm]}{\sum [P_i^\pm]} \ln \left(1 + \frac{\sum [P_i^\pm]}{[E^\pm]} \right). \quad (3.6)$$

Eine ausführliche Herleitung von **Glg. 3.6** ist in der Diplomarbeit von [Wol98] zu finden.

3.2 Grundlegender Messaufbau

Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau einer CIMS-Apparatur. Die mittels einer Pumpe angesaugte Luft, inklusive des zu messenden Spurengases mit der Konzentration [X], wird durch das Strömungsrohr geleitet, und die nachzuweisenden Moleküle reagieren im

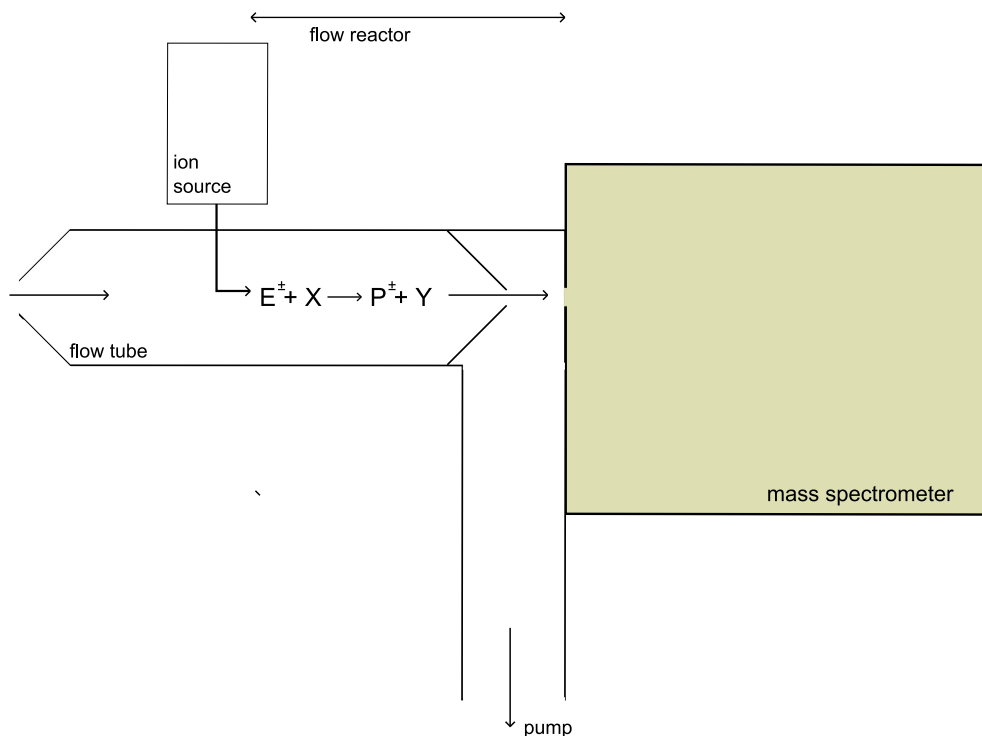


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer CIMS-Apparatur. Luft wird durch das Strömungsrohr (flow tube) gepumpt, wo Spurengasmoleküle X mit den Eduktionen E^\pm auf der Strecke des Strömungsrohrreaktors (flow reactor) zu Produktionen P^\pm reagieren. Diese werden im Massenspektrometer nachgewiesen.

Strömungsrohrreaktor² (**SRR**) mit den künstlichen erzeugten Edukt-Ionen E^\pm zu den entsprechenden Produkt-Ionen. Die Ionen werden im Massenspektrometer nachgewiesen, indem ein kleiner Teil des Hauptgasstroms durch eine kleine Einlassöffnung in den mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (TMP) evakuierten Massenspektrometerraum gelangt. Die Einlassöffnung ist als Frontelektrode (die sogenannte Frontplatte) ausgebildet (Vgl. mit **Abb. 3.2**), die auf einem für die entsprechenden (positiven oder negativen) Ionen optimierten Potenzial liegt. Der Gesamtgasfluss (5 - 25 slm:= Standartliter pro Minute) hängt von den Abmessungen des SR (l = einige Dezimeter, $\phi = 2\text{ cm} - 4\text{ cm}$) und dem vorherrschenden Druck (einige 10 mbar bis ca. 1 bar) ab. Die Edukt-Ionen werden in einer sogenannten Strömungskanal-Ionenquelle (:= **SIQ**) erzeugt. Dies geschieht in einem geeigneten Quellgas, dass durch die Quelle in den Strömungsrohrreaktor geleitet wird. Die Ionisierung des Gases findet entweder durch eine Gasentladung (Hochfrequenzwechselfeld) oder mit Hilfe eines radioaktiven Präparats (α -Strahler) statt. Die Natur der so gebildeten Ionen wird für den Fall des Schwefelsäurenachweises in Kapitel 4.1.2 genauer beschrieben. Grundsätzlich werden in Entladungsquellen (das Quellgas ist meist O_2) neben den erwünschten Ionen zusätzlich mehr neutrale Radikale wie OH oder HO_2 erzeugt, die ungewollte Reaktionen mit den zu messenden Spurengasen eingehen können, als in radioaktiven Quellen. Der Vorteil von Entladungsquellen gegenüber

²Der Strömungsrohrreaktor (flow reactor) ist die mit τ korrespondierende Strecke auf der die IMR stattfindet.

den radioaktiven Quellen (als α -Strahler wird z.B. ^{210}Po verwendet) liegt in einer wesentlich größeren Ionenausbeute, die entscheidend für die zeitliche Auflösung der Messung ist.

Um aus der ACIMS-Formel (**Glg. 3.5**) die Konzentration $[X]$ zu bestimmen, ist es neben der genauen Kenntnis des Ratenkoeffizienten k unumgänglich, die Reaktionszeit τ genau zu bestimmen, also die Zeit, in der die Edukt-Ionen im SRR mit dem Spurengas reagieren, bevor sie die Einlassöffnung des Massenspektrometers erreichen. Diese kann entweder indirekt aus dem gemessenen Gasfluss berechnet, oder mittels eines Flügelradanemometers direkt gemessen werden. Für beide Methoden muss die Strömung im SR allerdings streng laminar sein. Nur so kann sicher von einer aus dem Gesamtfluss berechneten mittleren Reaktionszeit auf τ an der Spitze des laminaren Geschwindigkeitsprofils geschlossen werden. Die Anemometermethode ist als recht ungenau einzuschätzen, da ein im SR montiertes Anemometer das Strömungsprofil beeinflussen könnte, im Abgas aber nicht von einer laminaren Strömung auszugehen ist, also eine andere Geschwindigkeit als die mit τ korrespondierende gemessen würde. Eine alternative Methode τ direkt durch den Nachweis von Ionen in einem linearen Quadrupol-Massenspektrometer zu bestimmen, wird in Kapitel 4.1.3 beschrieben. Dabei wird ausgenutzt, dass mit einem LQMS im Integralmodus alle ankommenden Ionen ohne Zeitverzögerung (im Gegensatz zum IFMS) nachgewiesen werden. Zunächst werden die Ionen direkt hinter der Ionenquelle durch eine Sperrspannung aufgehalten. Wird diese ausgeschaltet, erreichen sie nach einer gewissen Zeit das Massenspektrometer. Diese Zeit kann durch simultanes Aufzeichnen von Stoppsignal der Sperrspannung und Integralspektrum bestimmt werden.

Der Ratenkoeffizient k hängt im allgemeinen nicht nur von Druck und Temperatur ab, sondern auch vom Hydratisierungsgrad der Ionen, also indirekt von der relativen Feuchte im SR. Der Ratenkoeffizient des Schwefelsäurenachweises ist hingegen kaum temperaturabhängig, und auch der Einfluss von Wasser-Liganden auf die Ratenkoeffizienten ist nicht signifikant ([Tan95], siehe **Glg. 4.3**).

Ein weiteres Problem bei der Bestimmung einer Spurengaskonzentration über die ACIMS-Formel ergibt sich aus möglichen Wandverlusten im Strömungsrohr. Deshalb wird das Einlasssystem oft nachträglich kalibriert, indem unter Bedingungen wie im eigentlichen Experiment eine bekannte Konzentration des interessierenden Spurengases eingelassen und gemessen, und so ein Kalibrationsfaktor bestimmt wird. Diese Methode eignet sich gut für atmosphärische Messungen von Schwefelsäure ([Auf04], [Fie05]) ist aber, aufgrund der speziellen Bedingungen bei Abgasexperimenten, auf CIMS-Messungen im Dieselabgas nicht übertragbar (Kap. 4.1.2). Eine weitere Methode, um Wandverluste und zeitliche Veränderungen des Ratenkoeffizienten zu umgehen, ist die Online-Eichung mittels einer bekannten Konzentration eines Isotopomers des interessierenden Spurengases. Dabei wird gleichzeitig mit dem atmosphärischen auch das isotopisch markierte Produkt-Ion detektiert. Die SO_2 -Online-Eichung wurde in unserer Forschungsgruppe entwickelt und eignet sich besonders gut für Flugzeugmessungen ([Spe06]).

3.3 Ionenfallen-Massenspektrometer

Es gibt verschiedene Massenspektrometertypen, die für die CIMS-Messung von atmosphärischen Spurengasen geeignet sind: neben dem linearen Quadrupolmassenspektrometer (:= **LQMS**, ausführlich behandelt z.B. in [Auf04] und [Spe05]) auch das Ionenfallen-Massen-

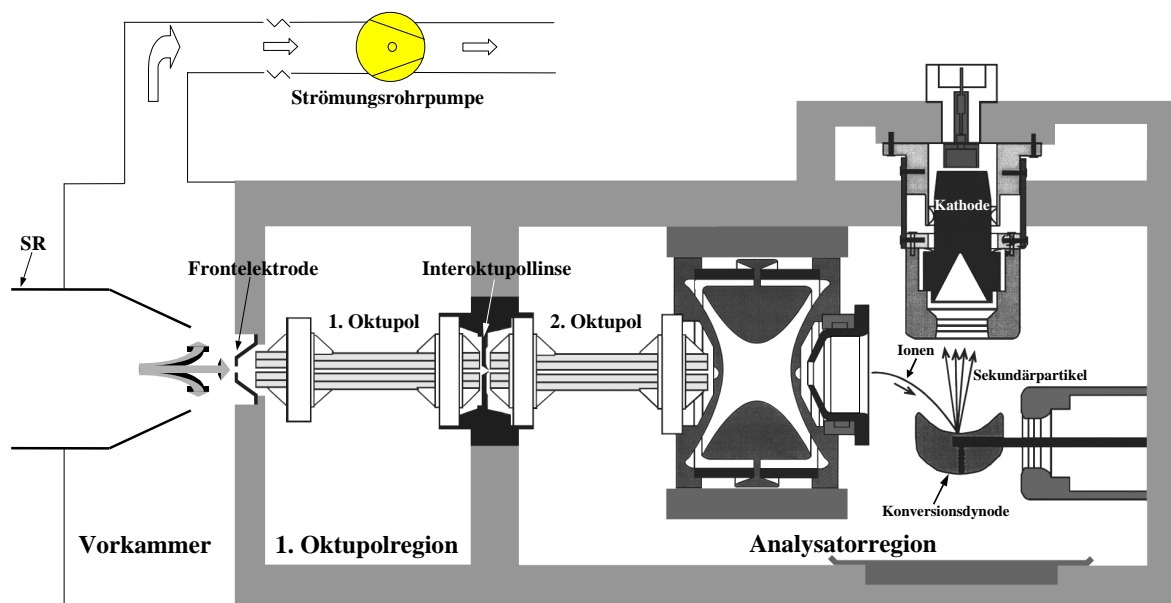


Abbildung 3.2: Schemaansicht des Ionenfallen-Massenspektrometers ([Han99]). Die Ionen kommen von links aus dem Strömungsrohrreaktor (SRR). Sie durchlaufen im Spektrometerraum eine aus zwei Oktupolen und einer Linse bestehende, fokussierende Ionenoptik, bevor sie in die Quadrupolfalle gelangen. Dort werden sie in Stößen mit Heliumatomen abgebremst und gespeichert. Der Ionennachweis erfolgt mittels einer Konversionsdynode und einem Elektronenmultiplier.

spektrometer (:= **IFMS**, siehe [Gro04], [Mar97]), welches für die H_2SO_4 -Messungen dieser Arbeit verwendet wurde. Dabei handelt es sich um ein kommerzielles Gerät der Firma *Finnigan LCQ*, das im Allgemeinen mit einer Elektrosprayquelle betrieben und zur chemischen Analyse von Flüssigkeiten eingesetzt wird. Für Spurengasmessungen wurde das IFMS von unserer Arbeitsgruppe am MPI-K angepasst, indem die Elektrosprayquelle durch einen Edelstahl-Adapter ersetzt wurde, der zum vorgeschalteten Einlasssystem passt.

Der schematische Aufbau des IFMS ist in **Abbildung 3.2** zu sehen. Das Strömungsrohr endet in einem Kegel zur Fokussierung des Luftstroms wenige Zentimeter vor der Frontplatte. Die kreisförmige, planare Sammelelektrode schließt den Spektrometerraum ab ($\varnothing_{\text{Einlass}} = 0.15 \text{ mm}$). Eine Pumpe sorgt für die nötige Strömung an der Frontplatte vorbei und saugt das überschüssige Gas ab. Der Druck im SR und in der Vorkammer beträgt 40 mbar bis 120 mbar, dahinter nur noch 1 mbar bis 2 mbar. An der Frontelektrode liegt eine Gleichspannung von +5 V bis -5 V an, um zu verhindern, dass die Ionen auf die Platte treffen. Hinter der Frontplatte werden die Ionen durch zwei Oktupole und eine dazwischen liegende Interoktupol-Linse fokussiert, bevor sie in die Ionenfalle gelangen. Die anliegenden Spannungen sind variabel, um die Transmission der gewünschten Ionen zu optimieren. An den Oktupolen liegen eine Wechselspannung der Frequenz 2.45 MHz und eine Gleichspannung von $\pm 10 \text{ V}$ an (je nachdem, ob positive oder negative Ionen detektiert werden sollen). Der Eintritt der Ionen in den Massenanalysator (Ionenfalle) geschieht im Gegensatz zum LQMS gepulst, d.h. die Ionen gelangen

nicht kontinuierlich in den Massenanalysator. Sie werden durch die Interoktupol-Linse, die für eine bestimmte Zeit, die sogenannte Injektionszeit (injection time) geöffnet wird, eingelassen. Das geschieht durch das Anlegen einer Gleichspannung (bis $\pm 10\text{ V}$), durch die die Ionen von der 1. Oktupolregion in die Analysatorregion gelangen, wo ein Druck von weniger als 0.01 mbar herrscht. Durch das Anlegen eines Potentials von $\mp 300\text{ V}$ wird anschließend verhindert, dass weitere Ionen in die zweite Kammer gelangen. Durch Einsatz des sogenannten AGC (automatic gain control) kann die Injektionszeit (zwischen 50 ms und 8000 ms) in Abhängigkeit von der gewünschten Ionenzahl automatisch eingestellt werden. Dies geschieht durch einen vorläufigen Massenscan, bei dem die Falle kurz geöffnet und ein Massenspektrum erzeugt wird, mit dem auf die aktuelle Ionenkonzentration geschlossen wird. Bei einer zu groß eingestellten Injektionszeit gelangt eine zu hohe Ionenzahl in die Falle, und es kommt zu merklichen Veränderungen der elektrischen Felder, insbesondere durch die Coulomb-Kräfte zwischen den Ionen (mit Raumladungseffekten muss ab $\approx 10^6$ Ionen gerechnet werden), wodurch die Massenauflösung reduziert wird. Zur statistischen Verbesserung der Genauigkeit besteht ein Massenspektrum meist aus 5 - 20 gemittelten Sammel- und Auslesevorgängen (Microscans).

In die Falle selbst wird ständig ein kleiner Fluss Heliumgas eingeleitet, so dass sich ein Druck einstellt, der um 2 Größenordnungen höher ist als der Druck im übrigen Spektrometerraum. Das Helium dient dazu die Ionen kinetisch zu kühlen, d.h. sie innerhalb der Falle mit Stößen abzubremesen. Die Ionen verlieren dabei einen Großteil ihrer kinetischen Energie und können in der Falle stabilisiert und gesammelt werden. Das Helium hat den Nebeneffekt, dass keine unerwünschten Substanzen wie z.B. Wasserdampf in die Falle eindringen können. Die Wassermoleküle könnten ansonsten zum einen den Nachweis der Ionen stören, und zum anderen unerwünschte Reaktionen mit ihnen eingehen. Wasserdampf kann im Prinzip von allen Oberflächen im Spektrometerraum adsorbiert werden, sobald dieser nicht abgepumpt wird. Zusätzlich sorgen die Heliummoleküle dafür, dass schwach an die Ionen gebundene Liganden, wie Wassermoleküle, durch Stöße abgestreift werden. Die mit dem IFMS nachgewiesenen Ionen geben also keine Auskunft über den Hydratisierungsgrad der Ausgangs-Moleküle im SR. Durch Stöße mit den Heliummolekülen kommt es aber auch schon im normalen Betriebsmodusmodus des Massenspektrometers zu einer Fragmentierung von Ionen, d.h. sie werden zum Teil in ihre Fragmente zerlegt. Diese müssen bei der Berechnung von Spurengaskonzentrationen (**Glg. 3.6**) mit berücksichtigt werden.

Die Ionenfalle (bez. als Paulfalle nach dem Erfinder Wolfgang Paul) besteht aus drei hyperbolischen Elektroden, den beiden Endkappen, durch die die Ionen in die Falle gelangen bzw. diese verlassen können, und der Ringelektrode. Zwischen den Endkappen und der Ringelektrode liegt eine Wechselspannung der Frequenz 0.76 MHz an, wodurch im Inneren der Falle ein elektrisches Quadrupolfeld (Quadrupol-Ionenfalle) entsteht. Die Feldstärke verschwindet im Zentrum der Falle und nimmt nach außen hin zu. Dadurch werden Ionen, je weiter sie sich nach außen bewegen, durch eine umso größere Kraft zurückgetrieben. Die Ionen folgen dabei Bahnen, die durch die Mathieschen Differentialgleichungen beschrieben werden ([Mar89], [Pau55]). Zum Auslesen (die Auslesezeit beträgt 10 ms) wird die Amplitude der angelegten Hochfrequenzspannung so variiert, dass die Bahnen der Ionen einer bestimmten Masse instabil werden. Diese Ionen verlassen die Falle durch eine Öffnung in der zweiten Endkappe und treffen auf die Konversionsdynode (mit einer Hochspannung von $\pm 15\text{ kV}$), wo sie Sekundärelektronen auslösen, die in einem gegenüber der Konversionsdynode angebrachten Elektronenmultiplier verstärkt nachgewiesen werden. Die Betriebsspannung des Multipliers

beträgt typischerweise zwischen -980 V und -1180 V. Der Vorteil dieses Nachweises gegenüber einem im LQMS eingesetzten Kanal-Elektronenvervielfacher (Channeltron) liegt darin, dass es ähnlich empfindlich für negative und positive Ionen ist. Als Nachteil kann gewertet werden, dass die Ionen nicht direkt gezählt werden. Die vom Multiplier kommenden Signale werden von einem Elektrometer gemessen und als relative Ionenintensität interpretiert, wobei selbst die Herstellerfirma des IFMS keine Aussagen über die absoluten Einheiten der Ionenintensität macht. Dieses Nachweisverfahren ist daher nur zur Bestimmung von Ionenanzahlverhältnissen, wie sie in die ACIMS-Formel **Gl. 3.5** eingehen, geeignet. Der maximale Massenbereich des Spektrometers beträgt 15 - 4000 amu. Für die vorliegenden CIMS-Messungen wurde es im Bereich zwischen 15 amu und 1000 amu betrieben. Der Ionennachweis mit dem IFMS ist dabei nicht auf jeder Masse im eingestellten Bereich gleich sensitiv. Durch das automatische oder manuelle Optimieren der Spannungen der Ionenoptik für den Nachweis von Ionen einer bestimmten Masse (meist die des interessierenden Produkt-Ions), das sogenannte **Tunen**, wird die Nachweissensitivität des Spektrometers auf dieser Masse erhöht, d.h. die anderen Linien im Spektrum sind dem gegenüber mehr oder weniger diskriminiert. Die eingestellten Spannungen können in einem Tunefile gespeichert werden.

Ein wichtiger Nutzen der IFMS liegt darin, dass angeregte Ionen in der Falle (die Anregung erfolgt durch Anlegen einer Spannung an den Endkappen-Elektroden, die mit einer für eine bestimmte Ionensorte charakteristischen Frequenz oszilliert) durch Stöße mit den Helium-Atomen gezielt in Fragmente zerlegt werden können. Dabei wird das Massenspektrometer im sogenannten MS²-Modus betrieben. Die geladenen Fragmente können auch weiter zerlegt werden (MS³-Modus). Solche Fragmentierungsstudien können helfen, unbekannte Ionenspezies zu identifizieren und Linien im Massenspektrum bestimmten Molekülen zuzuordnen. Besonders wichtig ist die Fragmentierungsfunktion deshalb bei Messungen im Dieselabgas, wo zahlreiche organische, komplex aufgebaute, Verbindungen nachgewiesen werden (Kap. 4.2).

Kapitel 4

Nachweis von Spurengasen im Dieselabgas

4.1 Nachweis von Schwefelsäure

Im folgenden Kapitel wird der im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzte Messaufbau beschrieben, sowie die Auswerteprozedur und einige diagnostische Untersuchungen erläutert, die die quantitative Bestimmung einer Schwefelsäure-Molfraktion im Abgas eines LKW-Dieselmotors erst ermöglichen. Die Berechnung einer H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas über die CIMS-Methode (Kap. 3.1) erforderte, im Vergleich zu atmosphärischen Messungen (z.B. [Fie05]), einige Modifikationen im Messaufbau sowie bei der Auswertung der Massenspektren. Das Einlasssystem, d.h. die Strecke zwischen der Gas-Entnahmestelle an der Abgasleitung und dem Eingang zum Massenspektrometer, wurde im Vergleich zu einer Pilotkampagne am Teststand ([Sch06]) stark verkürzt (siehe **Abb. 4.1**), komplett isoliert und fast auf ganzer Strecke geheizt, so dass die Schwefelsäure höchstens auf 120°C abkühlen konnte und Wandverluste vermieden wurden. Zu diesem Zweck wurde auch die zur notwendigen Verdünnung des Abgases verwendete Druckluft auf 180°C (statt vorher 100°C) geheizt. Diese Maßnahmen sind für Messungen am Teststand von besonderer Bedeutung, da eventuelle H_2SO_4 -Verluste im Einlasssystem nicht nachträglich durch Kalibration bestimmt werden können. Bei der Pilotkampagne wurde dagegen ein 4 m langer, beheizter Teflonschlauch mit nur 8 mm Innendurchmesser zwischen Abgas-Entnahmestelle und Strömungsrohreingang montiert. Bei späteren Laboruntersuchungen stellte sich heraus, dass trotz des Heizens auf 100°C durch den Schlauch ca. 95 % der Schwefelsäure verloren ging ([Sch06]). Somit haben diese Messungen keine quantitative Aussagekraft und auch relative Änderungen der H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas könnten verfälscht worden sein.

Weiterhin wurde durch Laborexperimente erstmals ein Untergrundwert für künstlich produzierte HSO_4^- -Ionen (durch Reaktionen von Radikalen aus der SIQ mit SO_2 aus dem Abgas) im Strömungsrohr bestimmt, und damit nachgewiesen, dass die künstliche Erhöhung dieses Reaktionsproduktes des Schwefelsäurenachweises als Fehlerquelle für die Bestimmung der H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas nahezu vernachlässigbar ist (Kap. 4.1.2). Die Reaktionszeit, die als Proportionalitätsfaktor direkt in die Berechnung der H_2SO_4 -Molfraktion mit der ACIMS-Formel (**Glg. 3.5**) eingeht, wurde mit Hilfe von CIMS-Messungen an einem LQMS, ausgerüstet mit dem Einlasssystem der Teststandsexperimente, genauer bestimmt (Kap. 4.1.3)

als in früheren Messungen (Vgl. Kap. 3.2).

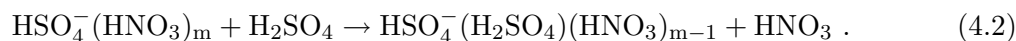
Eine der wichtigsten Modifikationen der H_2SO_4 -Auswertung gegenüber früheren Teststandsmessungen resultiert aus den verschiedenen Produkt-Ionen, die durch die Reaktion der Edukt-Ionen mit zahlreichen Substanzen aus dem Abgas im Strömungsrohrreaktor produziert wurden. Nach **Glg. 3.6** gehen die Zählraten aller Produkt-Linien im Spektrum in die Berechnung der Spurengas-Konzentration mit ein. Bei der Bestimmung der H_2SO_4 -Konzentration im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde beachtet, dass die Nachweissensitivität eines Ionenfallen-Massenspektrometers von der Ionenmasse abhängt. Es wurde eine Diskriminierungsfunktion für das bei allen Teststands-Messungen verwendete Tunefile (Vgl. Kap. 3.3) über den gesamten Massenbereich zwischen 50 amu und 310 amu erstellt und damit die Zählraten auf jeder Masse entsprechend gewichtet (Kap.4.1.3). Als ein wichtiges Ergebnis der Labormessungen konnte gezeigt werden, dass mit einem IFMS nicht nur die Zählraten für kleine, sondern auch für großen Massenzahlen gegenüber der Masse mit optimierter Zählrate diskriminiert sind.

4.1.1 Reaktionsmechanismus

Der Nachweis von gasförmiger Schwefelsäure (**GSA**:= Gaseous sulphuric acid) durch die CIMS-Methode (Kap. 3.1) basiert auf der IMR mit sehr stabilen $\text{NO}_3^- \text{HNO}_3$ -Clustern ([Arn80, Vig82, Vig97]). Diese Cluster-Ionen besitzen eine hohe Gasphasen-Säurestärke und reagieren deshalb nur mit Substanzen, die eine noch größere Gasphasen-Säurestärke aufweisen, wie H_2SO_4 oder auch MSA (Methansulfonsäure) ([Hun98, Lia88]). Unter atmosphärischen Bedingungen ist die folgende Nachweisreaktion daher sehr selektiv und für die Detektion von H_2SO_4 gut geeignet (siehe z.B. [Fie05])



Bei ausreichend hoher GSA-Konzentration im Strömungsrohrreaktor wird auch die Folgereaktion wichtig, bei der durch einen Ligandenaustausch weitere H_2SO_4 -Moleküle an das ursprüngliche Reaktionsprodukt angelagert werden



Die Reaktionen mit $n, m = 1$ dominieren in den hier betrachteten Messungen. **Tabelle 4.1** gibt einen Überblick über alle Edukt-Ionen sowie Produkt-Ionen der Reaktionen von Schwefelsäure mit $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n$ -Clustern.

Der Ratenkoeffizient dieser Protonentransfer-Reaktionen ist unabhängig von möglichen Wasserliganden [Tan95] und entspricht nahezu der Stoßrate bei einer bestimmten Temperatur im SRR ([Su75]), d.h. bei jedem Stoß von Schwefelsäure mit den $\text{NO}_3^- \text{HNO}_3$ -Clustern erfolgt die IMR mit:

$$k_{\text{Stoss}}(T) = k_{\text{Stoss}}(373.15\text{K}) \cdot \sqrt{\frac{373.15\text{K}}{T[\text{K}]}} \quad (4.3)$$

mit $k_{\text{Stoss}}(373.15\text{K}) = (1.74 \pm 0.26) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ([Cur01a]).

Massenzahl	Ion
62	NO_3^-
125	$\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)$
188	$\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$
97	HSO_4^-
160	$\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)$
195	$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)$
223	$\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_2$
258	$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{HNO}_3)$
293	$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$

Tabelle 4.1: Edukt-Ionen und zugehörige Reaktionsprodukte der IMR des H_2SO_4 -Nachweises (**Glg. 4.1, 4.2**).

4.1.2 Messaufbau

Die Schwefelsäuremessungen fanden an einem Teststand für Dieselmotoren der Firma MAN Nutzfahrzeuge in Nürnberg statt. Der schematische Aufbau der Messung ist in **Abbildung 4.1** dargestellt.

Ein Teilstrom des 300°C bis 400°C warmen Abgases wurde aus dem Abgasrohr entnommen, durch eine Dekati-Ejektor-Verdünnungsstufe¹ (D1-1000 Dekati-Diluter:<http://www.dekati.fi/>) mit rund 180°C warmer, trockener und gereinigter Druckluft² um einen Faktor zwischen 8 und 10 (abhängig vom Abgasgegendruck) verdünnt und direkt über eine kritische Düse³ ($\phi = 1.4\text{ mm}$) dem Strömungsrohr (:= **SR**) zugeführt. Der Gesamtfluss betrug ca. 18 slm. Durch die konsequente Isolation und Heizung des Messaufbaus durch Heizbänder wurde verhindert, dass die Gastemperatur unter ($120^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$) absank und Wandverluste durch Kondensation von Schwefelsäure konnten weitgehend vermieden werden. Zumindest wurde in früheren Laboruntersuchungen gezeigt, dass Schwefelsäure-Wasser-Aerosole schon bei Temperaturen von unter 100°C vollständig verdampfen ([Cur01a]). Zusätzlich wurden für das Strömungsrohr Edelstahlrohre mit einem relativ großen Innendurchmesser von 4 cm benutzt und der gesamte Aufbau so kurz wie möglich gehalten. Hinter der kritischen Düse lag der Druck bei 100 bis 120 mbar, kontrolliert durch einen Drucksensor im Abgas des Massenspektrometers. Zur Kontrolle der Temperatur dienten 2 Temperatursensoren, einer vor der Ionenquelle und

¹Funktionsweise: Komprimierte Druckluft (2 bar) wird über eine Ausstoß-Aufnahmestelle in die Verdünnungsstufe geleitet. Das Abgas ist an die selbe Aufnahmestelle über eine Ausstoß-Düse angeschlossen. Die an der Düse vorbeiströmende Druckluft erzeugt einen Unterdruck, der das Abgas definiert aus der Düse zieht.

²Trocknung und Reinigung der Druckluft erfolgte durch das Modell TSI 3074B, bestehend aus einem Membrantrockner und mehreren Filtern (Abscheidung 99.99995 für DOP $0,1\ \mu\text{m}$).

³Durch eine kritische Düse fließt das Gas mit Schallgeschwindigkeit und der Gesamtmassenfluss hinter der Düse hängt nur vom Vordruck ab (siehe [Auf04], Glg. 3.2.3). Notwendige Voraussetzung dafür ist, dass der Druck im SR mindestens um den Faktor 2 kleiner ist als im verdünnten Abgas.

einer direkt vor dem Schiebeventil am Spektrometereingang. Desweiteren wurde die Feuchte im Strömungsreaktor über einen Taupunktsensor (Panametrics) gemessen. Alle Sensordaten wurden mit einer Frequenz von 1 Hz aufgezeichnet.

Die Edukt-Ionen für den Schwefelsäurenachweis erzeugte eine vom Hauptgasfluss getrennte Hochfrequenz-Entladungsquelle (20 kHz, Maximalamplitude 15 kV, siehe [Spe05]). Als Quellgas dient Sauerstoff (Reinheit 5.0), welcher die Entladungsquelle kontinuierlich durchströmt (mit ca. 3 slm) und die entstandenen Ionen über einen Kanal ($\phi = 3$ mm) in den Strömungsreaktor trägt ([Moh91, Rei94]). Die durch die Hochfrequenzentladung erzeugten Elektronen und Ionen wechselwirken mit den Sauerstoffmolekülen durch Elektronenanlagerung und Stoßionisation und es entstehen O^- , O_2^- und O_3^- - Ionen sowie angeregte Sauerstoffatome (O^1D). Gibt man zum Ionenstrom Stickstoffdioxid (0.3 slm, 2500 mg/kg NO_2 in N_2) hinzu, reagieren die Ionen aufgrund der hohen Elektronenaffinität (EA) von NO_2 ($EA_{NO_2} = 2.3$ eV, $EA_{CO_2} = 0.6$ eV, $EA_{SO_2} = 1.1$ eV) bevorzugt damit, und es entstehen zunächst NO_3^- -Ionen und durch Anlagerung von HNO_3 schließlich die Edukt-Ionen für den Schwefelsäurenachweis (siehe Glg. 4.1). Außer den erwünschten Ionen werden auch eine Reihe von neutralen OH-Radikalen erzeugt. Diese reagieren bevorzugt mit NO_2 (Quenching-Gas vgl. [Han99]) aber auch mit eventuell nicht aufoxidiertem SO_2 aus dem Motorabgas, was zur Bildung von HSO_4^- -Ionen führen kann ([Spe05]). Die mögliche Erhöhung des Untergrundes für HSO_4^- durch SO_2 im SR wurde im Labor untersucht (siehe unten: Datenanalyse und diagnostische Untersuchungen). Die Entladungsquelle erzeugte eine große Anzahl an Edukt-Ionen (mindestens 10 mal mehr als ein üblicherweise in unserer Gruppe benutztes radioaktives ^{210}Po -Präparat mit maximal 185 MBq), folglich war eine Sammelzeit von 280 ms pro Spektrum ausreichend und die zeitliche Auflösung der Messung betrug nach Mittelung über 25 Einzelscans ca. 10 Sekunden. Der Abstand der Quelle zur Frontplatte betrug 65.8 cm.

Die Ionenverweildauer im Strömungsreaktor konnte bei diesem Aufbau nicht rechnerisch über die Bestimmung des Gesamtflusses oder die Messung der Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor bestimmt werden, da die Leitung direkt vor der Ionenquelle einen 90° -Bogen aufwies und die Gasmoleküle somit weder einer rein turbulenten noch laminaren Geschwindigkeitsverteilung folgten (Vgl. mit Kap. 3.2). Für den vorliegenden Aufbau wurde die Reaktionszeit direkt in Labormessungen bestimmt (siehe Datenanalyse und diagnostische Untersuchungen).

Andere für die Interpretation relevante Daten wie Motorlast, Abgasgegendruck und Abgastemperatur, sowie Kraftstoff- und Luftverbrauch, wurden direkt mit Instrumenten von MAN kontrolliert und aufgezeichnet (1-2 Messpunkte pro gefahrener Laststufe).

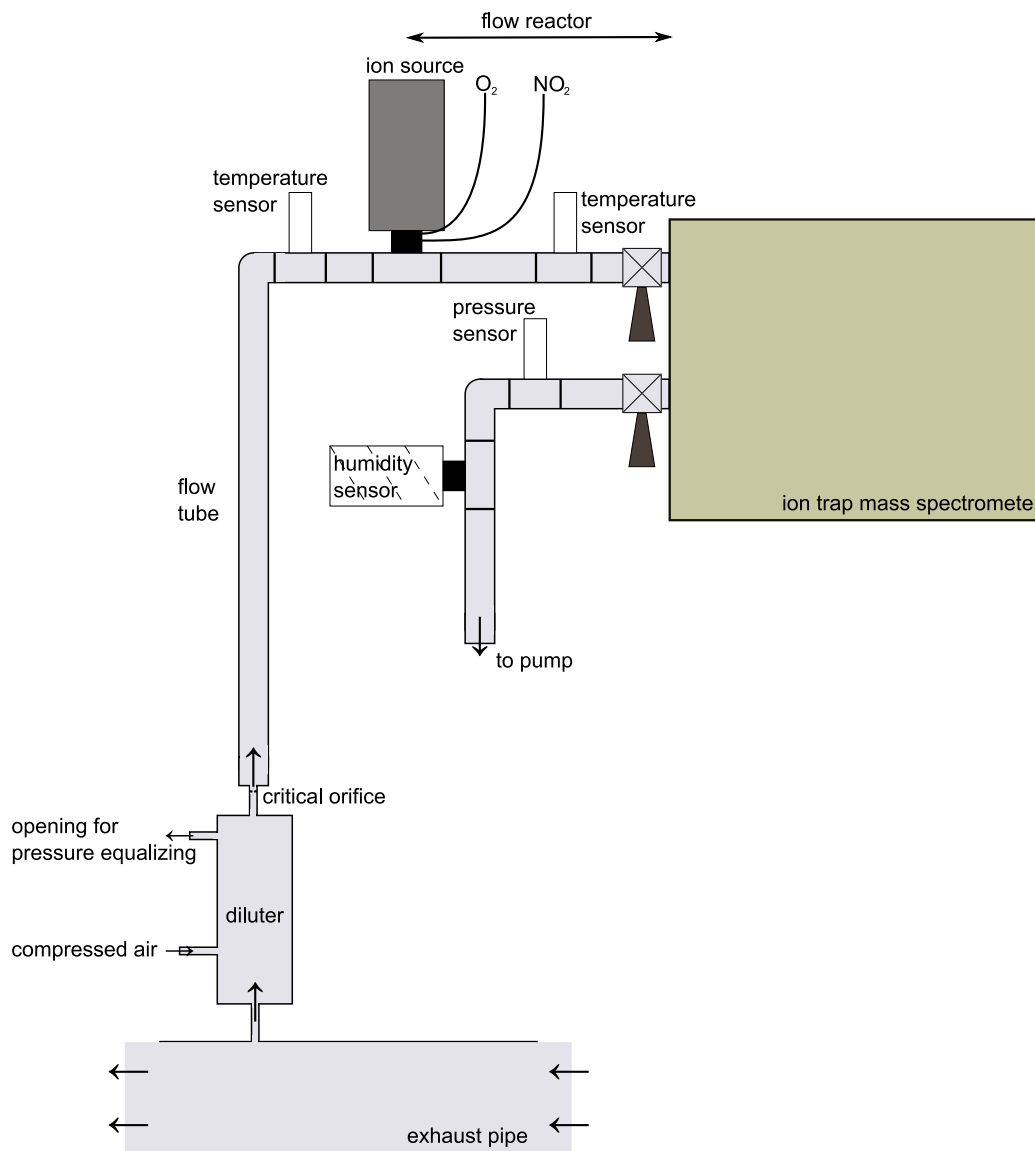


Abbildung 4.1: Aufbau zum H_2SO_4 -Nachweis mit Entladungsquelle (ion source) zur Messung von Schwefelsäure im Motorenabgas an einem Teststand (nicht maßstabsgetreu). Das kleine Teil des Abgases wird aus der Hauptabgasleitung (exhaust pipe) entnommen, verdünnt und gelangt über die kritische Düse (critical orifice) in das geheizte Strömungsrohr (flow tube). Im Strömungsrohrreaktor (flow reactor) reagieren die H_2SO_4 -Moleküle mit den Edukt-Ionen und die Reaktionsprodukte gelangen hinter dem Einlassventil durch die Frontplatte (siehe **Abb. 3.1**) in das IFMS. Der Großteil des Abgases wird durch eine Pumpe wieder abgesaugt.

4.1.3 Datenanalyse und diagnostische Untersuchungen

Grundlage für die Bestimmung der GSA-Konzentration ist die sogenannte Parallel-ACIMS-Formel (**Gl. 3.6**) unter Berücksichtigung aller Edukt-Ionen und Produkt-Ionen der IMR des Schwefelsäurenachweises (**Tab. 4.1**). Dabei spielen die Ionencluster mit $m/z = 188$ amu, 223 amu und 258 amu eine untergeordnete Rolle, wahrscheinlich weil sie thermisch nicht stabil sind. Das Clusterion $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ ist schon ab einer Temperatur von 50°C im SRR im Spektrum nicht mehr nachweisbar.

Es ist zu beachten, dass durch das sogenannte Tunen (Kap. 3.3), also das Optimieren der Zählrate des Ions einer bestimmten Masse (im vorliegenden Fall $m/z = 160$ amu), die Sensitivität der Messung auf dieser Linie am höchsten ist und mit wachsendem $\Delta m/z$ abnimmt. Zusätzlich werden beim Ionenfallen-Massenspektrometer kleine Massen prinzipiell diskriminiert. Um die unterschiedliche Wichtung der Größe der Massenlinien quantitativ zu bestimmen und zu korrigieren, wurden mehrere Laborexperimente durchgeführt (Abschnitt: Bestimmung der Massendiskriminierung).

Desweiteren reagieren die Edukt-Ionen bei Abgasmessungen außer mit H_2SO_4 noch mit einer Reihe weiterer Substanzen. Abhängig von den Bedingungen, unter denen der Motor lief (Kraftstoff, Nachbehandlung), zeigte sich ein "Berg" aus Massenlinien (**Abb. 4.2**, Kap. 5.2.3). Diese müssen als Produkt-Ionen unter Beachtung ihrer Diskriminierung ebenfalls in die Berechnung der Schwefelsäurekonzentration mit einbezogen werden. Kontrollmessungen über einen größeren Massenbereich (bis 1000 amu) zeigten ab einer Masse $m/z = 310$ amu keine signifikanten Linien im Spektrum, der Beitrag zur Auswertung konnte vernachlässigt werden. Der Untergrund der einzelnen Massenlinien wurde mehrmals pro Kampagne durch Messungen mit synthetischer Luft ermittelt.

Um die mögliche Erhöhung des Untergrundes auf der Masse $m/z = 160$ amu durch Reaktionen von nicht oxidiertem Abgas- SO_2 mit Radikalen aus der Ionenquelle abzuschätzen, wurde im Labor Schwefeldioxid aus der Flasche ($10 \mu\text{mol/mol SO}_2$ in N_2) dem Strömungrohr zugegeben. Die Bedingungen im SR entsprachen denen am Teststand. Die im SR maximale mögliche SO_2 -Molfraktion (falls der gesamte Schwefel des Kraftstoffs zu SO_2 umgewandelt würde), wurde über den Schwefelgehalt des Treibstoffs (**FSC**:= Fuel Sulfur Content), sowie Luft und Kraftstoffverbrauch des Motors (**Abb. 5.2**) berechnet, und betrug für den Standardkraftstoff (FSC: $6/7 \text{ mg/kg}$) weniger als $3.8 \cdot 10^{-8}$ und für den schwefelreichen Kraftstoff (FSC: 36 mg/kg) entsprechend $2 \cdot 10^{-7}$. Die Auswertung der Messung zeigte tatsächlich eine Erhöhung des Untergrunds auf der Masse 160 amu mit steigender Schwefeldioxid-Konzentration im SR, diese entpricht allerdings einem künstlichen Schwefelsäureuntergrund von weniger als $2 \cdot 10^{-11}$ (bzw. $5 \cdot 10^{-11}$ für den höheren Schwefelgehalt), also nie mehr als ca. 3% der insgesamt gemessenen H_2SO_4 -Molfraktion (**Abb. 5.5**).

Bestimmung der Massendiskriminierung

Zur Bestimmung der Massendiskriminierung wurde mit Hilfe einer in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Kalibrationsquelle ([Rei00]) Schwefelsäure im Labor erzeugt. Die Produktion von H_2SO_4 basiert dabei auf der Photolyse von Wasserdampf zu OH-Radikalen (**Gl. 4.4**). Die Radikale reagieren durch Zugabe von SO_2 im Überschuss sofort weiter zu H_2SO_4 (Lebensdauer von OH bezüglich der Reaktion mit $\text{SO}_2 \approx 0.01 \text{ s}$). Grundsätzlich entspricht die Reaktion dem Stockwell-Calvert-Mechanismus in der Atmosphäre (Kap. 2.2.2), der Unterschied in der Umwandlungsgeschwindigkeit resultiert aus der SO_2 -Molfraktion, die in der Natur 10^{-9} kaum

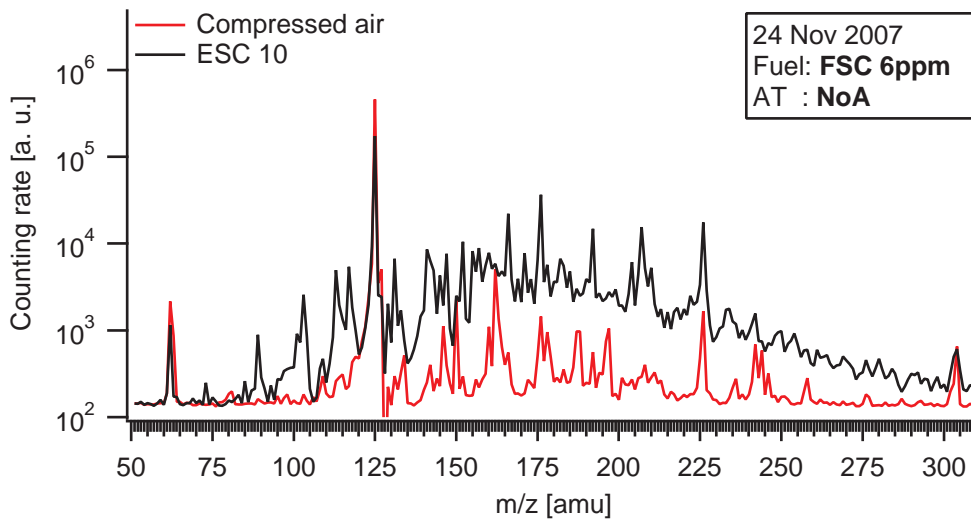
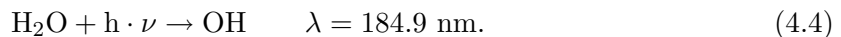


Abbildung 4.2: Vergleich eines negativen Abgas-Massenspektrums ohne Abgasnachbehandlung mit einem Druckluftspektrum. Da auf fast jeder Masse eine Linie ist, ergibt sich durch die beschränkte Auflösung ein “Berg“.

übersteigt. Ein großer Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, die Produktion von Schwefelsäure mit der Photolyselampe an- und abzuschalten, ohne andere Parameter zu verändern, die Einfluss auf die Ionen haben können (z.B. Feuchte oder Gasflüsse).



Für die Messungen mit der Kalibrationsquelle konnte nicht derselbe Messaufbau wie bei den MAN-Kampagnen verwendet werden, denn durch die feuchte Luft und das im Überschuss zugeführte SO_2 (Molfraktion im SR $\approx 500 \cdot 10^{-6}$) würde durch die Reaktion der in der Quelle entstandenen Radikale mit Schwefeldioxid ein hoher künstlicher Untergrund auf der Masse 160 amu entstehen. Deshalb wurden in diesem Experiment die Ionen durch ein radioaktives Präparat erzeugt (^{210}Po , $T_{1/2}=183.4$ Tage, 185 Mbq). Die Ionisation durch α -Teilchen erzeugt weniger Radikale (insbesondere neutrale OH-Radikale), deren Anzahl durch die Zugabe von NO_2 noch weiter verringert wird. Als Quellgas dient ein HNO_3/N_2 -Gasgemisch aus einem Permeationsofen, welches in Wechselwirkung mit den α -Teilchen die $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_3$ -Edukt-Ionen bildet. Ein Nachteil der radioaktiven Quelle ist jedoch eine geringere Ionenausbeute und folglich eine Verschlechterung der zeitlichen Auflösung der Messung auf mindestens 2 Minuten. Im vorliegenden Experiment betrug die Gesamtsammelzeit ungefähr 3.5 Minuten (50 Einzelscans à 4000 ms), um den Untergrund und statistische Schwankungen der Messung zu minimieren. Im Unterschied zur Hochfrequenz-Entladungsquelle wird die α -Quelle bei Normaldruck betrieben. Die veränderten Parameter der Messung haben keinen Einfluss auf die Bestimmung der massenabhängigen Sensitivität des Spektrometers, diese resultiert nur aus den angelegten Spannungen im Massenspektrometer (bestimmt durch das “Tunefile“ vgl. Kap. 3.3).

Die Bestimmung der Massendiskriminierung basiert auf der Annahme, dass die produzierte Ionenanzahl bei gleichen Randbedingungen konstant ist und nur durch die Umwandlung in andere Ionen verändert wird. Zunächst wurde der einfachste Fall untersucht, in dem nur so viel

Schwefelsäure erzeugt wurde, dass die Folgereaktion (**Glg. 4.2**) vernachlässigbar war und in den Spektren nur die Masselinie des Edukts ($m/z = 125$ amu) und des ersten Reaktionsproduktes ($m/z = 160$ amu) dominant war. Im Vergleich mit Untergrundspektren (UG) bei ausgeschalteter Lampe gilt dann für die gemessenen Zählraten (ZR) der Linien (jeweils gemittelt über 10 Spektren):

$$f_{D125} \cdot ZR(125)_{UG} + ZR(160)_{UG} = f_{D125} \cdot ZR(125) + ZR(160) \quad f_D = \text{Diskriminierungsfaktor} \quad (4.5)$$

Die Zahlen in den Klammern () bezeichnen hier die jeweiligen Ionenmassen in amu. Durch Umstellen der Gleichung erhält man den Faktor f_{D125} , um den die Zählrate des Edukt-Ionenclusters im Bezug auf das erste Produkt der Schwefelsäurenachweisreaktion diskriminiert ist.

Im Folgenden wurde der Wasserdampfgehalt der durch die Kalibrationsquelle strömenden Luft erhöht und über die gesteigerte OH-Produktion die H_2SO_4 -Konzentration soweit erhöht, dass auch die Folgereaktion (**4.2**) stattfand. Für die Diskriminierung der Linie auf der Masse $m/z = 195$ amu gilt analog:

$$f_{D125} \cdot ZR(125)_{UG} + ZR(160)_{UG} + f_{D195} \cdot ZR(195)_{UG} = f_{D125} \cdot ZR(125) + ZR(160) + f_{D195} \cdot ZR(195) \quad (4.6)$$

Für das verwendete Tunefile wurden die Korrekturfaktoren f_{D125} und f_{D195} über **Glg. 4.5** und **Glg. 4.6** ermittelt und mittels Sensitivitätsstudien optimiert. Es ergaben sich Werte von $f_{D125} = 1.7 \pm 0.25$ und $f_{D195} = 1.5 \pm 0.75$. Die Fehler wurden aus den Schwankungen der Einzelmessungen abgeschätzt. **Grafik 4.3** zeigt, dass der Korrekturfaktor der Linie 195 stark vom Korrekturfaktor des Edukt-Ions abhängt, vor allem, weil die mit der Kalibrationsquelle maximal erzeugbare H_2SO_4 -Konzentration zu klein war, um die Folgereaktion dominant werden zu lassen.

In einem weiteren Experiment wurde eine hohe SO_2 -Konzentration ($\approx 25 \mu\text{mol/mol}$) im Strömungsrohr generiert und die Edukt-Ionen wieder mit einer Entladungsquelle erzeugt. Die Radikalreaktionen mit Schwefeldioxid erzeugten eine weitere Linie auf der Masse $m/z = 142$ amu (wahrscheinlich $(NO_3SO_3)^-$, Vgl mit Kap. 5.2.1 Abschnitt: Sammlermessungen), die eine analoge Bestimmung des Korrekturfaktors $f_{D142} = 1.25 \pm 0.3$ ermöglichte. Der durch f_{D125} und f_{D142} gefundene lineare Verlauf der Diskriminierung zwischen den Massen 160, 142 und 125 bestätigt die Annahme, dass die Nachweissensitivität zu kleineren Massen abnimmt. Um alle in den Abgasspektren auftauchenden Linien sicher und exakt auf ihre Diskriminierung korrigieren zu können, müsste das beschriebene Verfahren für alle Säuren einzeln angewandt werden, die im Dieselabgas und in der Druckluft nachgewiesen wurden. Das war bisher nicht möglich, auch weil die einzelnen Substanzen schwierig zu identifizieren sind (Kap. 5.2.3). Für zukünftige Abgasmessungen wäre es wünschenswert, für möglichst kleine $\Delta m/z$ die Veränderung der Nachweissensitivität über den gesamten Massenbereich zu kennen. Dazu müssten gasförmige Säuren gefunden werden, die mit $NO_3^-HNO_3$ -Ionen oder CO_3^- -Ionen (Nachweis von Schwefeldioxid siehe z.B. [Spe06]) zu passenden Produkt-Ionen reagieren. In dieser Arbeit wurde für Massen kleiner als $m/z = 125$ amu ein linearer Anstieg der Diskriminierung mit kleiner werdender Massenzahl angenommen. Für Massen größer als m/z

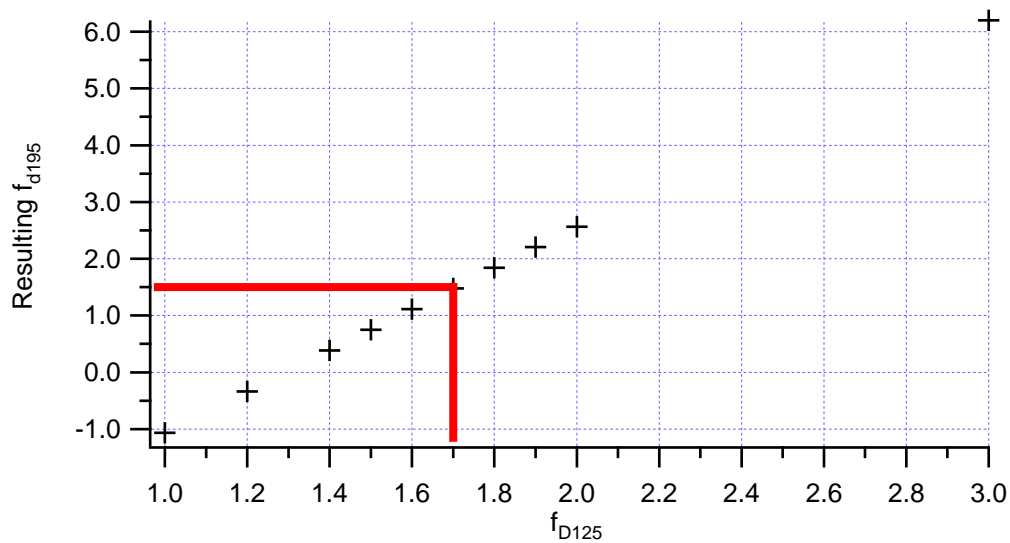


Abbildung 4.3: Sensitivitätsstudie zum Diskriminierungsfaktor für die Masse $m/z = 195$ amu

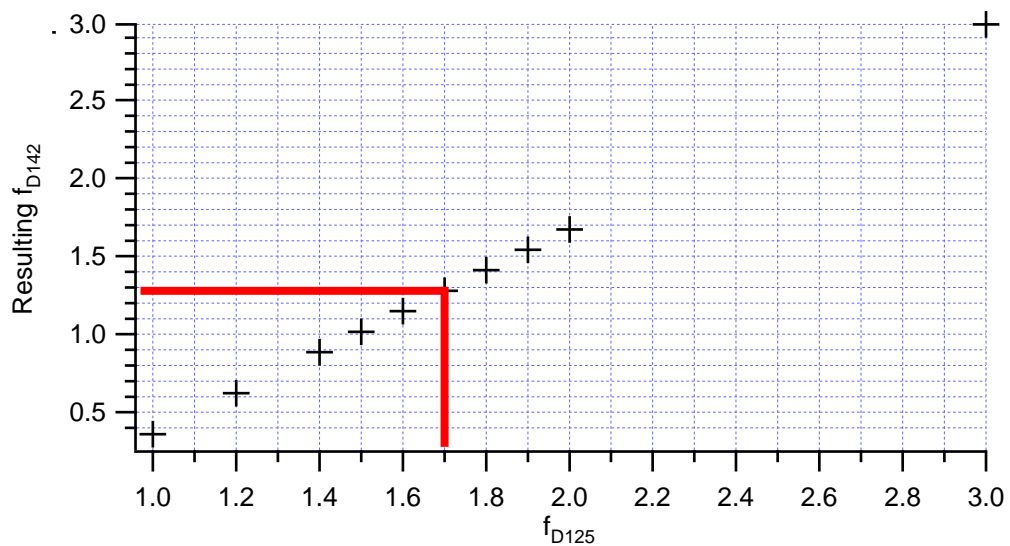


Abbildung 4.4: Sensitivitätsstudie zum Diskriminierungsfaktor für die Masse $m/z = 142$ amu

= 195 amu lagen keine Informationen vor, deshalb wurde ein konstanter Verlauf festgelegt. Ansonsten wurden die Diskriminierungsfunktion und der Fehler durch lineare Approximation zwischen den experimentell gefundenen Werten ermittelt (**Abb. 4.5**). Daraus resultierten gerade in den Randbereichen des Massenspektrums große Unsicherheiten. Dies wirkte sich allerdings kaum auf die Berechnung der H_2SO_4 -Konzentration aus, da die zugehörigen Produkt-Ionen-Linien generell das Spektrum stark dominierten und der Großteil aller Linien im Massenbereich zwischen 100 amu und 200 amu zu finden war.

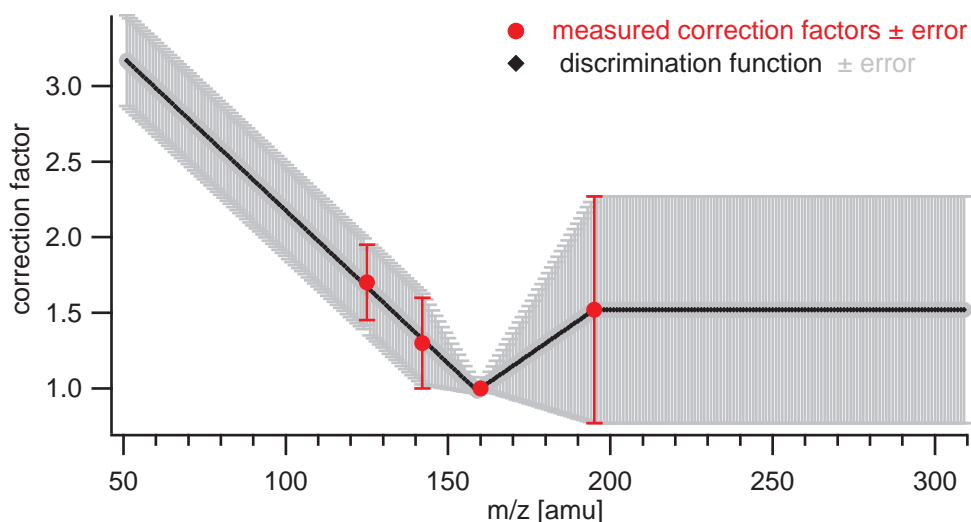


Abbildung 4.5: Funktion zur Korrektur der Massendiskriminierung. Da auf die Zählrate auf der Masse $m/z = 160$ amu optimiert wurde, ist die Nachweisensitivität hier maximal (per Definition gleich 1) und muss nicht korrigiert werden.

Bestimmung der Reaktionszeit

Die Reaktionszeit τ , also die Zeit, in der die Eduktionen zwischen dem Ausgang der Ionenquelle und der Einlassöffnung des Spektrometers mit dem Spurengas reagieren (**Abb. 3.1**), geht als linearer Faktor in die Bestimmung der H_2SO_4 -Konzentration (**Glg. 3.5**) ein und muss daher so genau wie möglich bestimmt werden. Für den bei MAN benutzten Messaufbau wurde sie direkt durch zeitweiliges Anlegen einer Sperrspannung hinter der Ionenquelle unter Nutzung eines Linear-Quadrupol-Massenspektrometers (:= **LQMS**) bestimmt. Das

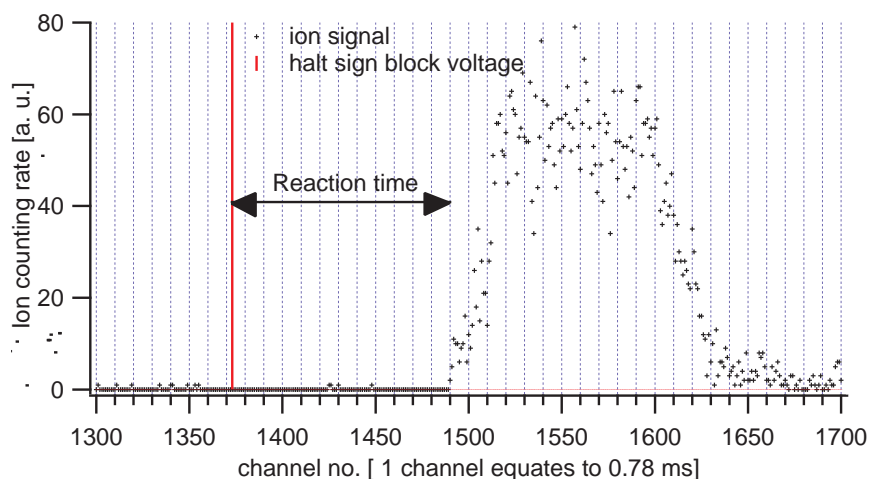


Abbildung 4.6: Beispiel für die Bestimmung der Reaktionszeit für folgende Strömungsrohrbedingungen: $p_{\text{SR}} = 110$ mbar $T_{\text{SR}} = 100^\circ\text{C}$.

bei MAN verwendete Einlasssystem (**Abb. 4.1**) wurde vor dem LQMS angebracht und im Strömungsrohrreaktor hinter der Ionenquelle ein Drahtgitter senkrecht zur Strömungsrichtung montiert. Alle anderen Parameter (Gasflüsse, Druck und Temperatur im Strömungsrohr) entsprachen den Bedingungen am Teststand. Das Anlegen einer elektrischen Spannung an das Gitter bewirkte eine Unterbrechung des Ionenflusses. Durch kurzzeitiges Wegnehmen dieser Spannung erreichten die Ionen wieder das Spektrometer und wurden mit einem Channeltron (Kanalelektronen-Vervielfacher) nachgewiesen. Im Gegensatz zum IFMS gelangen die Ionen hier kontinuierlich und ohne Zeitverzögerung in den Massenanalysator. Für die Bestimmung der Reaktionszeit wurde das Massenspektrometer im Integral-Modus betrieben, dabei werden alle ankommenden Ionen (im Massenbereich) gleichzeitig nachgewiesen. Wurde die Sperrspannung am Gitter hinter der SIQ ausgeschaltet, erreichten die Ionen nach Ablauf der Reaktionszeit (zunächst abzüglich der Zeit, die die Ionen vom SIQ-Ausgang bis zum Erreichen des Sperrgitters benötigen) den Massenspektrometer-Eingang und wurde instantan in einem Integral-Moden-Spektrum aufgezeichnet. Detaillierte Informationen zum LQMS und zur Integral-Moden-Messung sind in der Dissertation von ([Cur99]) zu finden. An einem Ionenfallen-Massenspektrometer war diese Messung nicht möglich, da die Ionen nur gepulst in den Massenanalysator gelangen (Kap. 3.3), weshalb die Auslesezeit auch bei minimaler Massenfenster-Intervallbreite einige Millisekunden beträgt und nur mit ungenügender Genauigkeit aufgezeichnet wird. Spannungssignal und Integralmoden-Spektrum wurden am LQMS mehrfach synchron aufgezeichnet und aus der gemittelten Differenz von Stoppsignal und Beginn des Ionensignals die Reaktionszeit in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und für verschiedene Quellgasflüsse bestimmt. **Abbildung 4.6** veranschaulicht die Bestimmung der Reaktionszeit τ . Für τ wurde eine lineare Abhängigkeit von Druck und Temperatur ermittelt (siehe **Abb. 4.7** und **4.8**). Der absolute Fehler wurde über Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern für die Druck- und Temperaturmessung errechnet und beträgt 18% des Zahlenwertes. Die Tatsache, dass τ linear mit steigendem Druck wächst und mit steigender Temperatur kleiner wird, resultiert aus der Verwendung einer kritischen Düse im Einlasssystem (**Abb. 4.1**). Diese sorgt für einen (bei konstantem Vordruck) konstanten Massenfluss. Wird nun der Druck (bei konstanter Temperatur) und damit die Dichte im SR erhöht, sinkt der Volumenfluss (wegen $pV = nRT$) und damit wächst τ . Wird dagegen die Temperatur (bei konstantem Druck) erhöht, sinkt die Dichte des Gases, der Volumenfluss steigt und τ wird kleiner.

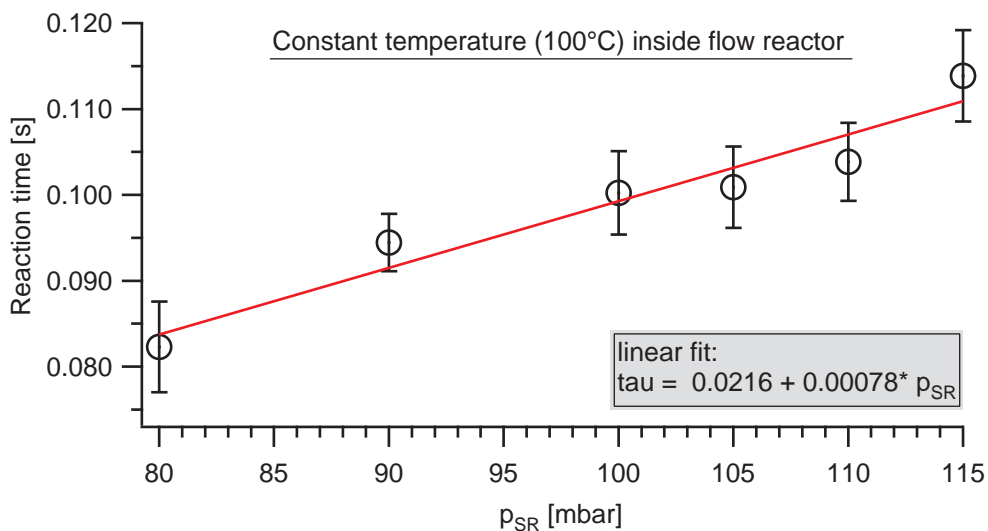


Abbildung 4.7: Reaktionszeit in Abhängigkeit vom Druck im SR: Ein Punkt entspricht dem Mittelwert über 20 Einzelmessungen, die Standardabweichung variiert zwischen 5 % und 7 %. Die Zunahme von τ mit steigendem Druck resultiert aus dem konstanten Massenfluss im SR (kritische Düse, vgl. mit: Messaufbau). Bei Erhöhung von p_{SR} sinkt der Volumenfluss und folglich wächst τ .

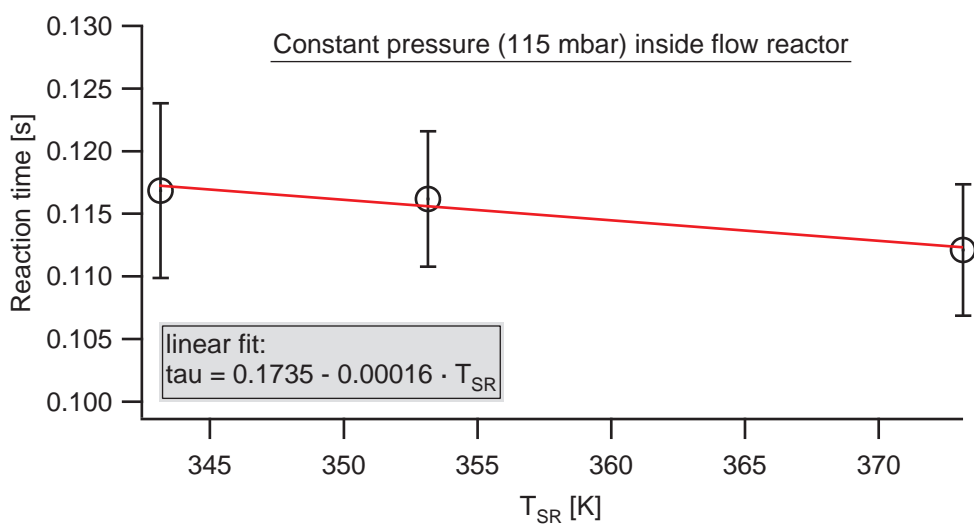


Abbildung 4.8: Reaktionszeit in Abhängigkeit von der Temperatur im SR: Ein Punkt entspricht dem Mittelwert über 20 Einzelmessungen, die Standardabweichung variiert zwischen 5 % und 6 %. Die Abnahme von τ mit steigender Temperatur resultiert aus dem konstanten Massenfluss im SR. Bei Erhöhung von T_{SR} wächst der Volumenfluss und τ wird kleiner.

Datenanalyse

Um mit den Ergebnissen aus den vorherigen Abschnitten und den mit dem IFMS aufgenommenen Massenspektren tatsächlich auch eine Schwefelsäurekonzentration bestimmen zu können, ist es unumgänglich, alle im Strömungsrohrreaktor ablaufenden Reaktionen mit in Betracht zu ziehen. **Abbildung 4.9** zeigt das vereinfachte Reaktionsschema der im Strömungsrohrreaktor ablaufenden Ionen-Molekül-Reaktionen. Ausgangspunkt ist die Summe der in der Ionenquelle produzierten Edukt-Ionen $\sum \text{Edu} - \text{NO}_3^-$, von denen der Cluster mit $m/z = 125$ amu ($\text{NO}_3^- \text{HNO}_3$) dominant ist (oberer Kasten, **Abb.4.9**). Diese reagieren mit H_2SO_4 über **4.1** und **4.2** (Kap. 4.1) zu $\sum \text{Prod} - \text{HSO}_4^-$, der Summe der Produkt-Ionen die mindestens ein HSO_4^- -Kernion enthalten (rechter Kasten, **Abb.4.9**).

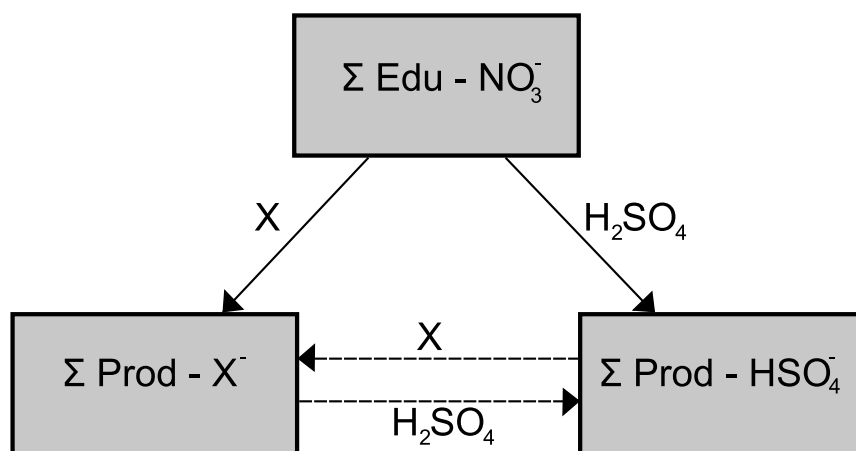


Abbildung 4.9: Reaktionsschema: $\sum \text{Edu} - \text{NO}_3^- :=$ Summe aller Edukt-Ionen, $\sum \text{Prod} - \text{HSO}_4^- :=$ Summe aller Produkt-Ionen der H_2SO_4 -Nachweis-IMR (siehe **Tab. 4.1**), $\sum \text{Prod} - \text{X}^- :=$ Summe aller anderen Reaktionsprodukte im Spektrum, $\text{X} :=$ Summe aller Substanzen im Abgas (ohne GSA), die mit den Edukt-Ionen reagieren (Vgl. mit Kap. 5.2.3).

Könnte man davon ausgehen, dass die Edukt-Ionen nur mit Schwefelsäure reagieren, bestünde das Reaktionsschema nur aus dem oberen und dem rechten Kasten und die H_2SO_4 -Konzentration würde sich analog zu atmosphärischen Messungen aus der ACIMS-Formel (**Glg. 3.5**) ergeben:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{1}{k(\text{T}) \cdot \tau(\text{p}, \text{T})} \cdot \ln \left(1 + \frac{\sum \text{ZR}(\text{Prod} - \text{HSO}_4^-)}{\sum \text{ZR}(\text{Edu})} \right) \cdot \text{D}(\text{NT1}) \quad (4.7)$$

$\sum \text{ZR}(\text{Prod} - \text{HSO}_4^-)$ ist die Summe der mit dem Spektrometer gemessenen Zählraten auf den Massenlinien, die den Produkt-Ionenlinien des Schwefelsäurenachweises entsprechen.

$\sum \text{ZR}(\text{Edu})$ entspricht den Edukt-Ionen. τ ist die Reaktionszeit der IMR, k der Ratenkoeffizient und $\text{D}(\text{NT1})$ der Verdünnungsfaktor (**Tab. 4.2**).

Diese einfache Berechnung beachtet allerdings nicht, dass auch viele andere Substanzen X aus dem Abgas (Kap. 4.2 und 5.2.3) ebenfalls Edukt-Ionen “verbrauchen“ und zu Produkt-Ionen reagieren ($\sum \text{Prod} - \text{X}^-$, linker Kasten in **Abb. 4.9**). Diese müssen in der ACIMS-Formel ebenfalls berücksichtigt werden, um die H_2SO_4 -Konzentration nicht zu überschätzen. Schließt

Messgröße	Berechnung/Aufzeichnung	Fehler
D: Verdünnungsfaktor	$D = 10.451 - 0.0169 \cdot NT1$	5 %
NT1: Abgasgegendruck	MAN-Teststand	10 %
τ : Reaktionszeit	Abb. 4.7 und 4.8	18 %
k: Ratenkoeffizient	Glg. 4.3	20 %
p_{SR} : Druck im SR	Sensor im Abgas siehe Abb. 4.1	5 mbar
T_{SR} : Temperatur im SR	2 Sensoren im SR siehe Abb. 4.1	5 K

Tabelle 4.2: Für die H_2SO_4 -Messung erforderliche Eingangsdaten: Die Fehler ergeben sich aus Herstellerangaben oder Literaturwerten und über Fehlerfortpflanzung).

man Folgereaktionen der Produkt-Ionen aus (gestrichelte Pfeile in **Abb. 4.9**), ergibt sich die erweiterte Parallel-ACIMS-Formel zu:

$$[H_2SO_4] = \frac{1}{k(T) \cdot \tau(p, T)} \cdot \frac{\sum ZR(\text{Prod} - H_2SO_4)}{\sum ZR(\text{Prod})} \cdot \ln \left(1 + \frac{\sum ZR(\text{Prod})}{\sum ZR(\text{Edu})} \right) \cdot D(NT1) \quad (4.8)$$

$\sum ZR(\text{Prod})$ ist die Summe der Zählraten aller Produkt-Ionen. Die einzelnen Zählraten werden bezüglich des Geräteuntergrunds und ihrer jeweiligen Diskriminierung korrigiert. Die anderen für die H_2SO_4 -Messung erforderlichen Eingangsdaten sind einschließlich ihrer Fehler in **Tabelle 4.2** zusammengestellt. Für die Berechnung wird angenommen, dass alle Reaktionen, die zu nachweisbaren Produkt-Ionen führen, auch mit der maximalen Reaktionsrate, die der Stoßrate entspricht, ablaufen. Ob diese Annahme gerechtfertigt ist, ließ sich für die uns unbekannt Substanzen (Vgl. Kap. 4.2 und 5.2.3) bisher nicht nachweisen. Die Molfraktion der Schwefelsäure erhält man nach der Korrektur bezüglich des Drucks und der Temperatur im Strömungsrohr (p_{SR} und T_{SR}) auf Normalbedingungen:

$$[H_2SO_4]_{MF} = [H_2SO_4] \cdot \frac{p_0}{p_{SR}} \cdot \frac{T_0}{T_{SR}} \cdot ZL_0 \quad (4.9)$$

$T_0 = 273.15$ K ist die Normaltemperatur, $p_0 = 1013$ mbar der Normaldruck und $ZL_0 = 2.68827 \cdot 10^{19}$ mol/cm³ die Anzahl der Luftmoleküle pro Kubikzentimeter bei Normalbedingungen. Der absolute Fehler der GSA-Molfraktion wurde über Fehlerfortpflanzung aller Einzelfehler bestimmt und liegt überwiegend zwischen $\pm 30\%$ und $\pm 40\%$ des H_2SO_4 -Wertes. Die Nachweisgrenze wurde aus der dreifachen Standardabweichung der H_2SO_4 -Molfraktionen einer Untergrundmessung bestimmt und ist kleiner als $4 \cdot 10^{-11}$.

Die Berechnung der H_2SO_4 -Molfraktion nach **Glg. 4.8** beachtet allerdings nicht, dass grundsätzlich auch Folgereaktionen der HSO_4^- - und X^- -Cluster aus **Abb. 4.9** möglich sind:

1. Reaktionen von Produkten der H_2SO_4 -Nachweisreaktion ($\sum \text{Prod} - HSO_4^-$) mit den unbekannt Substanzen X aus dem Abgas zu weiteren $\sum \text{Prod} - X^-$ -Ionen (Reaktionspfad vom rechten Kasten in den linken Kasten): Dies ist als unwahrscheinlich anzusehen,

da die betreffenden einprotonigen Säuren eine höhere Gasphasensäurestärke aufweisen müssten als H_2SO_4 (siehe Kap. 5.2.3). Zusätzlich ergaben alle Messungen mit hoher H_2SO_4 -Konzentration im SRR einen starken Anstieg der H_2SO_4 -Reaktionsprodukte, aber keinen starken Anstieg einzelner anderer Produkt-Linien oder gar der Summe $\sum \text{Prod} - \text{X}^-$ im Spektrum. $\sum \text{ZR}(\text{Prod} - \text{HSO}_4^-)$ verbrauchende Folgereaktionen können somit ausgeschlossen werden.

2. Nicht auszuschließen sind dagegen Reaktionen der $\sum \text{Prod} - \text{X}^-$ -Ionen mit H_2SO_4 zu weiteren $\sum \text{ZR}(\text{Prod} - \text{HSO}_4^-)$ -Ionen für den Fall, dass die Schwefelsäure-Konzentration im SRR so weit ansteigt, dass Folgereaktionen (**Glg. 4.2**) wichtig werden. (Reaktionspfad vom linken Kasten in den rechten Kasten): Würde diese IMR für alle Ionen aus dem linken Kasten mit Stoßrate ablaufen, müssten diese Ionen in **Abb. 4.9** bei der Berechnung der H_2SO_4 -Konzentration mit zu den Edukt-Ionen gezählt werden. Diese Reaktionen zu quantifizieren, ist mit den vorliegenden Messungen nicht möglich, schon weil die Substanzen aus dem Abgas bisher nicht identifiziert sind und damit auch nichts über die Ratenkoeffizienten der einzelnen IMR bekannt ist (Kap. 5.2.3). Allerdings wurden praktisch keine Linien im Spektrum gefunden, die zeitlich mit dem $\text{HSO}_4^- \text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster korrelieren, was erwartet würde, wenn die Ionen aus dem $\sum \text{Prod} - \text{X}^-$ -Kasten mit H_2SO_4 parallel zu **Glg. 4.2** zu neuen Ionenclustern mit einem HSO_4^- -Kernion reagieren würden. Deshalb wurde der Beitrag dieser Folgereaktionen bei der Berechnung der H_2SO_4 -Konzentration vernachlässigt.

Bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen im SRR wurde beobachtet, dass sowohl die Edukt- als auch die meisten Produkt-Linien, die nicht aus dem H_2SO_4 -Nachweis resultieren, fast vollständig verschwinden. Die dominante Linie im Spektrum ist in dem Fall der $\text{HSO}_4^- \text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster (siehe **Abb. 4.10**). Für dieses Szenario bietet sich zum Vergleich mit **Glg. 4.8** eine approximative Bestimmung der H_2SO_4 -Konzentration im SRR an. Bei der Berechnung wird nun davon ausgegangen, dass die eigentlichen Edukt-Ionen aus **Abb. 4.9** fast instantan für primäre $\text{HSO}_4^- \text{HNO}_3$ -Cluster (160 amu) verbraucht werden und diese als Edukt-Ionen für alle weiteren Reaktion fungieren. Die Substanzen X und H_2SO_4 aus dem Abgas reagieren jeweils mit Stoßrate mit den "neuen" Edukt-Ionen zu den Produkt-Ionen (Prod X) und $\text{HSO}_4^- \text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern ($m/z = 195$ amu). Damit ergibt sich die approximative H_2SO_4 -Konzentration zu:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{1}{k(T)} \cdot \frac{195\text{amu}}{\text{ZR}(195\text{amu} + \sum \text{ZR}(\text{ProdX}))} \cdot \ln \left(1 + \frac{\text{ZR}(195\text{amu} + \sum \text{ZR}(\text{ProdX}))}{\text{ZR}(160)} \right) \quad (4.10)$$

Diese Approximation wurde immer dann verwendet, wenn die $\text{HSO}_4^- \text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster im Massenspektrum mindestens um den Faktor 4 häufiger waren als die $\text{NO}_3^- \text{HNO}_3$ -Cluster und der eigentliche Edukt-Ionen-Cluster praktisch verschwunden war. In diesem Fall wächst der Gesamtfehler auf bis zu $\pm 60\%$ des jeweiligen H_2SO_4 -Wertes, vor allem weil der Diskriminierungsfaktor der dominierenden Linie auf $m/z = 195$ amu mit einem großen Fehler behaftet ist (Vgl. mit: Bestimmung der Massendiskriminierung).

4.2 Ionen-Fragmentierung

Neben den zeitaufgelösten Schwefelsäuremessungen wurden auch Fragmentierungsstudien (Vgl. Kapitel 3.3) für einige der von uns detektierten Spezies durchgeführt. Wie in Kap. 4.1.1 beschrieben, ist die Nachweisreaktion für H_2SO_4 unter atmosphärischen Bedingungen sehr selektiv, aber bei Abgasmessungen erscheinen im Spektrum zahlreiche Linien (**Abb. 4.12**), die nur durch weitere wahrscheinlich organische, gasförmige Substanzen im Abgas erklärt werden können (genauer in Kap. 5.2.3). Für die Teststandsmessungen im Februar (Kap. 5.1) konnten keine quantitativen Aussagen über diese organischen Verbindungen im Abgas gemacht werden, es stellte sich heraus, dass die von MAN zur Verfügung gestellte Verdünnungsstufe mit den Abgaskomponenten vieler vorangegangener Teststandsmessungen verschmutzt war, und diese unabhängig von Motor- und Nachbehandlungsparametern bei jeder Erwärmung der Verdünnungsstufe austraten. Einige dieser Linien im Spektrum wurden so groß, dass sie fragmentiert werden konnten. Dabei werden die Ionen mit einer bestimmten Masse durch Stöße mit den Helium-Atomen in der Falle in ihre Fragmente zerlegt (im sogenannten MS^2 -Modus, Kap. 3.3). Aus den auftretenden Fragmenten lassen sich so Rückschlüsse auf das Mutter-Ion ziehen.

4.2.1 Fragmentierung der 195

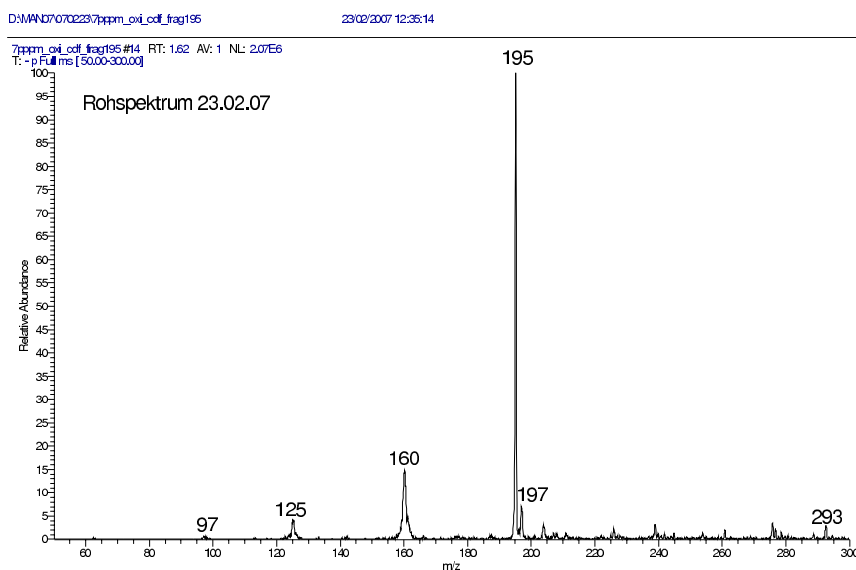


Abbildung 4.10: Rohspektrum vom 23.02.07 - Abgasmachbehandlung DOC + DPF

Zunächst wurde durch Fragmentation bestätigt, dass die Linie auf der Masse $m/z = 195$ amu auch in den Abgasmessungen dem Clusterion HSO_4^- (H_2SO_4) aus der Folgereaktion von Schwefelsäure mit HSO_4^- (HNO_3) (**Glg. 4.2**) entspricht. Deutliche Hinweise auf diese Identität gibt ein Rohspektrum z.B. der Messung vom 23.02.08 in **Abb. 4.10** (DOC + DPF, ESC 10), in dem die 195 amu Massenlinie dominiert. Neben dem Edukt (125 amu) und dem

Primärprodukt der Schwefelsäure-Nachweisreaktion (160 amu) sieht man eine Masselinie mit $m/z = 197$ amu, welche dem $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)$ -Cluster mit einem schweren Schwefelisotop (^{34}S) entspricht. Der Quotient aus 197 und 195 wurde zu 0.08 bestimmt, was dem theoretischen Wert von 0.089 sehr nahe kommt, unter der Annahme, dass im Dieselkraftstoff das natürliche Isotopenverhältnis von $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0.042/0.95$ ([Tul00]) vorliegt. Desweiteren ist in **Abb. 4.10**

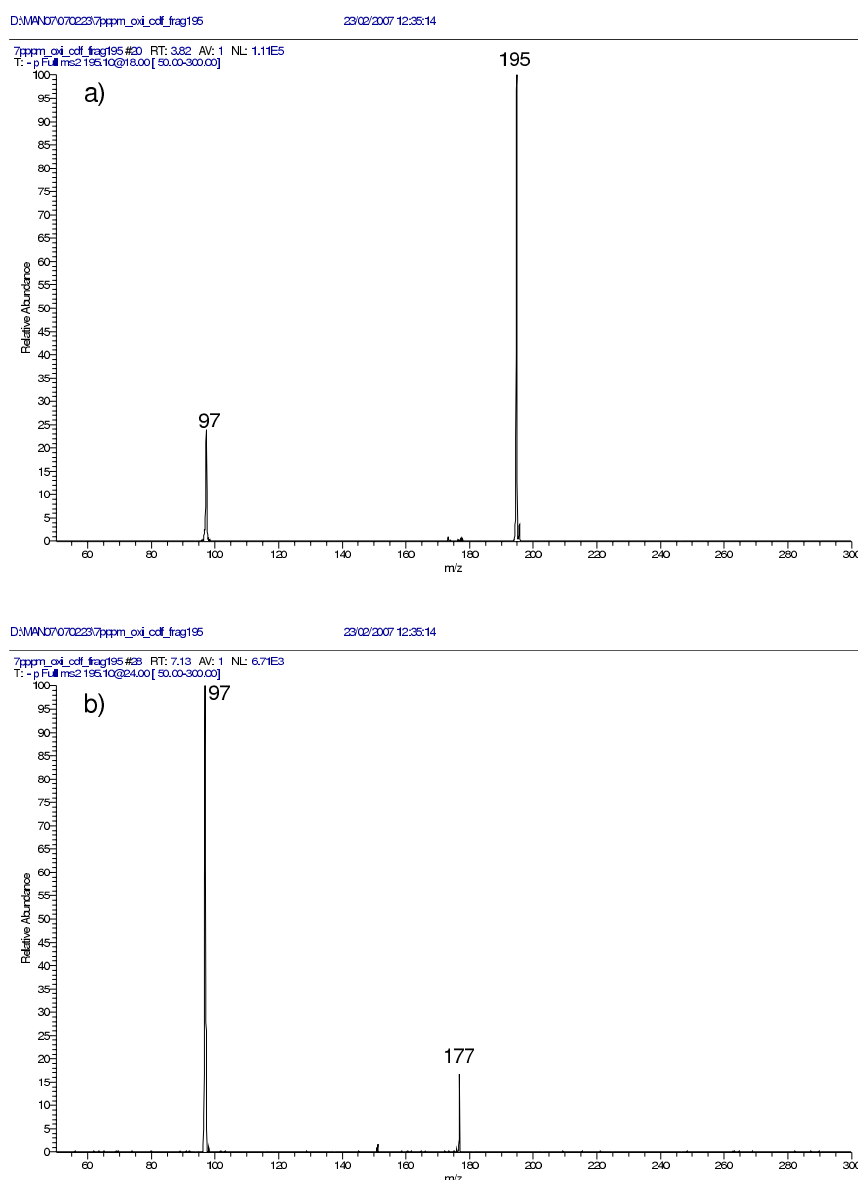


Abbildung 4.11: Fragmentspektren aus der Fragmentierung der 195 amu Linie, MS²-Modus

auch noch die Linie auf der Masse 293 amu zu sehen, die dem Cluster-Ion $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ entspricht ([Kie02]). Sowohl die 197 als auch die 293 amu Linie erscheinen im Spektrum nur bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen im Strömungsrohr.

Abbildung 4.11 Teil a) zeigt ein MS²-Spektrum der 195 amu Linie, in dem neben dem

Mutter-Ion ein Fragment mit der Masse 97 amu zu sehen ist, was dem HSO_4^- -Kernion entspricht ([Kie00]) unter Abspaltung der Masse 98 amu (H_2SO_4). In einem der folgenden Spektren (**Abb. 4.11** Teil b)) erscheint mit Erhöhung der kinetischen Energie der Helium-Atome eine weitere Fragmentlinie auf der Masse 177 amu, während die Linie auf 195 amu verschwindet. Auch diese wurde schon in früheren Messungen und Fragmentstudien unserer Gruppe im Düsenflugzeug-Abgas ([Kie00], [Fre], [Arn98]) beobachtet und entspricht wahrscheinlich dem Clusterion $\text{HSO}_4^-(\text{SO}_3)$, entstanden durch die Abspaltung eines Wassermoleküls vom Mutter-Ion. Somit decken sich die vorliegenden Fragmentierungsstudien der 195 amu Linie mit den bisher durchgeführten Experimenten und die Identität der Linie als Sekundärprodukt der Schwefelsäure-Nachweisreaktion konnte bestätigt werden. Diese Erkenntnis war von entscheidender Bedeutung für die Berechnung der H_2SO_4 -Molfraktion, vor allem in den Fällen, in denen im Abgas so viel Schwefelsäure vorhanden war, dass die 195 amu Linie dominierte (wie in **Abb. 4.10**).

4.2.2 Fragmentierung der 204

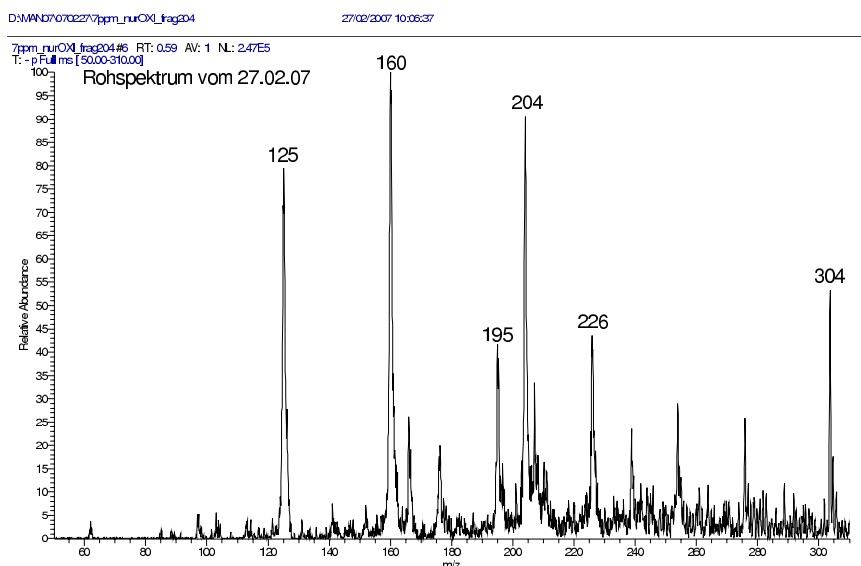


Abbildung 4.12: Rohspektrum vom 27.02.07 - Abgasnachbehandlung mit DOC

Abb. 4.12 zeigt ein Rohspektrum, das am 27.02.07 (Abgas-Nachbehandlung mit DOC) aufgenommen wurde, während der Motor unter Vollast lief. Neben dem Edukt und den Produkten der Schwefelsäure sieht man eine Linie auf der Masse $m/z = 204$ amu, die groß genug war, um sie zu fragmentieren. Dabei entstand zunächst ein Ion mit der Masse 141 amu (**Abb. 4.13** Teil a),b)), unter Abspaltung eines Moleküls mit der einer Masse von 63 amu, das wahrscheinlich einem HNO_3 -Molekül entspricht. Das ist plausibel, da das Edukt-Ion ebenfalls einen Cluster mit einem Salpetersäure-Molekül bildet. Auch die Fragmentation anderer Ionen im Spektrum ($m/z = 226$ amu, 176 amu) führte zunächst zu einer Abspaltung der Masse 63 amu (siehe Anhang). In einem zweiten Schritt wurde das Fragmention selbst fragmentiert (**Abb. 4.14** Teil c),d)), was zur Entstehung eines Ions mit der Masse 97 amu unter der Ab-

spaltung eines Moleküls mit der Masse 44 amu (möglicherweise CO_2 , CH_3CHO oder C_3H_8) führte. Analog zum Fall des Schwefelsäureclusters mit Masse 195 amu wird vermutet, dass es sich bei dem Cluster mit 97 amu um HSO_4^- handelt. Dies konnte bisher nicht bewiesen werden, da keine Laboruntersuchungen für die unbekannte Säure mit der Masse 204 amu vorliegen. Für die Interpretation auch zukünftiger Messungen wäre es sehr wichtig, wenn gezeigt werden könnte, dass im Abgas neben H_2SO_4 auch organische schwefelhaltige Säuren gebildet werden. Dazu müsste in Laborexperimenten für verschiedene Kandidaten die Nachweisreaktion und Fragmentation nachvollzogen werden (Kap. 5.2.3). Für Betrachtungen zur Schwefelkonversionsrate spielt diese Säure aber nur eine untergeordnete Rolle, da das Ion mit der Masse 204 amu in einer weiteren Messkampagne unter vergleichbaren Bedingungen aber mit einer sauberen Verdünnungsstufe weit weniger häufig war (Kap. 5.2) und der Beitrag zur Schwefelbilanz im Abgas somit vernachlässigt werden konnte.

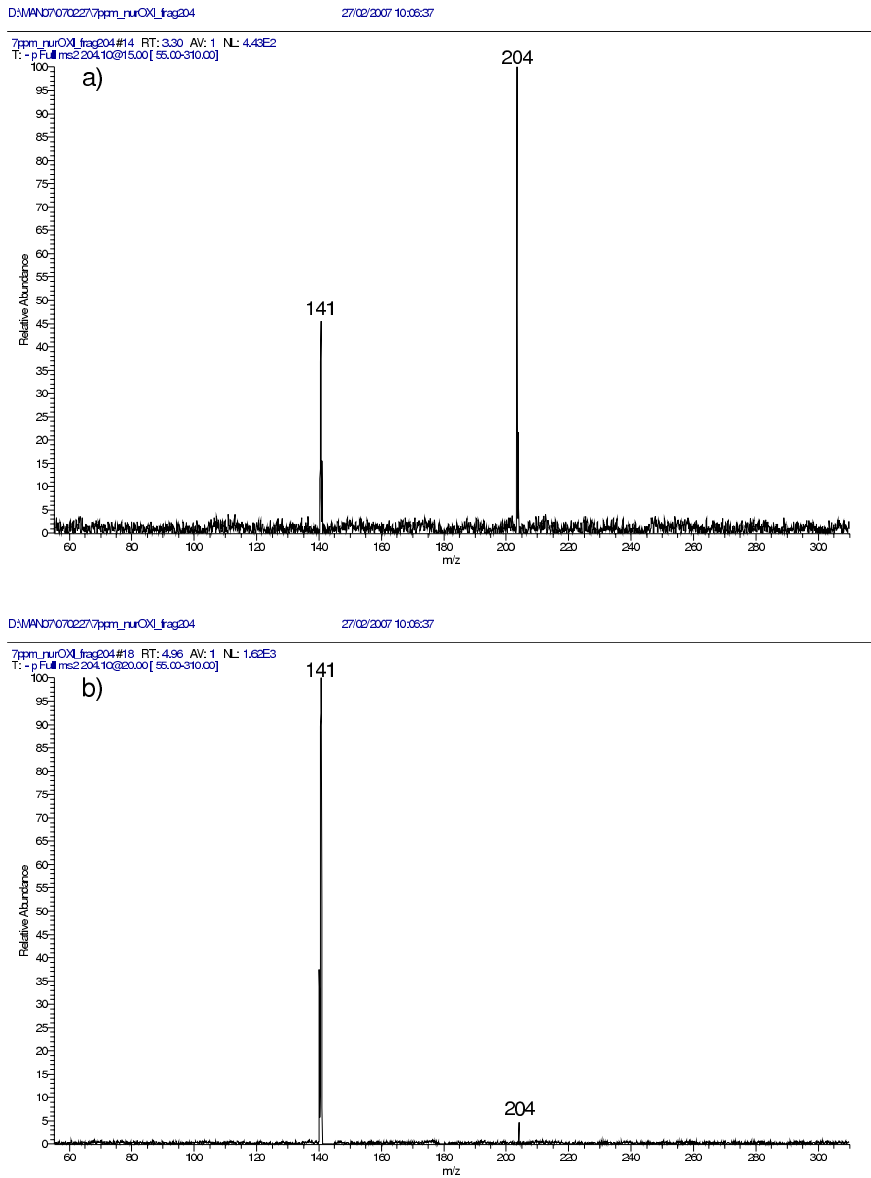


Abbildung 4.13: Fragmentspektren aus der Fragmentierung der 204 amu Linie, MS²-Modus

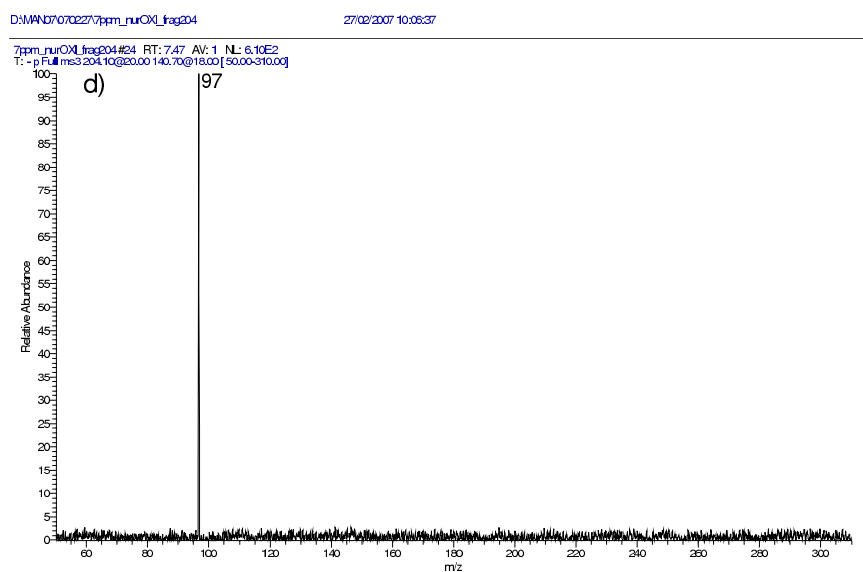
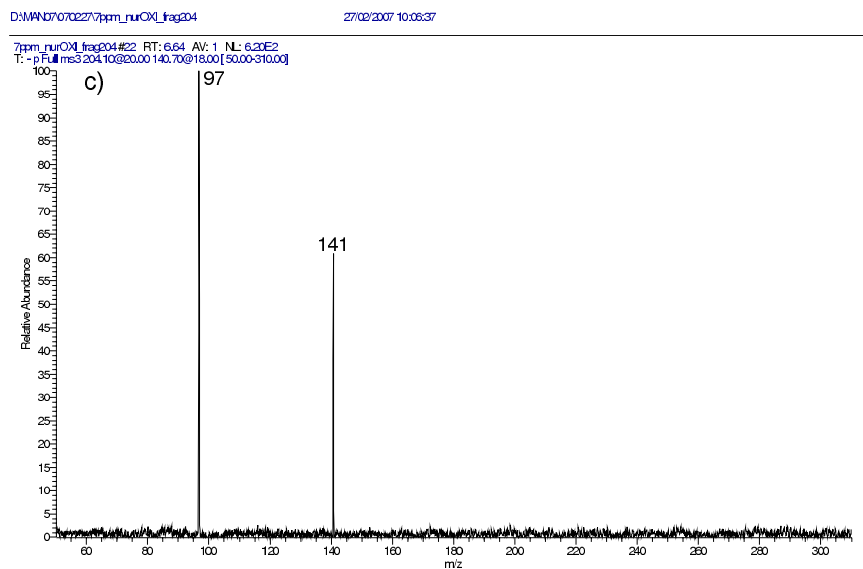


Abbildung 4.14: Fragmentspektren aus der Fragmentierung der 141 amu Linie, MS³-Modus

Kapitel 5

Abgasmessungen an LKW-Dieselmotoren

Die verbreitete Verwendung von Dieselmotoren im Straßenverkehr, vor allem durch Nutzfahrzeuge, führt - hauptsächlich über Verbrennungsprozesse - zu einem Eintrag von verschiedenen Spurengasen und Aerosolen in die Atmosphäre (Kap. 2.2). Diese Abgasaerosole setzen sich, abhängig vom Nachbehandlungssystem, vom Kraftstoff und den Motorparametern, aus Partikeln der Rußmode (40 nm - 100 nm) und eventuell der Nukleationsmode (3 nm - 30 nm) zusammen (siehe auch Kap. 2.3.4).

Die Emissionen von Kohlenmonoxid, Stickoxiden und Partikeln werden seit 1992/93 über die Euro-Normen gesetzlich geregelt (Kap. 2.3.1). Um die strikter werdenden gesetzlichen Vorgaben zu erfüllen und vor allem Stickoxid- und Rußpartikel-Emissionen zu vermindern, wurden innermotorische Maßnahmen ergriffen und zusätzlich Abgasmachbehandlungssysteme (**ATS**:= After Treatment System) entwickelt (Kap. 2.3.2 und 2.3.3). Diese bestehen im allgemeinen aus einem Partikelfilter, der die Rußteilchen zurückhält, in Kombination mit einem Oxidationskatalysator, der katalytisch NO in NO₂ umwandelt. Das NO₂ dient als Oxidationsmittel um den abgefangenen Ruß schon bei Temperaturen von 250°C (statt 600°C mit O₂ als Oxidationsmittel) zu verbrennen ([Jac02, Co089]), um zu verhindern, dass der Filter verstopft. Neben dem NO wird aber auch das Schwefeldioxid, dass bei der motorischen

ESC-Punkt	Drehzahl [U/min]	Drehmoment [Nm]	Last [%]	Leistung [kW]
11	1800	419	25	79
13	1800	990	50	158
10	1800	1677	100	316
12	1800	1258	75	237

Tabelle 5.1: Messpunkte des ESC-Messzyklus (European Stationary Cycle), die für die Teststandmessungen von Schwefelsäure während der Kampagnen im Februar und November 2007 benutzt wurden. Drehzahl, Drehmoment und Laststufen sind Vorgaben, die Leistung entspricht den tatsächlich erreichten Werten.

Verbrennung von schwefelhaltigen Kraftstoffen entsteht, aus dem Kraftstoff zu SO_3 oxidiert und kann mit dem Wasserdampf im Abgas gasförmige Schwefelsäure bilden (**Glg. 2.8**). Aufgrund ihres geringen Dampfdrucks kann H_2SO_4 nach Verlassen der Abgasleitung nukleieren (Kap. 2.3.4, 2.4.2) und zur Erhöhung der Partikelkonzentration von Nanopartikeln¹ im Abgas beitragen. Mittlerweile gibt es (länderabhängige) Obergrenzen für den Schwefelgehalt im Kraftstoff. In der EU liegt der Grenzwert seit 1995 bei 50 mg pro kg Diesel und in Deutschland seit 2009 bei 10 mg/kg, vor allem weil das entstehende SO_2 ein starkes Katalysatorgift darstellt, das Nachbehandlungssysteme schädigen kann (Kap. 2.3.3). Bisher ist schwefelfreier Kraftstoff, aufgrund des Herstellungsprozesses (Kap. 2.3.5), noch keine wirkliche Alternative zu konventionellen Kraftstoff. Die gesetzlichen Emissionsgrenzen für Aerosole beziehen sich bisher nur auf die Gesamtmasse der entstehenden Partikel (Kap. 2.3.1), zu der die Partikel der Nukleationsmode nur in geringem Maße beitragen. Somit ist es möglich, dass moderne Dieselfahrzeuge zwar kaum noch Ruß, stattdessen aber neue Nukleationspartikel emittieren, auch mit niedrigem Kraftstoff-Schwefelgehalt (z.B. [Vaa04b], Kap. 2.3.4). Das ist insofern bedenklich, als dass Aerosole mit einem kleinen Durchmesser weniger effektiv durch Nasenhaare und Bronchien aufgehalten werden und so am tiefsten in die Lunge eindringen können ([Obe05], genauer in Kap. 2.5). Um diese komplexen Zusammenhänge vollständig zu erfassen, muss u.a. die interdisziplinäre Zusammenarbeit mit der medizinischen Forschung noch ausgebaut werden.

Grundlage dafür sind neben Aerosolmessungen zeitaufgelöste, quantitative Messungen von Schwefelsäure im Abgas, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Alle Messungen fanden während zweier Kampagnen an einem Teststand der Firma MAN-Nutzfahrzeuge in Nürnberg statt. Der Prüfstand setzte sich zusammen aus dem Motor mit Steuergerät, einer Wasserwirbelbremse, auf die das Drehmoment übertragen wurde, Messinstrumenten für Drehmoment und Drehzahl, sowie der Prüfstandsregelung mit Bedienpult. Von dort konnten innerhalb der Belastungsgrenzwerte beliebige Motorlastpunkte angefahren werden. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist durch Aufzeichnung des tatsächlichen Drehmoments, der Drehzahl und Leistung besser gewährleistet als bei Messungen an einem kompletten Fahrzeug unter realen Bedingungen.

Der getestete Motor (Modell D2066 LF31) mit einem Hubraumvolumen von 10.5 l, 6 Zylindern und Commonrail-Kraftstoff-Einspritzung, sowie AGR (Kap. 2.3.2) erbringt eine Maximalleistung von 324 kW bei 1900 U/min und ein maximales Drehmoment von 2100 Nm bei 1000-1400 U/min. Im Teststand befanden sich außerdem verschiedene Abgasmessgeräte, unter anderem für CO_2 , NO_x und Aerosole, sowie die CIMS-Apparatur zum Schwefelsäurenachweis. Für die Abgasmessungen wurden vier Punkte des Europäischen Stationärzyklus (:= **ESC**, Kap. 2.3.1) genutzt, die zugehörigen Motorwerte sind in **Tab. 5.1** aufgelistet. Der Messaufbau der Schwefelsäuremessung wird in Kapitel 4.1.2 beschrieben (**Abb. 4.1**). Das Abgas wurde je nach Nachbehandlungssystem ca. 20 bis 50 cm hinter der Trommel (**Abb. 5.1**) entnommen.

¹Nanopartikel = $\text{PM}_{0.5}$:= alle Partikel mit einem geometrischen Durchmesser < 50 nm, Einteilung der Aerosole in Kap. 2.2.4



Abbildung 5.1: Bild der Abgasnachbehandlungstrommel am Teststand. Auf der linken Seite ist die Dekati-Verdünnungsstufe und das CIMS-Instrument mit Einlasssystem zu sehen.

5.1 Messungen im Februar 2007

In Februar 2007 fand die zweite Messkampagne unserer Forschungsgruppe an einem LKW-Teststand statt, Aufbau und Auswertung der H_2SO_4 -Messungen wurde gegenüber der Pilotkampagne Anfang 2006 ([Sch06]) in mehreren Punkten optimiert (siehe Kap. 4.1.). Neben den Schwefelsäuremessungen wurden im Februar 2007 auch NO - und NO_y -Messungen von Mitarbeitern des Deutschen Luft- und Raumfahrtzentrums (DLR) am Teststand durchgeführt. Das primäre Interesse galt den Veränderungen der Abgasemissionen durch einen Oxidationskatalysator (**DOC**:= Diesel Oxidation Catalyst) und einen beschichteten Diesel-Partikelfilter (**DPF**:= Diesel Particle Filter) von MAN im Vergleich zum Fall ohne Nachbehandlung (**NoA**). Andere Parameter, wie der Kraftstofftyp (konventioneller Kraftstoff mit einem Schwefelgehalt² von 7 mg/kg) und das Motoröl (1600 mg S/kg) wurden im Gegensatz zur nachfolgenden Kampagne (Kap. 5.2) nicht variiert.

Die Abgastrommel beinhaltete wahlweise nur den Oxidationkatalysator (Euro IV, 5 Module, Gesamtvolumen: 6.25 l, Platinbeladung: 40 g/ft³ [Rotb]), oder zusätzlich einen Partikelfilter, aufgebaut aus 5 Modulen aus platinbeschichtetem Sintermetall (20 g/m², Gesamtvolumen: 22 l, Prinzip: CRT (Continuous Regenerating Trap) vgl. Kap 2.3.3). Insgesamt fanden an 6 Tagen 8 Messdurchläufe statt, bei denen die jeweiligen ESC-Punkte auch in unterschiedlicher Reihenfolge gemessen wurden, um Informationen über eventuelle Einspeichereffekte

²**FSC**:= Fuel Sulfur Content

Datum	Abgasnachbehandlung	ESC-Punkte	Bemerkung
22.02.2007	DOC	10 - 11 - 13 - 10 - 12	1. bei ESC 10(1), 10(2)
23.02.2007	DOC + DPF	11 - 13 - 10 - 12	1. bei ESC. 10
26.02.2007	NoA	11 - 13 - 10	
26.02.2007	NoA	10 - 12 - 13 - 11 - 10	
27.02.2007	DOC	10 - 12 - 13 - 11	
27.02.2007	NoA	10 - 12 - 13 - 11	
28.02.2007	DOC + DPF	10 - 12 - 13 - 11	2.
01.03.2007	DOC + DPF	10 - 12 - 13 - 11	1. bei ESC 10

Tabelle 5.2: Messplan MAN Feb/März 2007 inklusive der Reihenfolge der gefahrenen ESC-Punkte. Die Messreihen mit fettgedruckten Datumsangaben werden im Text diskutiert, die anderen sind im Anhang zu finden. Bemerkungen: 1. Heizung der Verdünnungsstufe teilweise ausgefallen → Verdünnung schwankte unkontrolliert. 2. Verdünnung über 2 Stufen → Verdünnung war zu stark und konnte von MAN nicht bestimmt werden.

der Schwefelsäure im Testaufbau zu bekommen. Einen Überblick über alle Messtage gibt **Tabelle 5.2**.

5.1.1 Ergebnisse der Schwefelsäuremessungen

Im folgenden wird der Einfluss des Nachbehandlungssystem auf die gemessene H_2SO_4 -Molfraktion diskutiert, wobei jeweils 2 Messreihen, mit in unterschiedlicher Reihenfolge durchlaufenen ESC-Punkten, betrachtet wurden (siehe **Tab. 5.2**). Die hier nicht besprochenen Zeitreihen sind im Anhang zu finden.

Oxidationskatalysator - DOC

Abb. 5.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Schwefelsäure-Molfraktion im Abgas des LKW-Motors für den Fall, dass das ATS nur aus dem DOC-Modul aufgebaut war. Im realen Straßenverkehr würde der DOC natürlich nicht allein eingesetzt, sondern nur in Kombination mit einem DPF, um die Verbrennung des Rußes zu optimieren. Sowohl am 22. als auch am 27. Februar fällt die Korrelation der H_2SO_4 -Molfraktion mit der Motorlast auf. Bei 25 % Last ist die Molfraktion am kleinsten, sie steigt mit der Laststufe an und erreicht an beiden Tagen ihren Maximalwert bei Vollast. Dieser Effekt wurde vermutlich schon beobachtet ([Sch06]) und resultiert aus der Abhängigkeit der katalytischen Konversion von SO_2 zu SO_3 (welches über **Reaktion 2.8** zu H_2SO_4 weiter reagiert) von der am ATS anliegenden Temperatur (Kap. 2.2.3), diese wiederum steigt mit der Leistung des Motors (siehe **Abb. 5.2**).

Neben diesem erwarteten Zusammenhang zeigen die beiden Messreihen auch unerwartete Schwankungen der gebildeten Schwefelsäure. In Messreihe a) vom 22. Februar zeigt die H_2SO_4 -Molfraktion innerhalb der Laststufen 50 % und 75 % einen Anstieg. Unter Vollast (100 %) könnte dieser Trend durch das periodische Ausfallen der Heizung der Verdünnungs-

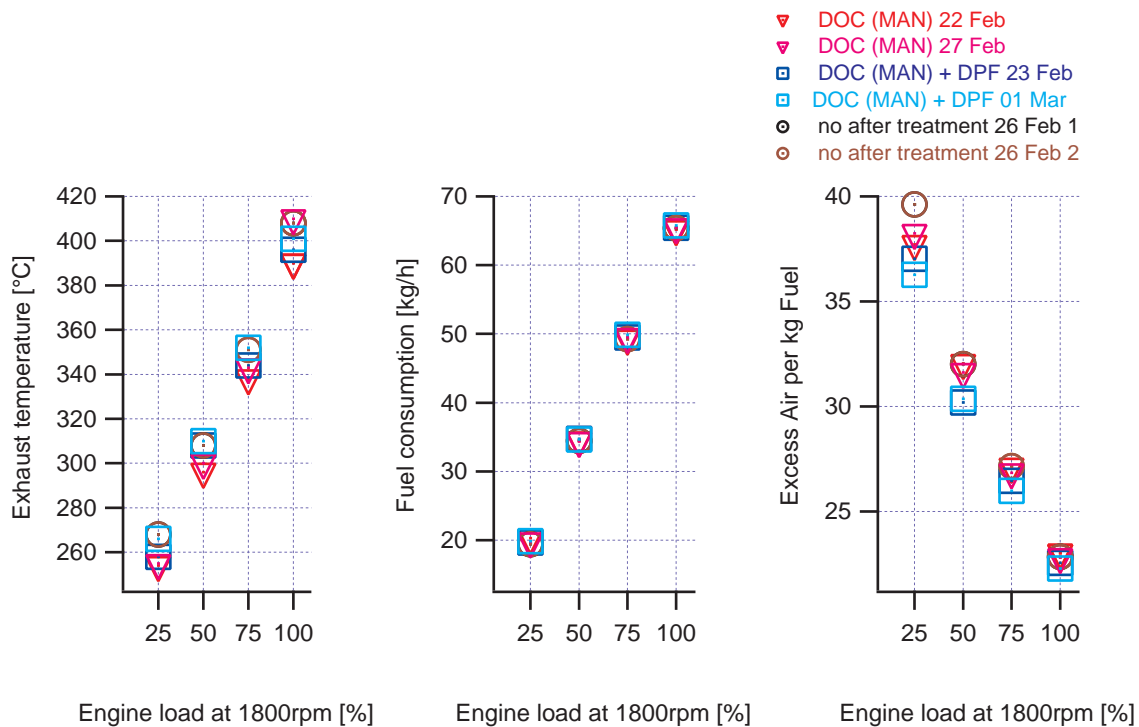


Abbildung 5.2: Variation der Abgastemperatur hinter dem Katalysatormodul (links), der verbrauchten Dieselmotorkraftstoff-Masse (mitte) und des angesaugten Luftüberschusses (rechts) mit der Motorlast (Daten vom Teststand/MAN) bei einer Drehzahl von 1800 U/min.

stufe überlagert worden sein, was zu den deutlich sichtbaren Schwankungen in der Molfraktion führte. Im Gegensatz dazu steigt die H_2SO_4 -Molfraktion in Reihe b) am 27. Februar während der zweistündigen Vollaststufe kontinuierlich an und fällt bei den folgenden ESC-Punkten von erst 75 % und dann 50 % jeweils innerhalb einer Viertel Stunde auf ein konstantes Niveau. Bei 25 % Last erfolgt dieser Vorgang sogar 2 mal nacheinander, nach der Hälfte der Laststufe fällt die H_2SO_4 -Molfraktion noch einmal, ohne dass Motorparameter geändert wurden.

Diese Schwankungen der Abgas-Schwefelsäure lassen sich nicht mit Temperaturabhängigkeit der SO_3 -Konversion am DOC erklären, die Abgastemperaturen erreichten stets kurz nach Anfahren einer Laststufe den jeweiligen Endwert und schwankten danach um nicht mehr als 2-3°C. Es ist allerdings bekannt, dass kommerzielle Katalysatorproben große Mengen an SO_x einspeichern (sorbieren) können ([Wid] Vgl. Kap. 2.2.1.), wobei die Beladung nicht nur erheblich von der SO_2 -Konzentration im Abgas, sondern auch von der Beladungszeit und Abgastemperatur, sowie von der vorrangegangenen Benutzung des Katalysators abhängt. Gleichzeitig wird SO_x auch wieder temperaturabhängig desorbiert, laut [Wid] mit einem Maximum um 400°C. Die vorliegenden Messungen konnte zeigen, dass die Gesamtheit dieser Effekte, im Folgenden als **STR** (:= Store and Release) bezeichnet, die aktuelle H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas bestimmen. Das kontinuierliche Ansteigen der H_2SO_4 -Molfraktion während einer Laststufe lässt sich so als eine Kombination aus konstanter Produktion und gleichzeitiger Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Sorption und Desorption hin zur Desorption erklären.

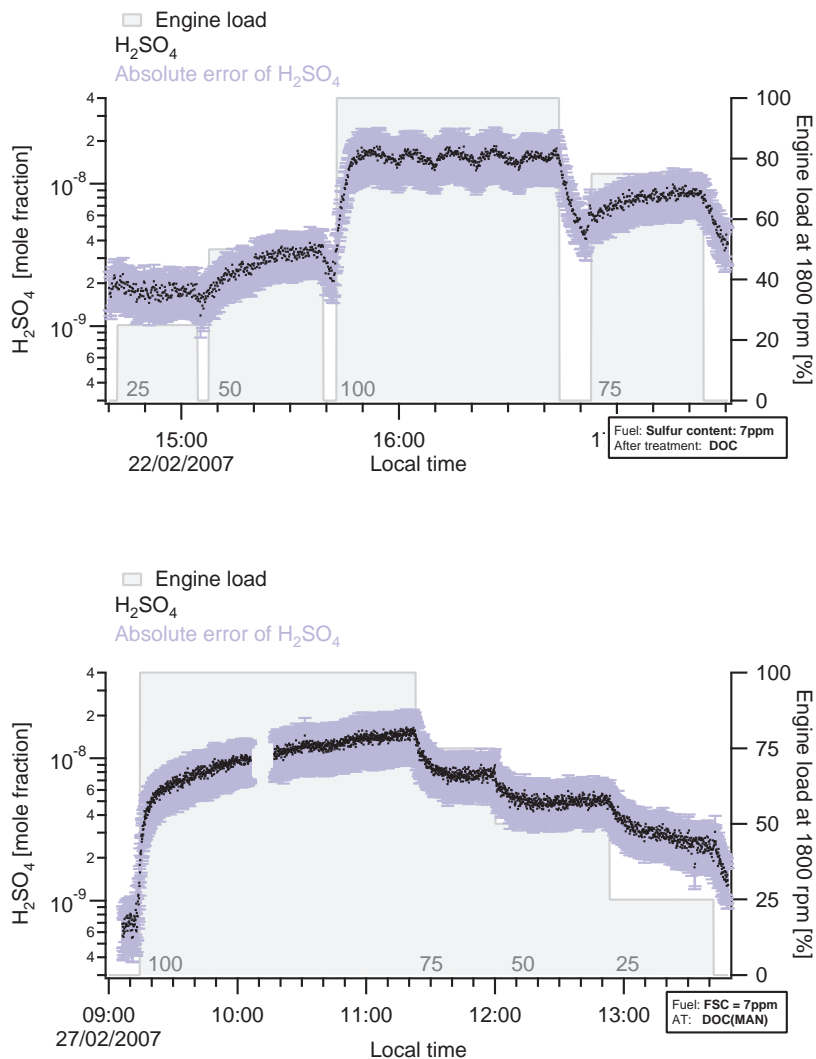


Abbildung 5.3: Zeitreihen der Schwefelsäure-Molfraktion vom 22. a) und 27. b) Februar 2007 - ATS: DOC. Die Schwankungen unter Volllast am 22.2. resultieren aus dem periodischen Ausfall der Heizung der Verdünnungsstufe.

Fallen die H_2SO_4 -Werte nach Erreichen der Laststufe, verschiebt sich dieses Gleichgewicht in Richtung Einlagerung, z.B. durch eine niedrigere Katalysatortemperatur.

Zusammenfassend konnte durch die zweimalige Vermessung der ESC-Punkte in unterschiedlicher Reihenfolge festgestellt werden, dass die aktuell gemessene H_2SO_4 -Molfraktion im mit DOC nachbehandeltem Abgas nicht nur von der temperaturabhängigen Umwandlung von SO_2 zu H_2SO_4 am Katalysator, sondern auch von STR-Effekten abhängt. Die mit dem DOC maximal erzeugbare H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas konnte nicht bestimmt werden, da die Molfraktion im Abgas, bestimmt durch Produktion, Einlagerung und Freisetzung auch nach zwei-stündigen Fahren der Volllast noch keinen konstanten Wert erreicht hatte (siehe **Abb. 5.3**,

Reihe b) 100 %, Reihe a) 75 % Last).

Keine Abgasnachbehandlung - NoA

Abbildung 5.4 zeigt Zeitreihen der H_2SO_4 -Molfraktion im nicht nachbehandelten Dieselausgas. Dafür wurde die Abgastrommel aus der Abgasleitung entfernt und in die entstehende Lücke ein Rohrstück (Leerrohr) eingefügt. Beide Zeitreihen wurden am 26. Februar nacheinander aufgezeichnet und zeigen ein unterschiedliches Verhalten. Bei der Messung c) am

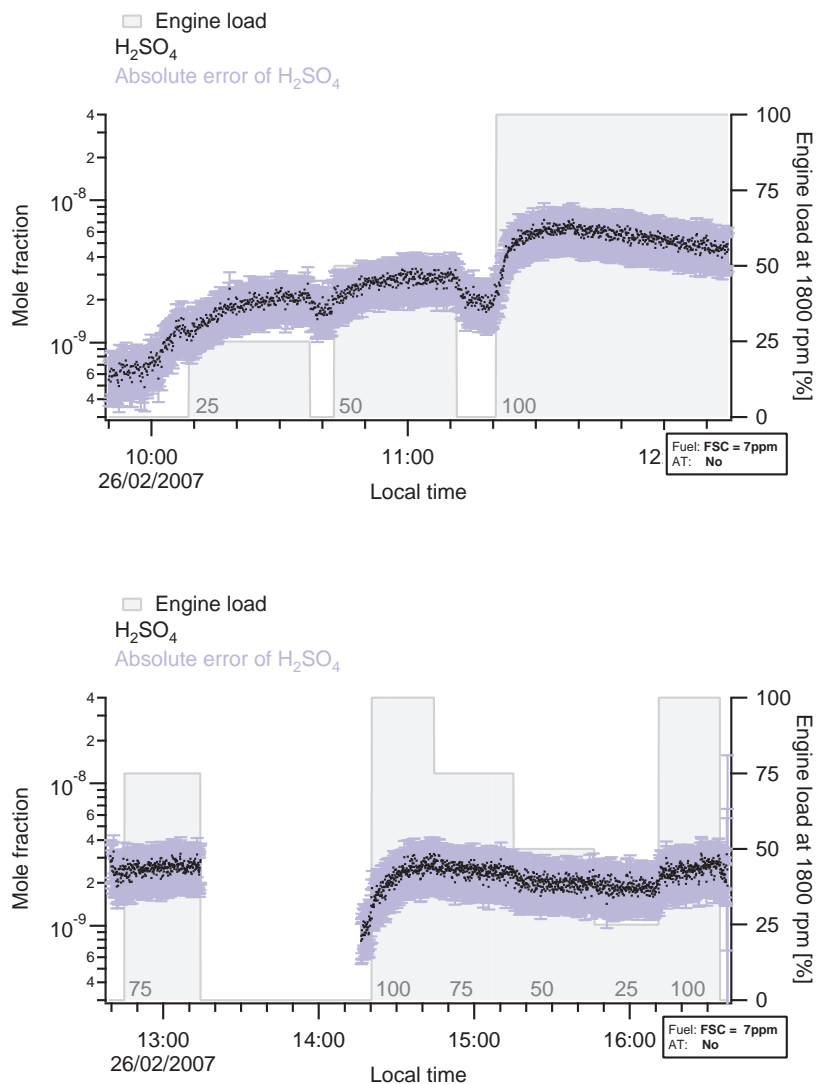


Abbildung 5.4: Zeitreihen der Schwefelsäure-Molfraktion vom 26. Februar 2007 morgens c) und nachmittags d) - ATS: NoA

Morgen, also direkt nach dem ersten Umbau auf NoA, sieht man zunächst (wie im Fall mit DOC) eine positive Korrelation von Schwefelsäure und Motorlast, sowie bei 25 % und 50 %

Last einen Anstieg der H_2SO_4 -Molfraktion innerhalb der Laststufen. Unter Vollast setzt sich dieser Trend zunächst fort, allerdings erreicht die gemessene H_2SO_4 -Molfraktion nach einigen Minuten ein Maximum und sinkt danach stetig bis zum Ende der Messung. Am Nachmittag in Messreihe d) sieht man dagegen keinen deutlichen Einfluss der Laststufe auf die Schwefelsäure im Abgas, die Molfraktion bleibt über die gesamte Messung hinweg nahezu konstant. Dies wurde mit einer weiteren Messung ohne Nachbehandlung bestätigt (**Abb. A.1**), obwohl auch hier erst direkt vor der Messung der Umbau der Abgasleitung erfolgte. Die Abweichung der Messreihe c) lässt sich somit nur mit der unbekanntem Vorgeschichte des Leerrohrs erklären. Beim erstmaligen Fahren des Motors mit dem neu eingebauten Rohr wurde Schwefelsäure (oder SO_3 -Verbindungen, die zu Schwefelsäure weiter reagierten) temperaturabhängig von den Rohrwänden desorbiert, solange bis das Reservoir auf 100 % Last allmählich erschöpft war. Messung c) ist also nicht aussagekräftig im Bezug auf Schwefelsäurebildung ohne Abgasnachbehandlung, zeigt aber gut den Einfluss der Vorgeschichte des gesamten Abgassystems eines Fahrzeugs auf die aktuelle H_2SO_4 -Molfraktion.

Die ansonsten relativ konstanten H_2SO_4 -Molfraktionen könnten gänzlich aus der OH-induzierten Gas-Phasen-Oxidation von SO_2 zu SO_3 (Vgl. Kap. 2.3.3, **Glg. 2.5 - 2.8**) entstanden sein und somit eine untere Grenze für die Schwefelsäurebildung im Abgas mit dem verwendeten Kraftstoff darstellen. Es ist aber nicht auszuschließen, dass zumindest ein Teil der gemessenen H_2SO_4 -Molfraktion aus einem großen Reservoir von vielleicht auch chemisch gebundenen Schwefelverbindungen aus der (durch viele Testmessungen mit Abgas gespülten) Leerrohrwand stammt. Dieser Fragestellung wurde in einer weiteren Kampagne mit dem Einsatz von beheizbaren, abgasgespülten Edelstahlrohren (Sammler) nachgegangen, die Ergebnisse werden in Kapitel 5.2.1 im Abschnitt: "Sammlermessungen" diskutiert. Auf jeden Fall konnte ausgeschlossen werden, dass die gemessene Schwefelsäuresignatur durch nichtoxidiertes SO_2 aus dem Abgas erst im Strömungsrohr-Reaktor erzeugt wurde. Entsprechende Laboruntersuchungen (Kap. 4.1.3) ergaben Molfraktionen von unter $2 \cdot 10^{-11}$, also um Größenordnungen kleinere Werte.

Oxidationskatalysator in Kombination mit beschichtetem Diesel-Partikelfilter - DOC + DPF

In **Abb. 5.5** sind die Zeitreihen der H_2SO_4 -Molfraktion zu sehen für den Fall, dass die Abgasnachbehandlung mit dem Oxidationskatalysator in Kombination mit einem ebenfalls katalytisch beschichteten Diesel-Partikelfilter erfolgte. Dafür wurde in die Abgastrommel mit DOC das DPF-Modul zusätzlich eingefügt. Diese Kombination entspricht ungefähr den Systemen, die in kommerziellen Nutzfahrzeugen zur Anwendung kommen. Die in Teil f) von **Abb. 5.5** durch blaue Punkte gekennzeichnete H_2SO_4 -Molfraktion resultiert aus einer alternativen Berechnung unter der Annahme, dass Folgereaktionen aller Produkt-Ionen mit Schwefelsäure bei hohen Konzentrationen im Strömungsrohr nicht auszuschließen sind (siehe Kap. 4.1.3). Diese Approximation führt zu niedrigeren Werten, die allerdings deutlich innerhalb der Fehlergrenzen der standardmäßig berechneten H_2SO_4 -Molfraktion liegen.

Beide Zeitreihen in **Abb. 5.5** zeigen die erwartete positive Korrelation zwischen gemessener H_2SO_4 -Molfraktion und Laststufe, die aus der Temperaturabhängigkeit der katalytischen SO_2 -Umwandlung resultiert. Es sind aber auch deutliche Unterschiede zu erkennen. In Messreihe e) ist die H_2SO_4 -Molfraktion bei kleinen Laststufen (25 % und 50 %) im Vergleich zur danach angelegten Vollaststufe viel kleiner als in Messreihe f), in der die 100 % Laststufe

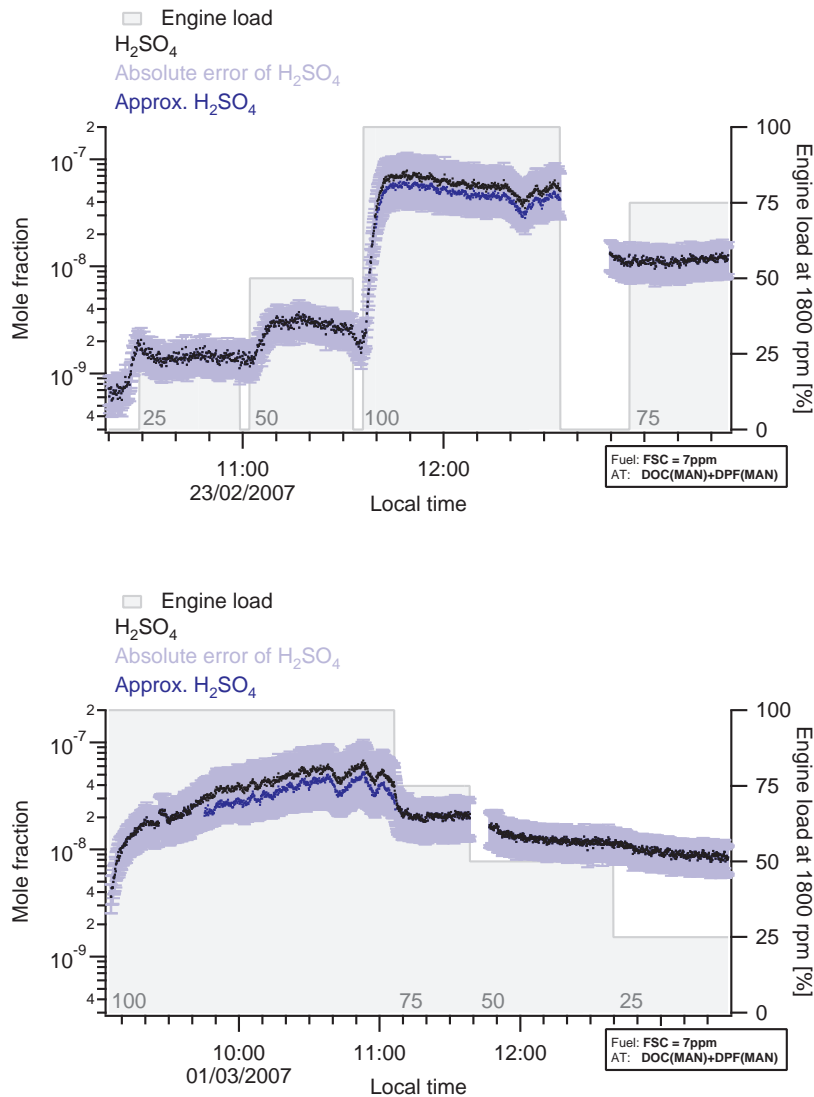


Abbildung 5.5: Zeitreihen der Schwefelsäure-Molfraktion vom e) 23. Februar und f) 01. März 2007 - ATS: DOC + DPF. Die blauen Linien entsprechen einer approximativen H_2SO_4 -Berechnung für hohe H_2SO_4 -Konzentrationen im SR (Kap. 4.1.3)

am Anfang gefahren wurde. Diese “hysteresartige“ Abhängigkeit der gemessenen H_2SO_4 -Molfraktion bei kleinen Laststufen von den Vorlaufbedingungen zeigt sich ansatzweise schon für den DOC (**Abb. 5.3**), der Effekt ist aber im Falle der kombinierten Abgasnachbehandlung (DOC + DPF) noch ausgeprägter. Das ist plausibel, da der geschlossene Partikelfilter über eine wesentlich größere Oberfläche verfügt, an der Sorptionsprozesse stattfinden können als der DOC allein. Es ist also zu erwarten, dass die Kombination aus DOC und DPF noch träger und komplexer auf die Änderungen der Motorparameter reagiert und man kann nicht sicher davon ausgehen, dass ein über 20 Minuten konstanter H_2SO_4 -Wert ein erreichtes Gleichge-

wicht von Produktion und STR-Effekten bedeutet, auch wenn es während der Vollaststufe in Reihe e) und in Reihe a) (**Abb. 5.3**) den Anschein hat. Aus Zeitmangel wurde deshalb auch in diesen Messreihen die maximal mögliche GSA-Molfraktion auf höchster Laststufe wahrscheinlich nicht abgewartet, was in **Abb. 5.5** Messreihe f) wieder durch Schwankungen der Verdünnung des Abgasstromes überlagert wurde, aber dennoch gut zu erkennen ist. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die aktuelle H_2SO_4 -Molfraktion im Fall der Abgasmachbehandlung mit DOC und DPF nicht nur von der aktuellen SO_3 -Konversionsrate am Katalysator, sondern noch stärker als mit DOC allein, von STR-Effekten abhängt.

Vergleich der ATS

Für den Vergleich der ATS sind in **Abbildung 5.6** die H_2SO_4 -Molfraktionen aller bisher betrachteten Messreihen als Funktion der Motorlast aufgetragen. Die einzelnen Punkte entsprechen H_2SO_4 -Werten gemittelt über ca. 20 Spektren (4 Minuten) am Ende der jeweiligen Laststufe. Im Falle von schwankenden Werten aufgrund von Problemen mit der Verdünnungsstufe wurden nur die Maximalwerte verwendet.

Die höchsten H_2SO_4 -Molfraktionen werden mit der Kombination aus DOC und DPF erzeugt.

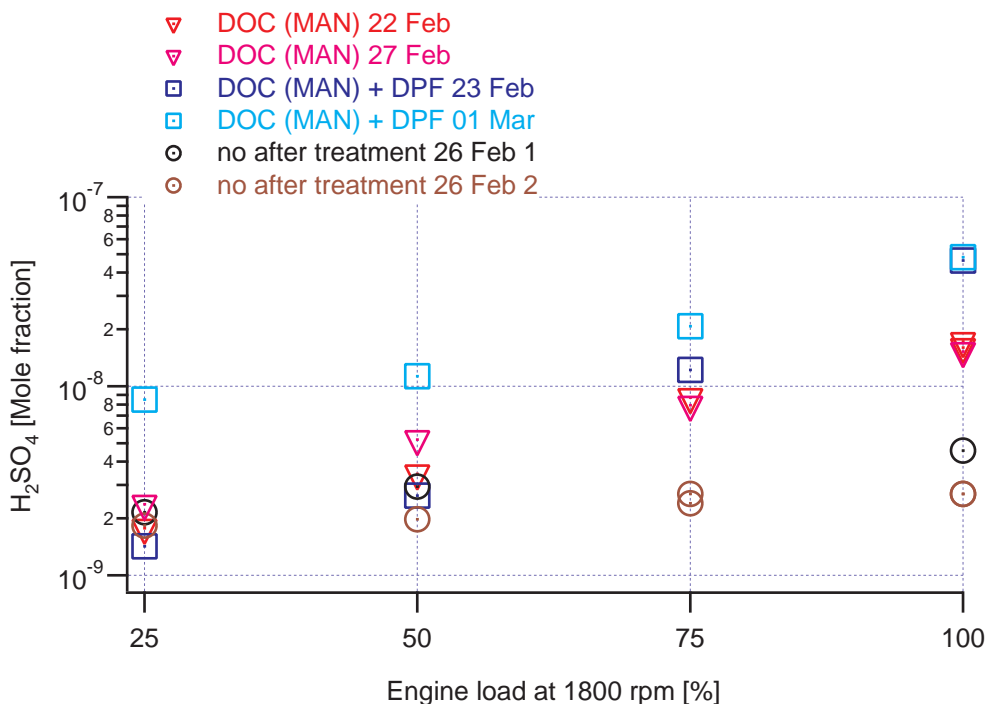


Abbildung 5.6: Schwefelsäure-Molfraktion im Abgas als Funktion der Motorlast

Der Maximalwert bei 100 % Last liegt für die Messung vom 01.03.07 (hellblaue Symbole) bei 48.1 nmol/mol und stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit (H_2SO_4 -Fehler der Vollastpunkte in **Tab. 5.3**) mit dem 23.02.07 (dunkelblaue Symbole) überein. Deutliche Unterschiede sieht man allerdings auf den niedrigeren Laststufen, vor allem bei 25 % und 50 % Last sind die H_2SO_4 -Molfraktionen vom 23.02.07 wesentlich kleiner als die vom 01.03.07. Dieser “hystere-

seartige“ Effekt resultiert, wie zuvor beschrieben, aus der unterschiedlichen Vorbeladung des Abgasnachbehandlungssystems durch die unterschiedliche Reihenfolge der gefahrenen Lastpunkte an beiden Messtagen (Vgl. mit **Abb. 5.3**).

Die maximale H_2SO_4 -Molfraktion, die unter Volllast nur mit einem DOC erzeugt wird, liegt bei 17.2 nmol/mol und stimmt ebenfalls in beiden Messungen (22.02.07 = magenta, 27.02.07 = rot) im Rahmen der Messfehler überein. Damit wurde mit dem DOC nur eine um den Faktor drei kleinere H_2SO_4 -Molfraktion erzeugt, als mit der Kombination aus DOC und DPF. Desweiteren fällt auf, dass die Unterschiede der H_2SO_4 -Werte der jeweiligen niedrigeren Laststufen, wesentlich geringer sind als mit DOC und DPF. Der Einfluss der Vorbeladung auf die aktuelle H_2SO_4 -Molfraktion ist also kleiner.

Die niedrigsten H_2SO_4 -Werte ergeben sich aus den Messungen ohne Nachbehandlung. Betrachtet man die Punkte vom 26.02.07 (schwarz), sieht man nur eine geringe Abhängigkeit von der Motorlast und die H_2SO_4 -Molfraktionen liegt bei $2\text{-}3 \text{ nmol/mol}$.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch kombinierte Abgasnachbehandlung mit DOC und DPF die H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas um einen Faktor von ca. 20 im Vergleich zu Messungen ohne Abgasnachbehandlung erhöht wird, wobei sowohl die aktuelle Motorlast und Temperatur, als auch die Vorbeladung des Nachbehandlungssystems (STR-Effekte) Einfluss auf die aktuelle Schwefelsäure-Molfraktion im Abgas haben. Die katalytisch maximal erzeugbare H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas wird weder mit dem DOC noch mit der Kombination aus DOC + DPF erreicht.

5.1.2 Effizienz der Schwefelsäurekonversion

Beim Verbrennungsprozess im Dieselmotor wird der Kraftstoffschwefel zunächst in SO_2 umgewandelt (Kap.2.1.1). Anschließend wird ein Teil des Schwefeldioxides (Oxidationszahl +IV) abhängig von der Abgasnachbehandlung zu SO_3 aufoxidiert und reagiert in der Gegenwart von Wasserdampf weiter zu Schwefelsäure (Oxidationszahl +VI). Das Verhältnis der Verbindungen mit Oxidationszahl VI zum Gesamtschwefel, also der Anteil des Kraftstoffschwefels der in Schwefel VI umgewandelt wird, heißt Konversionsrate (bzw. -effizienz) F. Analog bezeichnet $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ den Anteil des Kraftstoffschwefels, der in Schwefelsäure umgewandelt wird:

$$F_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{S_T} \quad (5.1)$$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ ist die mit der CIMS-Apparatur gemessene Molfraktion der Schwefelsäure im Abgas und S_T die Molfraktion des theoretisch im Abgas erwarteten Gesamtschwefels. Der Gesamtfehler von $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ wird dominiert durch den Fehler der H_2SO_4 -Molfraktion (Kap. 4.1.3) und variiert daher zwischen 30 % und 40 % des Zahlenwertes (für große H_2SO_4 -Molfraktionen ergeben sich $\Delta F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ -Werte bis zu 60 %, siehe **Tab.5.3**). S_T wurde über den (von MAN gemessenen) Luft- und Kraftstoffverbrauch des Motors bestimmt, der vor allem mit der Motorlast variiert aber kaum abhängig vom verwendeten Nachbehandlungssystem ist (siehe **Abb. 5.2**):

$$S_T = f_S \cdot \frac{\Phi_{\text{Diesel}}}{\Phi_{\text{Diesel}} + \Phi_{\text{Luft}}} \cdot \frac{M_A}{M_S} \quad (5.2)$$

f_S ist der massenbezogene Schwefelanteil des Dieselkraftstoffes, für die Messungen im Februar wurde er mit $f_S = 7 \text{ mg/kg}$ angegeben. Φ_{Diesel} entspricht dem Kraftstofffluss, Φ_{Luft} dem Fluss der angesaugten Luft, M_A ist die mittlere molare Masse des Abgases und M_S die molare Masse

von Schwefel. M_A wird bestimmt durch den Kohlenstoffanteil f_C und den Schwefelanteil im Kraftstoff sowie über die Molmassen von Kohlenstoff M_C , Wasserstoff M_H , Schwefel M_S und Luft M_{Luft} .

$$M_A = M_{Luft} \cdot \frac{\Phi_{Luft}}{\Phi_A} + (f_C M_C + (1 - f_C - f_S) M_H + f_S M_S) \cdot \frac{\Phi_{Diesel}}{\Phi_{Abgas}} \quad (5.3)$$

Mit $f_C = 0.9$ und $M_{Luft} = 28.87$ g/mol beträgt M_A im Mittel 28.5 g/mol, unterscheidet sich also kaum von der molaren Masse sauberer Luft.

Parallel zu den direkten Schwefelsäuremessungen wurde über Filterproben der Gesamtsulfatgehalt des Abgases bestimmt. Die Entnahme des Abgases für die Filtermessungen erfolgte auf gleicher Höhe wie die Gasentnahme für die CIMS-Messung, eine Filtermessung dauerte 15 Minuten und wurde manuell jeweils gegen Ende des jeweiligen ESC-Punktes gestartet. Die Filterproben wurden anschließend in einem externen Labor ionenchromatographisch analysiert und so für jede Laststufe einer Messung ein mittlerer Sulfatwert ermittelt. Die Genauigkeit des Verfahrens wurde von MAN mit $\pm 10\%$ angegeben. Daraus lässt sich analog zur Schwefelsäuremessung ein F_{Sulfat} , also der Anteil des Kraftstoffschwefels, der in Sulfat umgewandelt wird, ermitteln:

$$F_{Sulfat} = \frac{[Sulfat]}{S_T} \quad (5.4)$$

Abhängigkeit der Konversionrate vom ATS

Im Folgenden wird zunächst der Einfluss des Nachbehandlungssystems auf die Konversionseffizienz bezüglich der Bildung von H_2SO_4 diskutiert. Da die theoretische maximale Molfraktion des Gesamtschwefels S_T nur mit dem laststufenabhängigen Luftüberschuss (siehe **Abb. 5.2**) maximal um den Faktor 2 variiert, hängt die Konversionseffizienz hauptsächlich von der gemessenen H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas ab. In **Abb. 5.7** sind die Konversionsraten $F_{H_2SO_4}$ aller bisher betrachteten Messungen in Abhängigkeit der Laststufe dargestellt. $F_{H_2SO_4}$ wurde mit den in **Abb. 5.6** gezeigten H_2SO_4 -Mittelwerten und den von MAN pro ESC-Punkt bestimmten Luft- und Kraftstoffdaten (**Abb. 5.2**) berechnet. Die Maximalwerte und deren Fehler sind in **Tabelle 5.3** zu finden.

Die maximale Konversionrate $F_{H_2SO_4}$ wurde mit DOC und DPF am 01.03.07 bei Vollast erzielt (hellblaue Symbole) und liegt bei 18%. Es wurde also etwas weniger als ein Drittel des Kraftstoffschwefels in H_2SO_4 umgewandelt. Dieser Wert liegt unter den maximalen SO_2 Umsatzraten von 30% bis 40% (bei 400°C.), die durch SO_2 -Messungen direkt an kommerziellen Platin-Katalysatorproben ermittelt wurden ([Wid]). Es gilt allerdings zu beachten, dass die ermittelten $F_{H_2SO_4}$ -Werte nicht unbedingt der aktuellen Umsatzrate von SO_2 entsprechen, sondern aus einer Kombination von Produktion, Einlagerung und erneuter Freisetzung (STR-Effekte) von H_2SO_4 resultieren. Da die maximale H_2SO_4 -Molfraktion nicht abgewartet wurde, konnte für die Nachbehandlung mit DOC und DPF auch keine maximal mögliche Konversionseffizienz bestimmt werden. Das gilt auch für den wesentlich kleineren maximalen $F_{H_2SO_4}$ -Wert von weniger als 7% unter Vollast für den Fall der Abgas-Nachbehandlung nur mit DOC (rote und magentafarbene Symbole). Für beide Nachbehandlungssysteme ist die Laststufenabhängigkeit der Konversionsrate deutlich ausgeprägt und auch der Einfluss der Vorbelastung auf die $F_{H_2SO_4}$ -Werte der niedrigeren Laststufen vor allem für den Fall DOC+DPF gut zu erkennen. Im Fall ohne Abgasnachbehandlung hängt die Konversionsrate nicht von

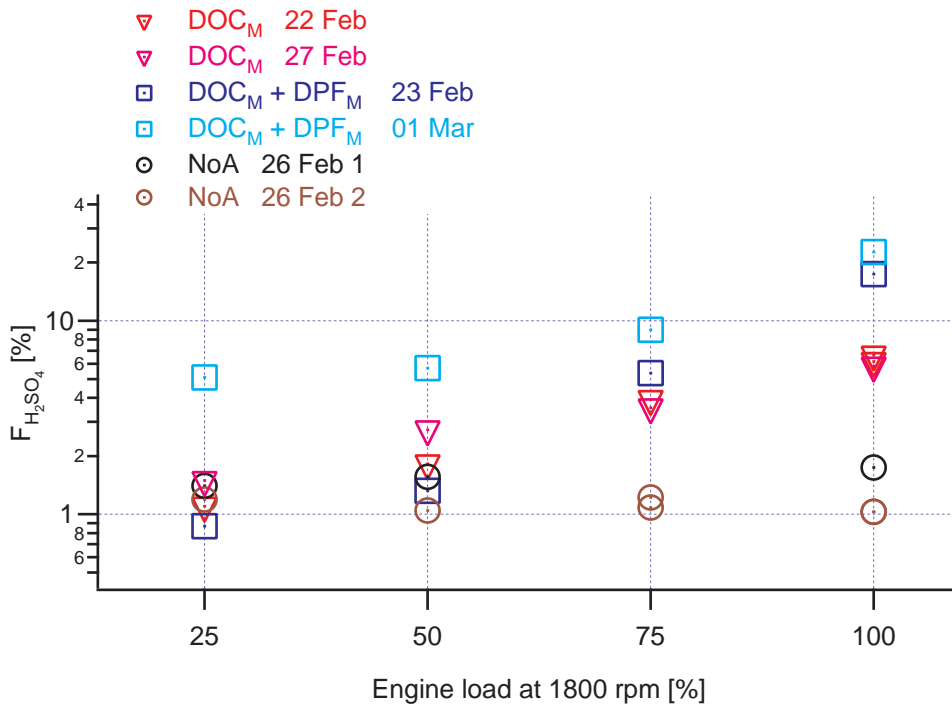


Abbildung 5.7: Konversionsrate $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ im Abgas als Funktion der Motorlast

der Motorlast ab und liegt ca. 1 %.

Es konnte also gezeigt werden, dass sich die Konversionsrate für Schwefelsäure mit Abgasnachbehandlung von 1 % auf knapp 20% erhöhen lässt, wobei die Kombination aus DOC und DPF, im Gegensatz zur Novemberkampagne (Kap. 5.2.1), wesentlich effektiver zu sein scheint. Es ist mit den bisher betrachteten Messungen allerdings nicht abschließend geklärt, ob dieser Unterschied aus unterschiedlicher Oxidationskraft oder nur aus STR-Effekten resultiert und wie weit die Konversionsraten noch hätten ansteigen können.

Vergleich von $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ und F_{Sulfat}

Für den Vergleich von $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ und F_{Sulfat} konnten natürlich nur die Tage herangezogen werden, an denen Filterproben genommen wurden. Unter der Annahme, dass das gesamte zu SO_3 aufoxidierte SO_2 im Abgas als Schwefelsäure vorliegt, müssten die Konversionsraten identisch sein. Im Unterschied zur zeitaufgelösten Schwefelsäuremessung dauerte die Erstellung einer Filterprobe 15 Minuten, Veränderungen während einer Laststufe konnten somit nicht festgestellt werden.

In **Abbildung 5.8** sind die $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ -Werte als offene Symbole und die korrespondierenden F_{Sulfat} -Werte als volle Symbole dargestellt. Die beste Übereinstimmung zwischen den Konversionsraten gibt es für den Fall der Nachbehandlung mit DOC und DPF (blaue Symbole), F_{Sulfat} beträgt 34 % auf höchster Laststufe und damit um den Faktor 2 mehr als $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (18 %), für die anderen ESC-Punkte ist $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ fast identisch mit F_{Sulfat} .

Beim Vergleich der DOC-Werte (rote Symbole) zeigen zwar auch die Filterproben eine Ab-

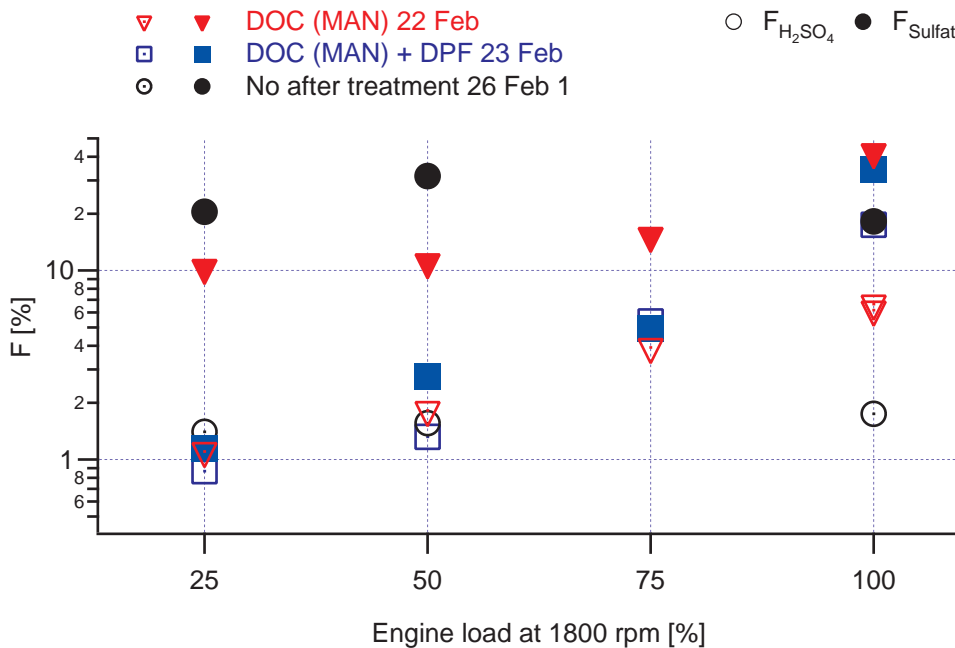


Abbildung 5.8: Konversionsrate F_{Sulfat} im Abgas als Funktion der Motorlast

hängigkeit von der Motorlast, aber die F-Werte der Sulfatmessung sind um Größenordnungen größer als die aus der Schwefelsäure-Messung resultierenden Werte. Auf Volllast ist F_{Sulfat} mit fast 42 % rund 6 mal so groß wie $F_{H_2SO_4}$ mit 7 %. Damit ist nach den Filterproben die Konversionsrate für die Nachbehandlung nur mit DOC sogar größer als für die Kombination, ein deutlicher Widerspruch zu den CIMS-Messungen.

Ohne Nachbehandlung (schwarze Symbole) zeigen auch die F_{Sulfat} -Werte keine deutliche Korrelation mit der Motorlast, sind aber um den Faktor 15 bis 30 größer als die entsprechenden $F_{H_2SO_4}$ -Werte und damit auch größer als die F_{Sulfat} -Werte mit DOC oder DOC+DPF (außer bei Volllast), was nicht realistisch sein kann. Es ist anzunehmen, dass die Gründe für die großen Unterschiede zwischen den Sulfat- und den Schwefelsäurewerten vor allem in Memory-Effekten im Messaufbau der Filtermessungen zu suchen sind. Leider wurden die Filterproben nur an den ersten Messtagen genommen und auch nur ein mal pro Nachbehandlungssystem, während die Schwefelsäurewerte durch zweimalige Messungen verifiziert sind. So könnten die hohen Konversionsraten mit DOC am ersten Messtag aus der (unbekannten) Vorbelastung der Zuleitung vom Abgas zu den Filtern resultieren. Auch die Leerrohr- F_{Sulfat} -Daten sind wahrscheinlich durch Freisetzung alter Sulfate entstanden. Dafür spricht, dass die beiden Konversionsraten $F_{H_2SO_4}$ und F_{Sulfat} den gleichen relativen Verlauf haben und der tiefste Wert erst auf höchster, zuletzt gefahrener Laststufe erreicht wird. Mit Blick auf die H_2SO_4 -Zeitreihe dieses Tages (**Abb. 5.4**) wird deutlich, dass auch die $F_{H_2SO_4}$ -Werte dieses Tages vor allem aus der Vorbelastung resultieren (Vgl. mit 6.1.1), dies scheint für die Sulfatmessungen in weit stärkerem Maße zu gelten.

Insgesamt konnte festgestellt werden, dass die Sulfatfiltermessung kein Ersatz für zeitaufgelöste Messungen von Schwefelsäure sein kann, gerade wenn man zwischen Einlagerungs- und Freisetzungsprozessen (STR-Effekte) und der Produktion von SO_3 im Beladungsgleichgewicht am Katalysator unterscheiden möchte. Mit unseren Messungen konnte gezeigt werden, dass dieses Gleichgewicht zwischen STR-Effekten und Produktion von Schwefelsäure auch nach Stunden auf einem ESC-Punkt nicht erreicht wird. Die gemessene Steigerung der SO_2 -Konversionsrate um einen Faktor von knapp 20 (mindestens 6 wegen des großen absoluten Fehlers, siehe **Tab. 5.3**) durch Abgasnachbehandlung entspricht noch nicht dem möglichen Maximalwert der mit den betrachteten ATS erreicht werden kann.

Die Ergebnisse der bisher diskutierten Messreihen sind in **Tab. 5.3** zusammengefasst.

ATS	Datum	Max. H_2SO_4 -Molfraktion [nmol/mol]	Max. $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]	Max. F_{Sulfat} [%] ($\pm 10\%$)
NoA	26.02.07	4.6 ± 1.4	1.7 ± 0.5	18.2
NoA	26.02.07	2.7 ± 0.8	1.0 ± 0.3	
DOC	22.02.07	17.2 ± 5.5	6.6 ± 2.1	41.9
DOC	27.02.07	15.3 ± 5.1	5.8 ± 2.0	
DOC + DPF	23.02.07	46.2 ± 20.9	17.5 ± 7.9	34.2
DOC + DPF	01.03.07	48.1 ± 26.4	18.0 ± 9.8	

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der Messergebnisse der MAN-Kampagne im Februar 2007. Die Maximalwerte der Molfraktion und Konversionsraten wurden jeweils für Vollast ermittelt und entsprechen den jeweiligen Punkten in **Abb. 5.6**, **Abb. 5.7** und **Abb. 5.8**.

5.2 Messungen im November 2007

Im November 2007 wurde eine weitere Messkampagne am LKW-Teststand von MAN-Nürnberg durchgeführt. Neben den Schwefelsäuremessungen wurden Formaldehyd (DLR) und verschiedene Aerosolparameter von finnischen Wissenschaftlern der TUT (Tampere University of Technology, Institut der Physik) gemessen (Kap. 5.2.4). Aufbauend auf der Februarkampagne wurden diesmal wesentlich mehr Teststandsparameter variiert.

Neben dem konventionellen schwefelarmen Kraftstoff (FSC: 6 mg/kg) wurde auch schwefelreicherer Kraftstoff (FSC: 36 mg/kg) sowie schwefelfreier Kraftstoff (NExBTL) benutzt. Letzterer wird aus pflanzlichen oder tierischen Fettsäuren hydriert und zeichnet sich neben einem Schwefelgehalt von weniger als 1 mg/kg durch seinen niedrigen Aromatengehalt und seine hohe Cetanzahl aus (Vgl. mit Kap. 2.3.5). Die Spezifikationen der verwendeten Dieselmotorkraftstoffe sind in **Tab. 2.2** aufgelistet. Zusätzlich wurden zwei verschiedene Motoröle benutzt, die sich in Schwefel- und Additivgehalt unterscheiden, das Standardöl von MAN (Shell Rimula Signia: S = 0,16 %, P = 0,05 %, Ca = 0,24 %, Zn = 0,05 %, Asche = 0,87 %) und eines von der Firma Neste (Neste Oil: S = 0,23 %, P = 0,07 %, Ca = 0,245 %, Zn = 0,078 %, Asche = 1,0 %). Ein wichtiges Ziel der Novemberkampagne war der Vergleich der bereits untersuchten

Nachbehandlungssysteme von MAN (\mathbf{DOC}_M , $\mathbf{DOC}_M + \mathbf{DPF}_M$, Vgl. Kap. 5.1) mit Systemen der Firma Ecocat ([Eco08]). Diese stellte einen Oxidationskatalysator (\mathbf{DOC}_E : 1 Modul, Gesamtvolumen: 6.6l, Platinbeladung: 40 g/ft³ [Rotb]) und eine Kombination aus \mathbf{DOC}_E und offenem Partikelfilter ($\mathbf{POC}_E :=$ Particle Oxidation Catalyst: 1 mit Metallfolien beschichtetes Modul, Gesamtvolumen: 26l, Durchflussfilter Kap. 2.3.3) zur Verfügung. **Tab. 5.4** zeigt die während der 11 Messtage untersuchten Kombinationen aus verwendetem Kraftstoff, Öl und Nachbehandlungssystem.

Datum	Öl	Kraftstoff	ATS	ESC-Punkte
15.11.2007	Neste	NExBTL	$\mathbf{DOC}_M + \mathbf{DPF}_M$	10 - 12 - 13 - 11 - 10 - 10
16.11.2007	Neste	NExBTL	noA	10 - 12 - 13
19.11.2007	Neste	FSC: 6 mg/kg	$\mathbf{DOC}_M + \mathbf{DPF}_M$	10 - 10 - 13 - 13 - 11 - 10
20.11.2007	Neste	FSC: 6 mg/kg	$\mathbf{DOC}_E + \mathbf{POC}_E$	10 - 12 - 13 - 11 - 10 - 13
21.11.2007	Neste	FSC: 6 mg/kg	\mathbf{DOC}_E	10 - 12 - 13 - 11 - 10 - 10 - 13
22.11.2007	Neste	FSC: 6 mg/kg	\mathbf{DOC}_M	10 - 12 - 13 - 11 - 10 - 13
23.11.2007	Neste	FSC: 6 mg/kg	noA	10 - 12 - 13 - 11 - 10
24.11.2007	Shell	FSC: 6 mg/kg	noA	10 - 12 - 13 - 11 - 10
26.11.2007	Shell	FSC: 6 mg/kg	$\mathbf{DOC}_E + \mathbf{DPF}_M$	10 - 12 - 13 - 11 - 10 - 13 - 10
27.11.2007	Shell	FSC: 6 mg/kg	$\mathbf{DOC}_E + \mathbf{POC}_E$	10 - 12 - 13 - 11 - 10 - 13
28.11.2007	Shell	FSC: 36 mg/kg	$\mathbf{DOC}_E + \mathbf{POC}_E$	10 - 12 - 13 - 11 - 10 - 13

Tabelle 5.4: Messplan der MAN-Kampagne vom November 2007 inklusive des verwendeten Motoröls und des Dieselkraftstoff, sowie der Reihenfolge der gefahrenen ESC-Punkte.

5.2.1 Ergebnisse der Schwefelsäuremessungen

Einlagerungs- und Freigabeprozesse im Nachbehandlungssystem (STR-Effekte)

Aufgrund der bisherigen Erfahrungen mit STR-Effekten am ATS (Kap 5.1.1) wurde im November während jeder Messreihe zumindest die Vollaststufe zweimal gefahren, soweit dies technisch möglich war, um eventuelle Auswirkungen der Einlagerungs- und Freisetzungprozesse auf die gemessenen H_2SO_4 -Molfraktion abschätzen zu können. Im Folgenden werden diese Effekte an einigen Zeitreihen diskutiert, die Messreihen, die hier nicht betrachtet werden, sind im Anhang zu finden.

Abbildung 5.9 zeigt 2 Zeitreihen der H_2SO_4 -Molfraktion, in a) bestand das ATS aus der schon in der vorherigen Kampagne untersuchten Kombination aus Oxidationskatalysator und beschichtetem Diesel-Partikelfilter ($\mathbf{DOC}_M + \mathbf{DPF}_M$), in b) wurde das System von Ecocat benutzt ($\mathbf{DOC}_E + \mathbf{POC}_E$). Dafür wurde die Abgastrommel von MAN gegen eine neue, extra für diese Messungen von Ecocat angefertigte Trommel ausgetauscht. Andere Testandparameter wurden nicht variiert.

In a) erkennt man die in Kapitel 5.1.1 diskutierten STR-Effekte noch deutlicher als im Februar

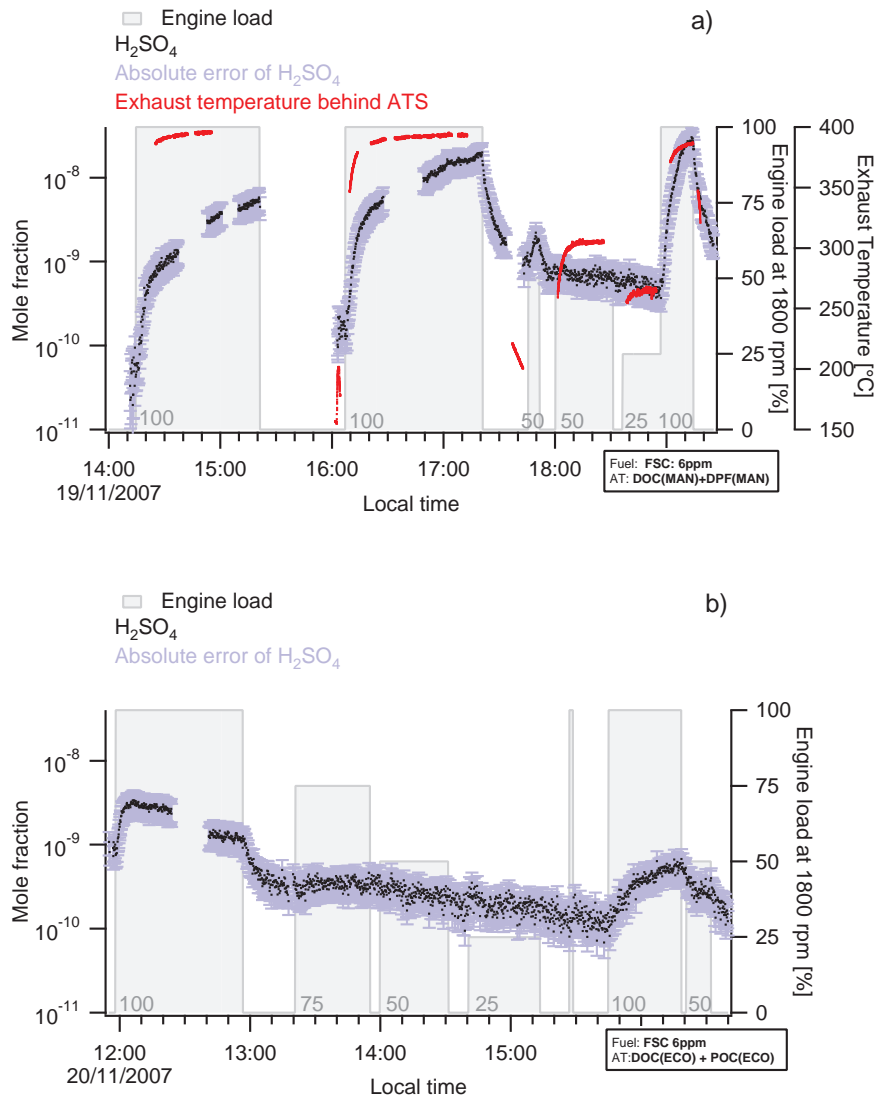


Abbildung 5.9: Zeitreihen der Schwefelsäure-Molfraktion vom a) 19.11 2007 - ATS: $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$ und b) 20.11 2007 - ATS: $\text{DOC}_E + \text{POC}_E$. Die rote Linie entspricht der Abgastemperatur am Katalysator.

(Vgl. mit **Abbildung 5.5**). Während der ersten Vollaststufe steigt die H_2SO_4 -Molfraktion in den ersten 10 Minuten um den Faktor 20 und in der folgenden Stunde annähernd um den Faktor 10. Zu Beginn der zweiten Vollaststufe wächst die Molfraktion innerhalb weniger Minuten auf den Endwert der ersten Vollaststufe und steigt weiter bis zum Ende der Laststufe an. Dies wiederholt sich nochmals während der letzten 100 % Last bis zum Ausschalten des Motors. Bei den niederen Laststufen stellen sich wie erwartet kleinere H_2SO_4 -Molfraktionen ein (kleinere Laststufe = niedrigere Temperatur am Kat. → geringere Konversionseffizienz + geringere Desorptionsrate), wobei sich die Werte unter 25 % Last und 50 % Last kaum voneinander un-

terscheiden. Ist der Motor ausgeschaltet, z.B. nach der zweiten Vollaststufe, sinkt die H_2SO_4 -Molfraktion rasch über 10 Minuten um eine Dekade, allerdings werden die niedrigeren Werte zu Beginn der Messreihe auch nach einer halben Stunde ohne laufenden Motor nicht mehr erreicht (Vergleiche Beginn der ersten Vollaststufe mit dem der zweiten). Ein Vergleich der Abgastemperatur am ATS (rote Linie, aufgezeichnet von Wissenschaftlern der TUT) mit der H_2SO_4 -Molfraktion zeigt deutlich, dass die aktuelle H_2SO_4 -Molfraktion träger auf Veränderungen der Motorlast reagiert als die temperaturabhängige H_2SO_4 -Konversionseffizienz. Wie schon im Februar reichte die Messzeit unter Vollast nicht aus, um die maximal mögliche H_2SO_4 -Molfraktion zu detektieren. Dass die STR-Effekte stärker die H_2SO_4 -Molfraktion beeinflussen als unter gleichen Bedingungen bei der vorherigen Messkampagne (**Abb. 5.5**), resultiert aus der unterschiedlichen Vorgeschichte des Abgasnachbehandlungssystems. Am 15.11.07 (Vgl. **Tab. 5.4**) wurde das ATS über mehrere Stunden mit schwefelfreiem Kraftstoff gespült. Während dieser Zeit wurden die in der Abgastrommel sorbierten Schwefelverbindungen abgegeben, ohne dass entsprechend neue Schwefelsäure gebildet wurde. Folglich wurde, obwohl der neue Kraftstoff mehr als eine Stunde eingefahren wurde, am 19.11.07 während der Laufzeit ein Großteil der Schwefelsäure im ATS eingelagert. Wann sich ein Gleichgewicht aus Produktion, Einlagerung und Freigabe eingestellt hätte, lässt sich aus der vorliegenden Zeitreihe nicht genau feststellen.

Vergleicht man Reihe a) aus **Abb 5.9** mit der am Folgetag aufgezeichneten Reihe b), erkennt man ein anderes Verhalten der H_2SO_4 -Molfraktion für das ATS $\text{DOC}_E + \text{POC}_E$. Kurz nach Anlegen der ersten 100 %-Laststufe erreicht die H_2SO_4 -Molfraktion ein Maximum und sinkt dann bis zum Ausschalten des Motors wieder auf ca. 20 % des Maximalwertes. Die H_2SO_4 -Werte der nachfolgenden niedrigeren Laststufen sind nur wenig kleiner, die Molfraktionen der 25 % Laststufe und der 50 % Laststufe unterscheiden sich wie in Reihe a) kaum. Als der Motor zum zweiten Mal unter Vollast läuft, steigt die H_2SO_4 -Molfraktion langsamer an als bei den ersten 100 % Last und erreicht bis zum Ende kein Maximum. Insgesamt sind die Molfraktionen über eine Dekade kleiner als in Reihe a). Man könnte annehmen, dass das ATS von Ecocat wesentlich weniger Schwefelsäure produziert als das äquivalente System von MAN, auch weil in einer weiteren Messung (**Abb. A.8**) ein ähnlicher zeitlicher Verlauf zu sehen ist. Bedenkt man aber, dass die Trommel neu produziert und nie zuvor benutzt wurde, ergibt sich eine andere Hypothese. Die höchsten Werte am Anfang der Messung resultieren aus den hohen H_2SO_4 -Molfraktionen vom Vortag, wahrscheinlich abgelagert an den Rohrwänden der Abgasleitung (siehe Abschnitt: Sammlermessungen). Weil dieses Reservoir nach wenigen Minuten aufgebraucht ist, sinkt die H_2SO_4 -Molfraktion bis auf den Wert, der aus der aktuellen Kombination aus Konversion, Einlagerung und Freisetzung resultiert. Da das System zuvor keinerlei Schwefelverbindungen enthielt, wird an diesem Tag und auch am 27.11.08 fast die gesamte Schwefelsäure eingelagert. Im Ergebnis sieht man in Reihe b) von **Abbildung 5.9** eine schwache Laststufenabhängigkeit der H_2SO_4 -Molfraktion bei viel kleineren Absolutwerten als für das ATS von MAN. Es ist in diesem Fall unmöglich abzuschätzen, wie groß die Oxidationskraft des ATS tatsächlich ist, und wie lange der Motor unter Vollast laufen müsste, um ein Maximum an Schwefelsäure im Abgas zu erzeugen. Die Hypothese wird durch die Messungen vom 28.11.07 bestätigt (siehe **Abbildung 5.10**), bei der bis auf den höheren Kraftstoff-Schwefelgehalt alle Parameter vom 27.11.08 beibehalten wurden. Während der ersten Vollaststufe wächst die H_2SO_4 -Molfraktion um mehr als den Faktor 100. Dieser Anstieg ist viel größer als durch die Versechsfachung des Kraftstoffschwefels erwartet würde. Er lässt sich damit erklären, dass am ATS die Produktion von SO_3 um einen Faktor ent-

sprechend dem höheren Kraftstoffschwefel erhöht wurde, und damit nach einiger Zeit genug Schwefelsäure in das System eingelagert wurde, um eine gewisse Sättigung der Oberfläche zu erzielen (die Sättigung erfolgt bei höherem Kraftstoffschwefel wesentlich schneller [Wid]). Im Verlauf der Vollaststufe konnte somit ein immer größerer Prozentsatz der produzierten H_2SO_4 auch wieder abgegeben werden. Der weitere zeitliche Verlauf der H_2SO_4 -Molfraktion vom 28.11.08 ähnelt deshalb auch dem aus Reihe a) von **Abbildung 5.9**.

Als Fazit der Messungen mit kombinierter ATS von Ecocat und MAN können zum einen die

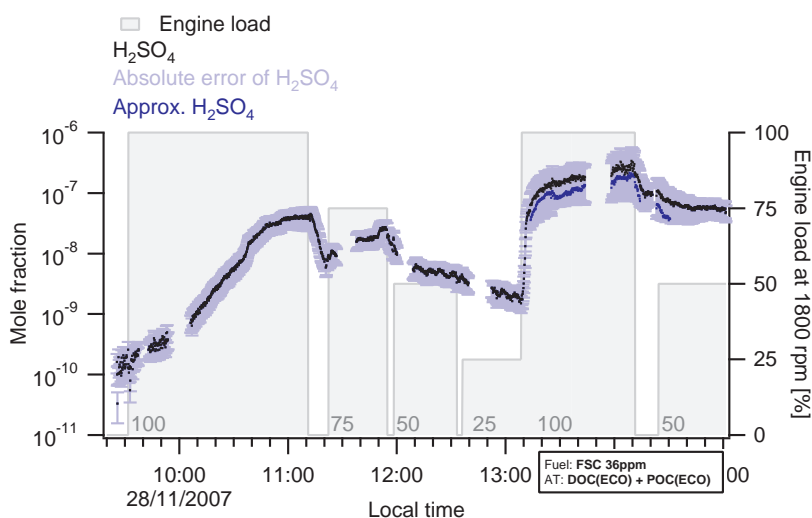


Abbildung 5.10: Zeitreihe der Schwefelsäure-Molfraktion vom 28. Nov 2007 - hoher Schwefelgehalt im Kraftstoff: $\text{FSC}=36$ ppm - Abgasnachbehandlung: $\text{DOC}_E + \text{POC}_E$. Die blaue Linie entspricht einer approximativen Bestimmung der H_2SO_4 -Molfraktionen für hohe Konzentrationen im Strömungsreaktor (Kap. 4.1.3).

Ergebnisse aus der Februarkampagne bestätigt werden. Die gemessenen H_2SO_4 -Molfraktionen entsprechen nicht nur der aktuellen Produktion am ATS, sondern werden durch STR-Effekte mitbestimmt. Für den Fall $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$ ist der Effekt deutlicher als im Februar (**Abb. 5.5**) zu beobachten, da das ATS zuvor mit schwefelfreiem Kraftstoff gespült wurde und das H_2SO_4 -Reservoir der Katalysatoroberfläche erst neu aufgefüllt werden musste. Zum anderen sind die STR-Effekte an den ATS von MAN mit denen der völlig neuen Systeme von Ecocat nicht zu vergleichen. Die gemessenen H_2SO_4 -Molfraktionen vom 20.11.08 und 27.11.08 ($\text{DOC}_E + \text{POC}_E$) sind komplett durch Einlagerungsprozesse in das neue ATS dominiert. Rückschlüsse auf die bei andauernder Benutzung sich irgendwann einstellende H_2SO_4 -Molfraktionen im Abgas können durch die vorliegenden Messungen nicht gezogen werden. Ein Vergleich der H_2SO_4 -Produktion zwischen den ATS von MAN und Ecocat auf Grundlage der bisher gemachten Messungen ist also nicht möglich. Für Untersuchungen von neuen Nachbehandlungssystemen wäre es unbedingt nötig, diese über Tage einzufahren, wenn man etwas über die H_2SO_4 -Produktion bei andauernder Benutzung wie im realen Straßenverkehr erfahren will.

Abbildung 5.11 zeigt zwei H_2SO_4 -Zeitreihen, die aus der Abgasnachbehandlung nur mit

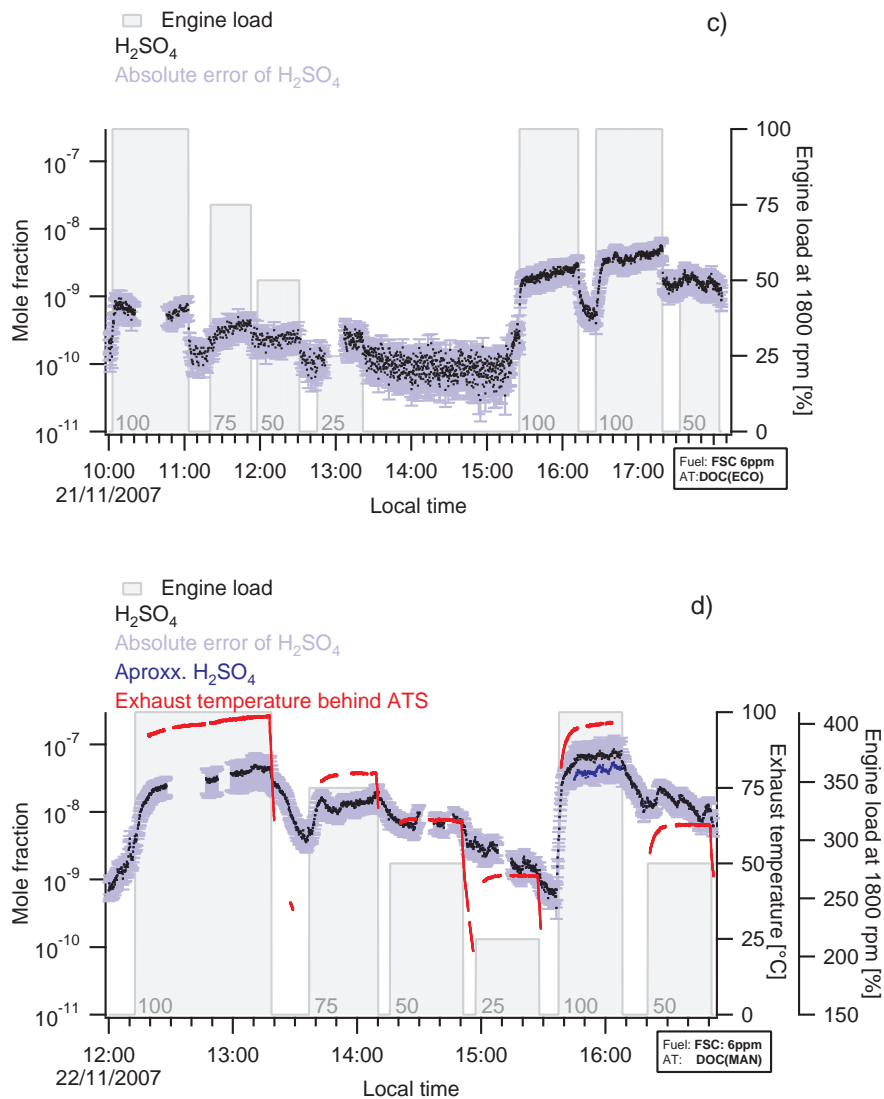


Abbildung 5.11: Zeitreihen der Schwefelsäure-Molfraktion vom c) 21.11 2007 - ATS: DOC_E und d) 22.11 2007 - ATS: DOC_M . Die blaue Linie entspricht einer approximativen Bestimmung der H_2SO_4 -Molfraktionen für hohe Konzentrationen im Strömungsreaktor (Kap. 4.1.3). Die rote Linie entspricht der Abgastemperatur am Katalysator.

dem DOC resultieren. Am 21.11.07 (Reihe c)) bestand das ATS aus einer komplett neuen Abgastrommel, versehen mit einem DOC-Modul von Ecat. Am 22.11.07 (Reihe d)) wurde die bereits am 19.11.07 verwendete Trommel von MAN benutzt, jetzt nur mit dem DOC Modul versehen.

Der H_2SO_4 -Verlauf von Reihe d) unterscheidet sich vom Verlauf von Reihe a) aus **Abb. 5.9**, als die MAN-Trommel mit der Kombination aus $DOC_M + DPF_M$ bestückt war. Der Anstieg der H_2SO_4 -Molfraktion zu Beginn einer 100 % Laststufe ist hier wesentlich steiler und der

weitere Anstieg im Fortgang der Volllastsstufe wesentlich flacher. Das deutet darauf hin, dass im DOC_M fast ein Gleichgewicht zwischen Produktion, Einlagerung und erneuter Freisetzung vorliegt, die aktuelle Molfraktion im Abgas entspricht fast der temperatur-abhängigen Produktion am Katalysator. Man kann folglich annehmen, dass nahezu die maximale H_2SO_4 -Molfraktion für den DOC_M entsprechend der Katalysatortemperatur gemessen wurde. Das gilt auch für die niederen Laststufen wo sich kleinere H_2SO_4 -Molfraktionen entsprechend den tieferen Katalysatortemperaturen einstellen. Die Schwankungen innerhalb einer Laststufe, insbesondere am Ende der letzten 50 % konnten bisher nicht erklärt werden.

Die H_2SO_4 -Molfraktion in Reihe c) in **Abbildung 5.11** steigt zu Beginn der ersten Volllast kurz an, fällt im Anschluss, um gegen Ende wieder anzusteigen. Die H_2SO_4 -Werte der folgenden Laststufen zeigen keine eindeutige Abhängigkeit von der Motorlast und die Absolutwerte der Molfraktion sind ähnlich niedrig wie am 20.11.08 (Reihe b) aus **Abbildung 5.9**). Im Unterschied zu dieser Messung springt die Molfraktion beim erneuten Fahren unter Volllast fast instantan auf einen höheren Anfangswert und wächst dann weiter an. Das wiederholt sich während der 3. Volllaststufe und die nachfolgende 50 % Laststufe generiert H_2SO_4 -Molfraktionen, die über eine Größenordnung über den Werten der ersten 50 % Stufe liegen. Die Unterschiede zur Messung vom 20.11.08 ($\text{DOC}_E + \text{POC}_E$) resultieren aus der Tatsache, dass die hier benutzte Abgastrommel zwar ebenfalls neu und unbenutzt war, aber nur den DOC von Ecocat enthielt. So wurde während der ersten Hälfte der Messung fast die gesamte produzierte Schwefelsäure eingelagert, da aber die Speicherkapazität des Oxidationskatalysators kleiner ist als die der Kombination, wurde beim erneuten Fahren der Volllast eine Teilsättigung des Katalysators erreicht und ein wachsender Prozentsatz der produzierten H_2SO_4 wieder abgegeben. Das Wachstum der H_2SO_4 -Molfraktionen ist während der 2. und 3. Volllaststufe wesentlich steiler als der entsprechende Temperaturverlauf am Katalysator (Die zeitaufgelösten Abgas-Temperaturmessungen liegen leider nicht für jeden Tag vor, aber es ist anzunehmen, dass der Temperaturverlauf für die Ecocatsysteme dem der MAN-Systeme entspricht). Produktion und STR-Effekte waren also bis zum Ende der Messung noch nicht im Gleichgewicht und die vom DOC_E maximal produzierbare Menge an Schwefelsäure konnte nicht bestimmt werden.

Insgesamt konnte bestätigt werden, dass die DOC-Systeme weniger stark durch Einlagerungseffekte dominiert werden als die weiter oben besprochenen, kombinierten Systeme. Im Gegensatz zum Februar wurde hier der DOC_M während der Vermessung der Kombination $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$ vom 19.11.08 mit SO_2 vorgespült. Leider können auch die Messreihen in **Abbildung 5.11** nicht für einen Vergleich der Katalysatoren von Ecocat mit MAN herangezogen werden. Die neue Trommel mit DOC_E -Modul hätte länger eingefahren werden müssen, um ein katalysatorspezifisches Maximum an Schwefelsäure an das Abgas abzugeben, man kann nicht abschätzen, wie weit die H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas noch gestiegen wäre.

Sammlermessungen

Zusätzlich zu den CIMS-Messungen direkt am Abgas wurden während der Messkampagne im November auch "Abgasproben" (siehe unten) entnommen und im Anschluss im Labor untersucht. Ein Ziel dieser Untersuchungen war es, mehr Informationen über das Sorptions- und Desorptionsverhalten der Schwefelverbindungen in der Abgasleitung eines Dieselmotors zu erhalten. Denn nicht nur im Nachbehandlungssystem kann Schwefelsäure eingelagert wer-

den, sondern auch in der gesamten Abgasleitung. Das zeigten sowohl Messungen im Februar 2007 (z.B. **Abb. 5.4** Reihe c)) als auch im November (z.B. **Abb. 5.9** Reihe b)). In beiden Fällen konnte das Verhalten der H_2SO_4 -Molfraktion am Anfang der Messung nur mit Schwefelsäure-Reservoirs in der Abgasleitung erklärt werden.

Um die "Abgasproben" zu erhalten, wurden während der Messkampagne im November vom Hauptstrom des Dieselabgases auf Höhe des Ausgangs zur CIMS-Messung (**Abb. 4.1**) zwei weitere Teilströme entnommen, jeweils durch ein beheizbares Edelstahlrohr (**Sammler**) geleitet, und dahinter abgepumpt. Während der Messläufe wurden die Sammler auf 50°C geheizt, um die Kondensation von Wasser zu verringern. Der Fluss durch die Sammler wurde mittels kritischer Düsen vor der Pumpe auf 1 bis 2 Liter begrenzt, um die Verweilzeit der Abgasbestandteile zu erhöhen und Sorptionsprozesse zu forcieren. Am Ende einer Messung wurden die Sammler entfernt und versiegelt. Nach diesem Prinzip wurden für alle Messtage mindestens zwei Abgasproben erstellt. Schon während der Kampagne wurden die Sammler an einem zweiten CIMS-Instrument durch einen Diplomanden aus unserer Gruppe (Christian Muschik) untersucht und durch erste Ergebnisse vor allem die Probenentnahme optimiert. Der Hauptteil der Sammler wurde aber Wochen und Monate nach der Messkampagne im Labor untersucht, indem diese vor dem Strömungsrohr des Massenspektrometers montiert, mit Nullluft gespült, und stufenweise ausgeheizt wurden. Die maximal einstellbare Temperatur der Sammlerheizungen beträgt 420°C . Die abhängig von der anliegenden Sammlertemperatur desorbierenden Moleküle wurden mit der CIMS-Apparatur nachgewiesen.

In **Abb. 5.12** sieht man das Ergebnis der stufenweisen Ausheizung einer Probe. Der Sammler wurde am 28.11.07 (**Abb. 5.10**) durchgängig während der ESC-Punkt-Reihe 12-13-11-10 mit Abgas beladen. Die Zeitreihe zeigt jeweils die Reaktionsprodukte der Schwefelsäure-Nachweisreaktion: $\text{HSO}_4^- \text{HNO}_3$ auf der Masse 160 amu (rote Punkte) und HSO_4^- auf der Masse 97 amu (grüne Punkte), sowie eine Signatur auf der Masse 142 amu (blaue Punkte), jeweils normiert auf die Signatur der Eduktionen ($\text{NO}_3^- \text{HNO}_3$).

Bei der Linie auf der Masse 142 amu handelt es sich wahrscheinlich um das Clusterion $(\text{SO}_3\text{NO}_3)^-$. Dieses Ion konnte bisher nicht fragmentiert werden, wurde aber in einer weiteren Laboruntersuchung durch die Zugabe von SO_2 ins Strömungsrohr (Kap. 4.1.3 Abschnitt: Bestimmung der Massendiskriminierung) neben den Schwefelsäuresignaturen $\text{HSO}_4^- \text{HNO}_3$ und $\text{HSO}_4^- \text{HSO}_4$ erzeugt und nachgewiesen. Da als Reaktionspartner für die Eduktionen nur SO_2 und Wasserdampf zur Verfügung standen, muss auch das Ion mit 142 amu aus einer Kombination dieser Moleküle aufgebaut sein. In früheren Laboruntersuchungen und Messungen unserer Gruppe am Abgas von Düsenflugzeugen wurde diese Ionensignatur ebenfalls nachgewiesen und als wahrscheinliches $\text{NO}_3^- \text{SO}_3$ identifiziert ([Kie00],[Arn98]). Auch während der Messdurchläufe am Teststand wurde die 142 amu Linie detektiert, allerdings immer um den Faktor 10 bis 20 kleiner als die Schwefelsäuresignatur $\text{HSO}_4^- \text{HNO}_3$. Beim Ausheizen der Sammler ist die Signatur auf 142 amu dagegen weit größer als auf 160 amu, was wahrscheinlich daraus resultiert, dass die Schwefelsäure an der Sammlerwand wieder zu SO_3 zerfällt.

Ein weiteres Ergebnis des Ausheizens ist die Beobachtung, dass sich ein Großteil der Schwefelsäure erst bei hohen Temperaturen wieder aus den Sammlerwänden löst. Die H_2SO_4 -Signaturen in **Abb. 5.12** sind erst ab 380°C merklich erhöht. Bisher wurde vermutet, dass die Schwefelsäure schon bei Temperaturen unter 100°C abdampft, zumindest legen die Verdampfungsmessungen an im Labor erzeugten Schwefelsäureaerosolen nahe ([Cur99], [Cla91]). Zwar muss beachtet werden, dass durch den Kelvin-Effekt Schwefelsäure-Wasserdampftröpfchen schneller verdampfen als ein entsprechendes makroskopisches Gemisch auf einer glatten

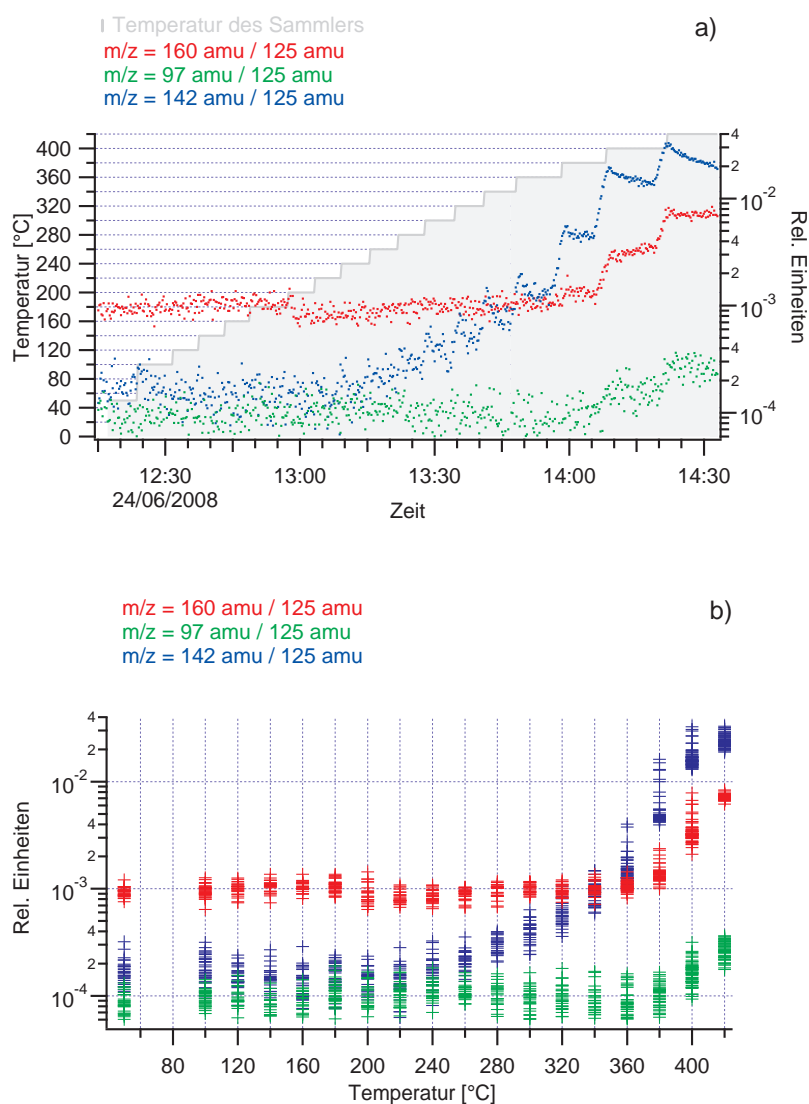


Abbildung 5.12: Ausheizen eines Sammlers vom 28.11.07: a) Zeitreihe der relativen Schwefel VI-Signaturen. b) Relative Schwefel VI-Signaturen als Funktion der Ausheiztemperatur des Sammlers. Rot: 160 amu/125 amu ($\text{HSO}_4^-/\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-/\text{HNO}_3$), Blau: 142 amu/125 amu ($\text{SO}_3\text{NO}_3^-/\text{NO}_3^-/\text{HNO}_3$) Grün: 97 amu/125 amu ($\text{HSO}_4^-/\text{NO}_3^-/\text{HNO}_3$).

Oberfläche, trotzdem ist die Diskrepanz von über 200°C zwischen den Literaturangaben und den Sammlermessungen mit rein physikalisch sorbierter H_2SO_4 nicht zu erklären.

Die Signatur mit der Masse 142 amu in **Abb. 5.12** wächst schon ab Temperaturen von 260°C über den Untergrundwert. Auch der zeitliche Verlauf der Linie auf m/z=142 amu unterscheidet sich von der 160 amu Linie. Während die 142 amu Linie bei jeder Temperaturerhöhung zunächst ansteigt und anschliessend wieder abfällt („Haifischflossen“), steigt die Schwefelsäuresignatur stufenartig mit Erhöhung der Temperatur, d.h. in den Zeitintervall-

len innerhalb der Temperaturstufen sinkt sie nicht wieder ab. Das könnte aus Temperaturüberschwingern beim Erreichen der jeweils eingestellten Temperatur resultieren, auf die das $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Verhältnis (temperaturabhängiger Zerfall von H_2SO_4) empfindlich reagieren würde. Leider hatte das Kontrollinstrument keine Ist-Anzeige. Für beide Signaturen ist deutlich zu erkennen, dass zum einen die Reservoirs bis zum Ende der Messung noch nicht erschöpft waren, und dass zum anderen auch das Maximum der Desorption bei einer Temperatur von 420°C weder für H_2SO_4 noch für die 142 amu Linie erreicht wurde.

Diese Ergebnisse der Sammlermessungen decken sich im überschneidenden Temperaturbereich mit Untersuchungen des SO_x -Speicherverhaltens an siliziumbasierenden Oxidationskatalysatoren ([Wid]). Dabei wurden Katalysatorproben zunächst über 2 Stunden mit feuchter Luft und SO_2 beladen, anschließend wieder ausgeheizt und die desorbierten SO_x -Verbindungen detektiert. Auch diese Messungen ergaben, dass erst ab 200°C bis 300°C erste Schwefelverbindungen austraten, das Maximum der Desorption lag bei 350 bis 450°C . Man kann diese SO_x Messungen, in denen die einzelnen Spezies nicht unterschieden werden, allerdings nicht einfach auf unsere Messungen übertragen. Es muss z.B. bedacht werden, dass die glatten Edelstahlwände der Sammler nicht mit der Oberfläche eines Oxidationskatalysators zu vergleichen sind.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Wechselwirkungen der im ATS gebildeten Schwefel VI-Verbindungen mit den Sammlerwänden über Adsorptionsprozesse hinausgehen, diese auch chemisch gebunden werden und deshalb erst bei hohen Temperaturen, wie sie im Abgas vorherrschen, wieder freigegeben werden. Diese Erkenntnis kann auf alle Innenrohrwände des Abgassystems des Teststandmotors übertragen werden. Man muss also davon ausgehen, dass diese Bauteile, auch wenn sie mit 400°C heißem Abgas in Kontakt waren, zu STR-Effekten der H_2SO_4 -Messungen beitragen. In wie weit dies gerade für die gemessenen H_2SO_4 -Molfraktionen im Fall ohne Abgasnachbehandlung verantwortlich ist, könnte durch das Ausheizen des Leerrohrs bestimmt werden.

Einfluss des Motoröltyps

Um den Einfluss des verwendeten Motoröltyps auf das Abgas zu untersuchen, wurden während der Messkampagne ungefähr nach der Hälfte der Messtage das Motoröl gewechselt. Zum direkten Vergleich eignen sich nur die Messungen vom 20.11.07 und 27.11.07. An beiden Tagen bestand das ATS aus der ($\text{DOC}_E + \text{POC}_E$)-Kombination von Ecocat und alle Teststandparameter bis auf das Motoröl wurden beibehalten. Um eine Vorstellung von den maximalen Auswirkungen des Ölwechsels auf die H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas $\Delta[\text{S}]_{\text{theo}}$ zu bekommen, wurde unter der Annahme, dass auf 1000 kg Kraftstoff 1 kg Öl verbraucht wurde ([Rota]) folgende Abschätzung gemacht:

$$\Delta[\text{S}]_{\text{theo}} = \frac{\Delta\text{SOil} \cdot \Phi_{\text{Diesel}}}{(\Phi_{\text{Diesel}} + \Phi_{\text{Luft}}) \cdot 1000} \cdot \frac{M_A}{M_S} \quad (5.5)$$

ΔSOil ist der massenbezogene Unterschied des Schwefelanteils zwischen den 2 Motorölen, er betrug 0.07 %. Φ_{Diesel} entspricht dem Kraftstofffluss, Φ_{Luft} dem Fluss der angesaugten Luft, M_A ist die mittlere molare Masse des Abgases und M_S die molare Masse von Schwefel. Für typische Vollastdaten ergibt sich eine Obergrenze für die Erhöhung der H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas von ca. 26 nmol/mol, wenn man noch bedenkt, dass maximal ein gutes Drittel des SO_2 auch aufoxidiert wird, sinkt diese Obergrenze auf unter 10 nmol/mol. Die maximal

erwarteten Auswirkungen des Ölwechsels sind somit immerhin noch rund 3 mal so groß wie die H_2SO_4 -Molfraktion ohne Abgasnachbehandlung (siehe **Abb. 5.16**).

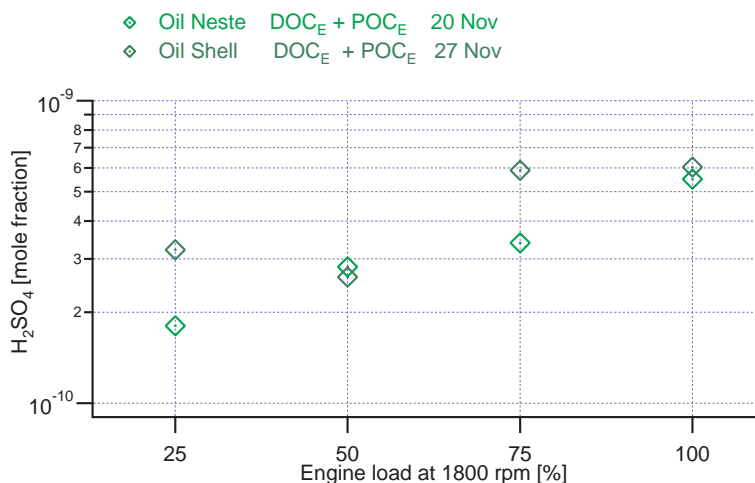


Abbildung 5.13: Schwefelsäure-Molfraktion als Funktion der Motorlast: Einfluss des Motoröls auf H_2SO_4 -Molfraktion: Vergleich von 20.11.07 (Neste Oil) mit 27.11.07 (Shell Oil) - ATS: $\text{DOC}_E + \text{POC}_E$.

In **Abb. 5.13** sind die H_2SO_4 -Molfraktion des 20.11.07 und des 27.11.07 in Abhängigkeit der Motorlast dargestellt. Die einzelnen Punkte stellen Mittelwerte über 20 Messwerte dar, jeweils am Ende der jeweiligen Laststufe ermittelt, die zuletzt gefahren wurde. Anders als erwartet sieht man keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Messungen. Bei 50 % und 100 % Last stimmen die Werte fast exakt überein, bei den anderen zwei Laststufen sind die Werte aus der Messung mit dem schwefelärmeren Öl von Shell (Schwefelgehalt: 1600 mg/kg) vom 27.11.08 sogar größer als die mit dem Öl von Neste (Schwefelgehalt: 2250 mg/kg) vom 20.11.08. Die Erklärung für den fehlenden Einfluss des Öls liegt in den STR-Effekten am ATS. Wie in Kapitel 5.2.1 ausführlich beschrieben, waren diese Prozesse gerade bei den fabrikneuen ATS-Systemen dominant im Bezug auf die gemessene H_2SO_4 -Molfraktion. Es wurde während beider Messreihen fast der gesamte Anteil der gebildeten Schwefelsäure eingelagert, ohne dass die Oberfläche des Nachbehandlungssystems gesättigt wurde. Deshalb wurde ein so geringer Anteil der gebildeten Schwefelsäure ins Abgas abgegeben, dass der Unterschied durch den Schwefelgehalt des Öls keine Rolle spielte. Zum Vergleich, die theoretische H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas des mit konventionellen Kraftstoff betriebenen Motors (FSC: 6 ppm) sollte bei einer Konversionseffizienz von 30 Prozent bei ca. 100 nmol/mol liegen, die gemessenen Werte sind aber kleiner als 1 nmol/mol. Die vorliegenden Messungen waren also nicht geeignet, um den Einfluss des Motoröltyps auf die H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas zu bestimmen. Einen besseren Hinweis darauf ergaben die Messungen mit dem schwefelfreien NExBTL-Kraftstoff auf die im Folgenden eingegangen wird.

Einfluss des Dieselkraftstofftyps

Ein weiteres Ziel der Messkampagne war die Bestimmung des Einflusses des verwendeten Dieselkraftstofftyps auf die Produktion von Schwefelsäure im Abgas. Es wurden drei verschiedene Kraftstoffe verwendet, NExBTL, für den nur eine Obergrenze des Schwefelgehaltes (FSC < 1 mg/kg) angegeben wurde, sowie zwei konventionelle Kraftstoffe mit einem Schwefelgehalt von 6 mg/kg bzw. 36 mg/kg (Tab. 5.4). Genauere Spezifikationen zu den Kraftstoffen sind in Tab. 2.2 zu finden.

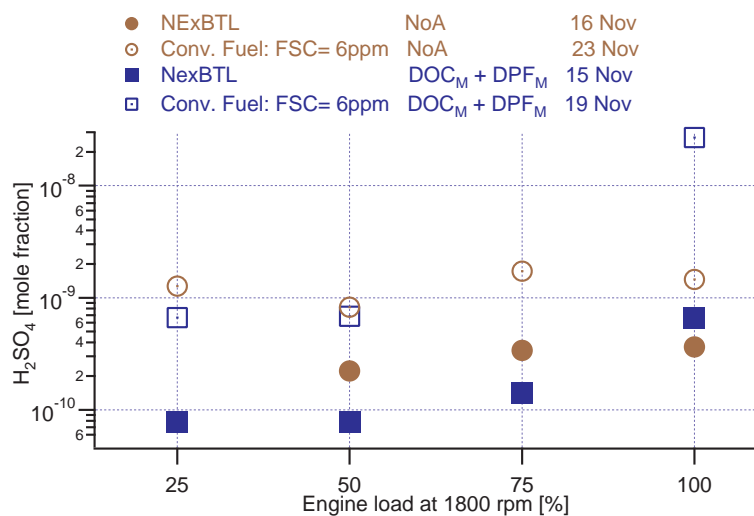


Abbildung 5.14: Schwefelsäure-Molfraktion als Funktion der Motorlast: Einfluss des Dieselkraftstoffes auf H_2SO_4 -Molfraktion: Vergleich von 15.11.07 (NExBTL) mit 19.11.07 (FSC: 6 mg/kg) - ATS: $DOC_M + DPF_M$, sowie 16.11.07 (NExBTL) mit 23.11.07 (FSC: 6 mg/kg) - ATS: NoA.

In Abb. 5.14 sind die H_2SO_4 -Molfraktion des 15.11.07 und des 19.11.07, sowie des 16.11.07 und des 23.11.07 in Abhängigkeit von der Motorlast dargestellt (wieder als Mittelwerte). Die leeren Symbole entsprechen den Messungen mit konventionellem Kraftstoff mit 6 mg/kg Schwefel und die vollen Symbole den Messwerten mit NExBTL. Die Farbe der Symbole verweist auf das ATS, blau steht für die Verwendung des $DOC_M + DPF_M$ -Moduls, braun für keine Abgasmachbehandlung (NoA). Beim Vergleich der $DOC_M + DPF_M$ -Messungen sieht man für die H_2SO_4 -Molfractionen beider Kraftstoffe (blaue Symbole) eine positive Korrelation mit der Motorlast, was für den konventionellen Kraftstoff aufgrund der temperaturabhängigen Oxidation des aus dem Kraftstoffschwefel gebildeten SO_2 erwartet wurde. Dass auch die Werte vom 15.11.07 (blaue volle Symbole) diese Laststufenabhängigkeit zeigen, bedeutet entweder, dass auch im NexBTL-Kraftstoff noch Spuren von Schwefel vorhanden sind, die im ATS aufoxidiert wurden, oder dass der Schwefel aus dem Motoröl die Produktion von Schwefelsäure dominiert. Die maximale aus dem Motoröl von Neste (FSC: 2250 mg/kg) resultierende H_2SO_4 -Molfraktion unter Vollast wurde nach den Annahmen aus dem Abschnitt: "Einfluss des Motoröltyps" zu 25 nmol/mol abgeschätzt. Das ist 35 mal mehr als die gemessene maximale H_2SO_4 -Molfraktion vom 15.11.07 von 0.7 nmol/mol. Es wur-

de also entweder sehr viel weniger Öl verbraucht als angenommen, oder der Schwefel aus dem Öl wird kaum zu SO_2 umgewandelt. Für den Vergleich der Kraftstoffe spielt das keine Rolle, da an beiden Tagen das Motoröl von Neste benutzt wurde. Dass die maximale H_2SO_4 -Molfraktion vom 15. durch STR-Effekte beeinflusst wurde ist unwahrscheinlich. Die Zeitreihe des 15.11.07 (**Abb. A.2**) zeigt am Ende von 3 Vollaststufen jeweils die gleiche H_2SO_4 -Molfraktion von knapp 0.7 nmol/mol. Im Gegensatz dazu sind die STR-Effekte für den 19.11. in **Abbildung 5.9** deutlich zu erkennen. Da die Einlagerungseffekte am Katalysator gerade die H_2SO_4 -Molfraktion bei niedrigeren Laststufen dominieren, eignet sich die Vollaststufe am besten, um den Einfluss des Kraftstoffes zu bestimmen. Man sieht, dass mit dem konventionellen Dieselkraftstoff (27 nmol/mol) rund 40 mal mehr H_2SO_4 im Abgas produziert wird als mit NExBTL (0.7 nmol/mol). Wären beide Messungen frei von STR-Effekten, könnte man aus den gemessenen Molfraktionen und dem bekannten FSC des konventionellen Kraftstoffes, den FSC des NExBTL-Kraftstoffes bestimmen. Für die vorliegenden Werte ergibt ein sich Schwefelgehalt von: $\text{FSC}_{\text{NExBTL}} = 0.16 \text{ mg/kg}$. Vergleicht man den 15.11.07 mit Messungen aus der Februar-Kampagne, bei denen das DOC+DPF-System länger eingefahren war (01.03.07 in **Tab.5.5**), kommt man auf einen Wert von $\text{FSC}_{\text{NExBTL}} = 0.1 \text{ mg/kg}$. Beide Werte sind deutlich niedriger als die angegebene Obergrenze von 1 mg/kg.

Beim Vergleich der Messwerte ohne Nachbehandlung (braune Symbole) ist zu erkennen, daß die H_2SO_4 -Molfraktionen, wie schon im Februar, nicht von der Laststufe abhängen. Die Werte mit NExBTL (braune volle Symbole) sind mit ungefähr 0.4 nmol/mol gut halb so groß wie die Werte (braune leere Symbole) mit konventionellem Kraftstoff. Der Einfluss des Kraftstoffes auf die H_2SO_4 -Molfraktion ist also ohne Nachbehandlung weit kleiner als mit $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$. Das bekräftigt die Vermutung, dass im Fall NoA ein Großteil der H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas aus den Leerrohrwänden stammt (Vergleiche mit Abschnitt: Sammlermessungen). Ein weiteres Indiz für diese Vermutung ist, dass die Messwerte vom 16.11.07 (mit ATS) während der niedrigeren Laststufen sogar kleiner sind als die korrespondierenden Werte vom 15.11.07 (NoA). Das weist darauf hin, dass das verschmutzte Leerrohr in diesem Fall mehr H_2SO_4 abgibt, als am ATS durch Umwandlung von SO_2 produziert wird. Insgesamt konnte festgestellt werden, dass im Fall der Abgasnachbehandlung mit Systemen von MAN die Schwefelsäureproduktion mindestens um den Faktor 40 kleiner wird, wenn man von konventionellem schwefelarmen Kraftstoff auf NExBTL umsteigt. Im Fall ohne Nachbehandlung mindert das H_2SO_4 -Reservoir des verschmutzten Leerrohrs die Unterschiede zwischen den Kraftstoffen. Desweiteren konnte eine Obergrenze für den Einfluss des Schwefels im Neste-Motoröl auf die H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas von 0.7 nmol/mol bestimmt werden, weniger als 1/30 des erwarteten Wertes.

In **Abb. 5.15** sind die H_2SO_4 -Molfraktion vom 27.11.07 (grüne Symbole, FSC: 6 mg/kg) und vom 28.11.07 (gelbe Symbole, FSC: 36 mg/kg) als Funktion der Motorlast dargestellt. An beiden Tagen wurde das gleiche ATS ($\text{DOC}_E + \text{POC}_E$), sowie das gleiche Motoröl verwendet. Im Unterschied zu den vorherigen Messungen wurde am 28.11.07 konventioneller Dieselkraftstoff mit einem höheren Kraftstoff-Schwefelgehalt von 36 mg/kg verwendet.

Man sieht für alle Laststufen einen sehr großen Unterschied zwischen den jeweiligen Messwerten. Unter Vollast ist die H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas für den schwefelreichen Kraftstoff (gelbes Symbol) mit ungefähr 200 nmol/mol um den Faktor 330 größer als die korrespondierende Molfraktion des schwefelarmen Kraftstoff (grünes Symbol) mit 0.6 nmol/mol. Aufgrund des sechsfach höheren Schwefelgehaltes des Dieselkraftstoffes wurde ein entsprechender Unterschied in den H_2SO_4 -Molfraktionen erwartet. Die riesigen Unterschiede der beiden Vollast-

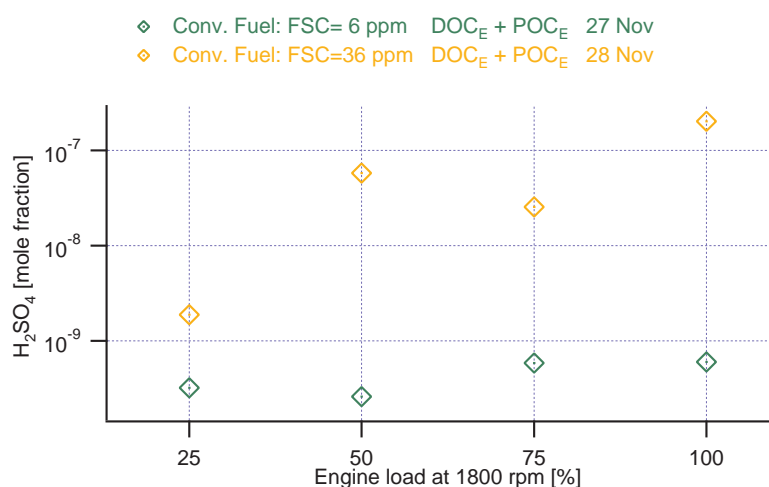


Abbildung 5.15: Schwefelsäure-Molfraktion als Funktion der Motorlast: Einfluss des Dieselmotorkraftstoffes auf H_2SO_4 -Molfraktion: Vergleich von 27.11.07 (FSC: 6 mg/kg) mit 28.11.07 (FSC: 36 mg/kg).

punkte können also nicht nur durch den Kraftstoff verursacht worden sein. Vielmehr liegen die Ursachen für die am 27.11.07 gemessenen, niedrigen H_2SO_4 -Molfraktionen im Abgas an dominierenden Einlagerungseffekten. Erst durch den höheren Schwefelgehalt im Kraftstoff am 28.11.07 und die daraus resultierende höhere SO_2 -Konzentration am ATS wurde die Oberfläche des Katalysators erstmals gesättigt und ein größerer relativer Anteil der produzierten H_2SO_4 auch wieder an das Abgas abgegeben (Vergleiche mit Abschnitt: STR-Effekte). Ob der höhere Kraftstoffschwefelgehalt auch einen Einfluss auf die Konversionseffizienz des Katalysators hatte, konnte mit den vorliegenden Messungen nicht ermittelt werden.

Vergleich der ATS

Für den Vergleich der Schwefelsäurebildung im Bezug auf das verwendete ATS wurden alle Tage ausgewählt, an denen der Motor mit schwefelarmen Kraftstoff betrieben wurde, eventuelle Unterschiede im verwendeten Motoröl wurden vernachlässigt (bis auf den 26.11.08 wurde immer das Öl von Neste verwendet).

In **Abb. 5.16** sind die H_2SO_4 -Molfraktionen aller betrachteten Messreihen in Abhängigkeit von der Laststufe dargestellt. Alle Tage, mit Ausnahme des 23.11.07 (NoA, schwarze Symbole) zeigen eine positive Korrelation zwischen H_2SO_4 -Molfraktion und Motorlast, wie aufgrund der temperaturabhängigen Konversionseffizienz am Katalysator bezüglich SO_2 erwartet wurde. Bei der Diskussion der einzelnen Zeitreihen wurde festgestellt, dass die H_2SO_4 -Molfraktion unter niedrigeren Laststufen teilweise stark von der Vorbelastung des Systems abhängen, und so Einflüsse des ATS überlagert werden. Der Vergleich der Nachbehandlungssysteme beschränkt sich daher auf die Vollaststufe.

Die höchste H_2SO_4 -Molfraktion wurde mit dem DOC_M (rotes Symbol) gemessen und ist mit 48.3 nmol/mol mehr als 30 mal so hoch wie ohne Nachbehandlung mit 0.8 nmol/mol,

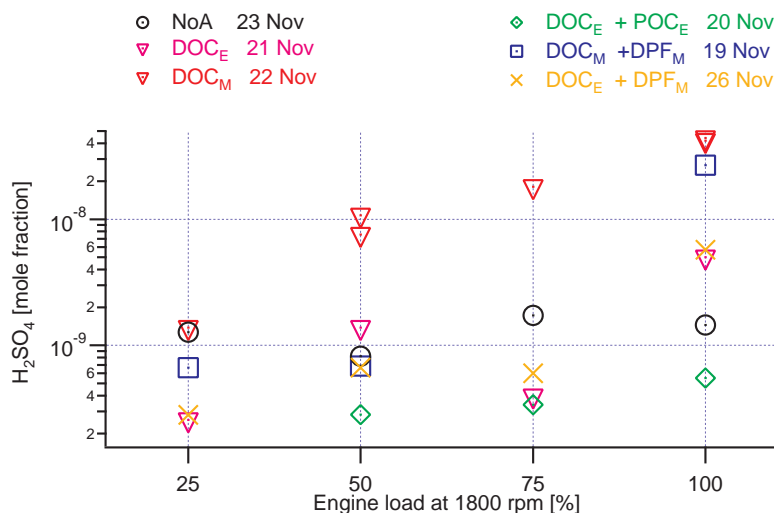


Abbildung 5.16: Schwefelsäure-Molfraktion als Funktion der Motorlast: Vergleich aller verwendeten ATS.

aber auch 3 mal größer als im Februar (17.2 nmol/mol) unter fast identischen Bedingungen (Vgl. mit **Abb. 5.6** und **Tab. 5.5**). Die maximale H_2SO_4 -Molfraktion der Kombination aus $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$ (blaues Symbol) ist mit 26.8 nmol/mol hingegen nur gut halb so groß im Februar (48.1 nmol/mol). Da laut MAN das ATS in der Zwischenzeit nicht ausgetauscht wurde, liegt die Ursache der Unterschiede weniger in der Produktion von Schwefelsäure (obwohl natürlich auch der Katalysator altert), als in den STR-Effekten. Während der beiden Kampagnen waren DOC-Modul und Kombination von MAN in umgekehrter zeitlicher Reihenfolge ins Abgas eingebaut. Im Februar wurde immer zuerst das DOC-Modul allein benutzt (am Anfang und nach NoA-Messungen) und anschliessend das DPF-Modul hinzugefügt. Der DOC wurde vorbehandelt, d.h. er hatte Schwefelsäure eingelagert, und konnte in Kombination mit dem DPF mehr H_2SO_4 wieder abgeben. Im November wurde das DOC-Modul am Vortag der DOC-Messung als Bestandteil der Kombination aus DOC + DPF komplett vorbehandelt, wohingegen diese zuvor einen Tag mit schwefelfreiem Kraftstoff gespült wurde. Deshalb zeigt **Abb. 5.16** näherungsweise das Maximum der möglichen Schwefelsäuremolfraktion im Fall DOC_M , nicht aber im Fall $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$ (Vergleiche mit Abschnitt: STR-Effekte).

Ein ähnlicher Effekt ist auch für die Ecocat-Systeme zu erkennen. Die H_2SO_4 -Molfraktion des Vollastpunktes von DOC_E (magentafarbenes Symbol) ist mit rund 5 nmol/mol um den Faktor 10 größer als die Molfraktion der Kombination aus $\text{DOC}_E + \text{POC}_E$ mit 0.6 nmol/mol. Hier waren beide Systeme in verschiedenen Abgastrommeln untergebracht, die Unterschiede in der abgegebenen Molfraktion resultierten aus dem unterschiedlichen STR-Verhalten der fabrikneuen ATS-Trommeln (Vergleiche mit Abschnitt: STR-Effekte). Die Kombination aus DOC + POC bietet eine größere Oberfläche an, um Schwefelsäure einzulagern. Wie stark diese Effekte die H_2SO_4 -Molfraktion dominierten, erkennt man auch daran, dass die maximale H_2SO_4 -Molfraktion mit $\text{DOC}_E + \text{POC}_E$ kleiner ist als ohne Nachbehandlung, also ohne katalytische Oxidation von SO_2 . Es ist aufgrund der dominierenden Einlagerungsprozesse nicht möglich, mit den vorliegenden Messungen die Systeme von Ecocat mit denen von MAN zu

vergleichen. Dafür wären vergleichende Messläufe über längere Zeit nötig.

Insgesamt konnten die Ergebnisse der Schwefelsäuremessungen vom Februar bestätigt werden: Durch die Abgasnachbehandlung von MAN wird die H_2SO_4 -Molfraktion gegenüber dem unbehandelten Abgas stark erhöht, für den November ergibt sich sogar ein Faktor von 60 (mindestens 20 aufgrund des großen Gesamtfehlers, siehe **Tab. 5.5**). Damit können vorangegangene Pilot- H_2SO_4 -Messungen am Teststand korrigiert werden, bei denen unter vergleichbaren Bedingungen nur ein Anstieg um den Faktor 10 ([Sch06]) beobachtet wurde. Allerdings war der damalige Messaufbau für H_2SO_4 -Messungen nur bedingt geeignet, unter anderem führte die damals benutzte Zuleitung zum Massenspektrometer zu einem Verlust von ca. 95 % der im Abgas vorhandenen Schwefelsäure (Kap. 4.1).

5.2.2 Effizienz der Schwefelsäurekonversion

Im November wurden während einzelner Messläufe erneut Sulfatdaten über Filtermessungen im Abgas gewonnen und von MAN zur Verfügung gestellt. Wie im Februar (Kap. 5.1.2) konnte so die Konversionseffizienz des Kraftstoffschwefels bezüglich der vom CIMS-Gerät gemessenen Schwefelsäure mit der Konversionseffizienz bezüglich der Sulfatdaten verglichen werden. Unter der Annahme, dass das gebildete SO_3 komplett zu Schwefelsäure umgewandelt wird, müssten die Konversionsraten identisch sein.

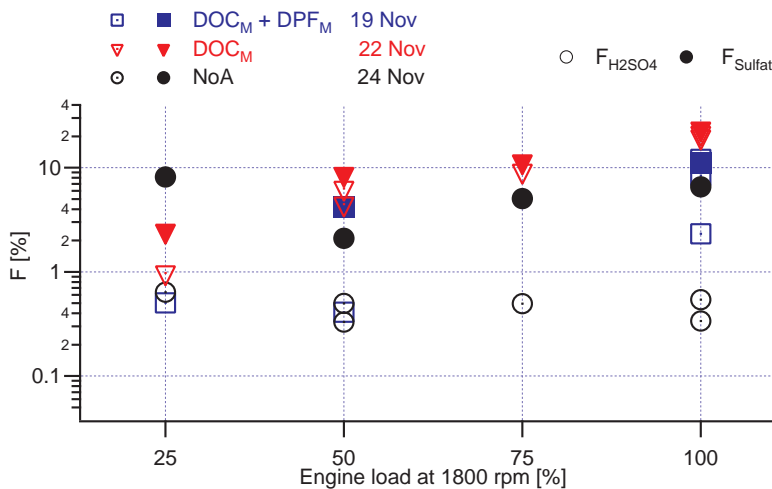


Abbildung 5.17: Konversionseffizienz bezüglich Schwefel VI als Funktion der Motorlast bei verschiedenen ATS: Vergleich von $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ mit F_{Sulfat} vom 24.11.07 (NoA), 22.11.07 (DOC_M) und 19.11.07 ($\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$).

In **Abbildung 5.17** werden die Konversionsraten resultierend aus der Schwefelsäuremessung mit denen aus den Sulfatmessungen von MAN verglichen. Die vollen Symbole zeigen die Konversionsrate F_{Sulfat} , entsprechen also Mittelwerten über die letzte Viertel Stunde einer Laststufe. Die leeren Symbole zeigen die Konversionsrate $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ und entsprechen wieder Werten gemittelt über 20 Spektren am Ende der jeweiligen Laststufe. Es ist zu beachten, dass die Sulfatproben wie im Februar nur einmal pro Laststufe entnommen wurden. Un-

terschiede innerhalb einer Laststufe aufgrund von zeitlich veränderlichen Einlagerungs- und Freisetzungprozessen konnten so nicht festgestellt werden. Die Vollastwerte von $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ und F_{Sulfat} , sowie deren Fehler sind in **Tabelle 5.5** zu finden.

Die größte Übereinstimmung zwischen Sulfat- und Schwefelsäuredaten zeigen die Werte vom DOC_M (rote Symbole). Die Vollast-Konversionsrate F_{Sulfat} stimmt mit 23.4% innerhalb der Fehleregrenzen mit $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (21.3%) überein. Auch für die niedrigeren Motorlasten sieht man eine gute Übereinstimmung. Für das kombinierte ATS $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$ ist dagegen nur bei 100% Last eine Übereinstimmung zu erkennen ($F_{\text{Sulfat}} \approx F_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx 11\%$). Im Vergleich mit den Konversionsraten vom Februar (**Abb. 5.8, Tab. 5.5**) fällt auf, dass die Werte für DOC_M und $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$ vertauscht sind, das jeweils zuerst benutzte ATS erreichte nur niedrige maximale Konversionseffizienzen von 7% (DOC) bzw. 12% (DOC+DPF), das im Anschluss benutzte und zumindest zum Teil "vorgespülte" ATS führte dann zu doppelt (DOC+DPF) oder dreifach (DOC) so großen Konversionsraten. Für den DOC von MAN konnte so im November eine maximale Konversionsrate von $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ von 21.3% bestimmt werden, was einer Erhöhung gegenüber dem unbehandelten Abgas um den Faktor 70 (mindestens 22 aufgrund des Gesamtfehlers) entspricht. Die größte Konversionsrate für die Kombination aus $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$ wurde im Februar erreicht (18%) und entspricht aber nur einer Erhöhung um den Faktor 18 (mindestens 6), was vor allem an höheren H_2SO_4 -Molfraktionen im Fall ohne Abgasnachbehandlung liegt. Aus dem Unterschied in der Steigerung der Konversionsraten kann aber nicht geschlossen werden, dass der DOC_M effektiver ist als die Kombination aus $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$. Neben der Unsicherheit aufgrund des großen Gesamtfehlers ist zu beachten, dass für keines der Systeme sicher ein Gleichgewicht aus STR-Effekten und Produktion abgewartet wurde (wobei die Kombination stärker betroffen ist, Vgl. Kap. 5.2.1), und so auch nicht die maximal mögliche Konversionsrate bestimmt wurde.

Die größte Abweichung zwischen den Sulfat- und H_2SO_4 -Daten ergibt sich wie im Februar für den Fall ohne Nachbehandlung (schwarze Symbole). Zwar zeigen weder F_{Sulfat} noch $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ eine Abhängigkeit von der Motorlast, aber F_{Sulfat} ist mit 6.5% um den Faktor 8 größer als $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (wenn auch deutlich kleiner als im Februar mit 18.2%).

Insgesamt konnte bestätigt werden, dass es eine Übereinstimmung zwischen Sulfat- und Schwefelsäuremessung nur bei großen H_2SO_4 -Molfraktionen im Abgas gibt. Bei niedrigeren Werten ergaben die Sulfatmessungen systematisch höhere und für den Fall NoA stets unrealistische Werte. Man muss also davon ausgehen, dass bei kleinerer H_2SO_4 -Produktion ein systematischer Fehler der Messung vorliegt und die Filtermethode nicht geeignet ist, um die Konversionseffizienz bezüglich Schwefel VI zu bestimmen. Für die Nachbehandlungssysteme von Ecocat, die dominiert durch Einlagerungsprozesse kleinere H_2SO_4 -Molfraktionen erzeugten (**Abb. 5.16**), wurde daher weder eine Übereinstimmung zwischen $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ und F_{Sulfat} erwartet noch gefunden, und die ermittelten $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ -Werte geben keine Auskunft über die tatsächliche Oxidationskraft der ATS von Ecocat (Vgl. **Abb. A.15**).

Abschließend sind in **Tab. 5.5** die Ergebnisse aller Schwefelsäuremessungen mit konventionellem Kraftstoff und die entsprechenden Konversionsraten zusammengestellt. Die fettgedruckten Werte entstammen Messreihen, bei denen am ehesten ein Gleichgewicht der STR-Effekte abgewartet wurde.

ATS	Datum	Max. H ₂ SO ₄ -Molfraktion [nmol/mol]	Max. F _{H₂SO₄} [%]	Max. F _{Sulfat} [%](±10 %)
NoA	26.02.07	4.6 ± 1.4	1.7 ± 0.5	18.2
NoA	26.02.07	2.7 ± 0.8	1.0 ± 0.3	
NoA	23.11.07	1.5 ± 0.4	0.6 ± 0.2	8.4
NoA	24.11.07	0.8 ± 0.2	0.3 ± 0.1	6.5
DOC _M	22.02.07	17.2 ± 5.5	6.6 ± 2.1	41.9
DOC _M	27.02.07	15.3 ± 5.1	5.8 ± 2.0	
DOC _M	22.11.07	48.3 ± 28.1	21.3 ± 12.4	23.4
DOC _M + DPF _M	23.02.07	46.2 ± 20.9	17.5 ± 7.9	34.2
DOC _M + DPF _M	01.03.07	48.1 ± 26.4	18.0 ± 9.8	
DOC _M + DPF _M	19.11.07	26.8 ± 8	12.0 ± 3.6	11.0
DOC _E	21.11.07	5.0 ± 1.5	2.2 ± 0.7	17.5
DOC _E + DPF _M	26.11.07	5.7 ± 1.7	2.5 ± 0.8	
DOC _E + POC _E	20.11.07	0.6 ± 0.2	0.2 ± 0.07	13.3
DOC _E + POC _E	27.11.07	0.6 ± 0.2	0.3 ± 0.07	
DOC _E + POC _E	28.11.07	194.2 ± 128.1	14.2 ± 9.4	4.2

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der Schwefelsäure- und Sulfat-Messergebnisse der MAN-Kampagnen im Februar und November 2007. Die Maximalwerte der Molfraktion und die H₂SO₄-Konversionsraten wurden jeweils für Vollast ermittelt und entsprechen Mittelwerten über 20 Spektren am Ende der jeweils letzten Vollaststufe. Es ist zu beachten, dass die Sulfatdaten über eine Viertelstunde und nur während der ersten Vollast bestimmt wurden und somit prinzipiell stärker von STR-Effekten im Abgas betroffen sind.

5.2.3 Organische Verbindungen

Obwohl die Kraftstoffverbrennung im Dieselmotor bei Sauerstoffüberschuss abläuft (Kap. 2.1.1), werden bei diesem Prozess auch unvollständig oxidierte und unverbrannte chemische Verbindungen freigesetzt. So werden neben den Stickoxiden und Kohlenmonoxid auch eine Vielzahl organischer Stoffe produziert. Zu diesen zählen neben den reinen Kohlenwasserstoffen auch andere kondensierbare organische Spurengase wie z.B. die Carbonsäuren (Kap. 2.2.3). Diese organischen Verbindungen sind von Bedeutung für das Wachstum der Aerosole im Abgas, gerade im Fall niedriger Schwefelsäure-Molfraktionen ([Ron07], [Fie05], Kap. 2.2.4). Als wichtiger Bestandteil der Aerosole der Nukleationsmode sind organische Verbindungen neben H₂SO₄ wahrscheinlich im hohen Maße an den schädlichen Auswirkungen der Nanopartikel auf die menschliche Gesundheit beteiligt (Kap. 2.5).

Mit dem CIMS-Gerät konnten während der Schwefelsäuremessungen im November eine Viel-

zahl dieser gasförmigen, organischen Stoffe detektiert werden. Im Gegensatz zu den Messungen im Februar (Kap. 4.2) wurde diesmal eine saubere Verdünnungstufe benutzt, die während der Kampagne mehrmals auf dauerhafte Verschmutzungen getestet wurde. Aufgrund der Nachweisreaktion ist davon auszugehen, dass hauptsächlich organische Säuren (:=OS) gemessen wurden. Die Nachweisreaktion für H_2SO_4 über einen Protonenaustausch (**Glg. 4.1**) ist unter atmosphärischen Bedingungen zunächst einmal sehr selektiv ([Arn80]). Um mit den Edukt-Clusterionen (**Tab. 4.1**) zu reagieren, muss die entsprechende Substanz eine größere Gasphasen-Säurestärke aufweisen als Salpetersäure, was für die meisten einprotonigen anorganischen Säuren nicht zutrifft. Die Acidität von organischen Säuren wird dagegen oft durch deren Struktureigenschaften verstärkt, wie durch zusätzlich vorhandene elektronenziehende funktionelle Gruppen (z.B. Carbonyl- oder Carboxylgruppen). Deshalb ist es plausibel, dass im Dieselabgas neben der Schwefelsäuresignatur zahlreiche weitere Linien nachgewiesen werden konnten. Leider war es bisher nicht möglich, die OS zu identifizieren. Zwar wurden die Linien einiger organischer Produkt-Ionen fragmentiert (Kap. 4.2), dies allein reicht aber aufgrund der Komplexität der organischen Chemie nicht aus, um die organischen Säuren eindeutig zu identifizieren, die Massenzahlen der Fragment-Ionen lassen immer noch eine große Anzahl möglicher organischer Verbindungen zu (siehe z.B. **Abb. B.1**). Es sind Laborexperimente vorstellbar, bei denen gezielt eine Carbonsäure verdampft, mit dem Massenspektrometer nachgewiesen und so identifiziert wird. Dem stehen aber die hohen Kondensationstemperaturen der Carbonsäuren im Weg, die zu hohen Wandverlusten im Messsystem führen würden und zusätzlich das Massenspektrometer kontaminieren können. Für zukünftige Messungen wäre es wichtig, zumindest einige Linien zu identifizieren, gerade im Hinblick auf ihren Einfluss auf das Wachstum von Nukleationsaerosolen (Kap.5.2.4) und deren gesundheitsschädliche Wirkung (Kap. 2.5). Aber auch ohne die genaue Identifikation der einzelnen OS konnten aus den vorliegenden Abgas-Messungen Erkenntnisse über organische Verbindungen im Dieselabgas gezogen werden.

Für eine quantitative Analyse wurde auf Grundlage der sogenannten Parallel-ACIMS-Formel (Kap. 3.1) für einzelne Linien X im Spektrum eine Konzentration [X] im Strömungsreaktor bestimmt:

$$[\text{X}] = \frac{1}{k(\text{T}) \cdot \tau(\text{p}, \text{T})} \cdot \frac{\text{ZR}(\text{X})}{\sum \text{ZR}(\text{Prod})} \cdot \ln \left(1 + \frac{\sum \text{ZR}(\text{Prod})}{\sum \text{ZR}(\text{Edu})} \right) \cdot \text{D}(\text{NT1}) \quad (5.6)$$

ZR(X) ist die mit dem Spektrometer gemessenen Zählrate auf der Masselinie X, von der die Molfraktion bestimmt werden soll. $\sum \text{ZR}(\text{Edu})$ entspricht der Zählrate der Summe der Eduktionen und $\sum \text{ZR}(\text{Prod})$ der Zählrate der Summe von allen anderen Ionen, die im Spektrum auftauchen (Vgl. mit Kap. 4.1.3). D ist der Verdünnungsfaktor, τ die Reaktionszeit und k der Ratenkoeffizient der Nachweisreaktion (siehe **Tab. 4.2**).

Analog kann man die Summe aller Säuren im Spektrum ohne Schwefelsäure [SumX], also die Summe aller OS bestimmen:

$$[\text{SumX}] = \frac{1}{k(\text{T}) \cdot \tau(\text{p}, \text{T})} \cdot \frac{\text{ZR}(\text{SumX})}{\sum \text{ZR}(\text{Prod})} \cdot \ln \left(1 + \frac{\sum \text{ZR}(\text{Prod})}{\sum \text{ZR}(\text{Edu})} \right) \cdot \text{D}(\text{NT1}) \quad (5.7)$$

$$= \frac{1}{k(\text{T}) \cdot \tau(\text{p}, \text{T})} \cdot \ln \left(1 + \frac{\sum \text{ZR}(\text{Prod})}{\sum \text{ZR}(\text{Edu})} \right) \cdot \text{D}(\text{NT1}) - [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (5.8)$$

Die einzelnen Zählraten wurden bezüglich des Geräteuntergrunds und ihrer jeweiligen Diskriminierung (Kap. 4.1.3) korrigiert. Die Molfraktion der Summe aller organischen Säuren erhält man nach der Korrektur bezüglich des Drucks und der Temperatur im Strömungsrohr auf Normalbedingungen (analog zu **Glg. 4.9**). Es ist allerdings zu beachten, dass mit dieser Methode nur eine Untergrenze für die gemessenen OS bestimmt wird. Es wird für alle (unbekannten) Nachweisreaktionen die Stoßrate als Ratenkoeffizient angenommen. Je mehr der reale Ratenkoeffizient für die Nachweisreaktionen der einzelnen organischen Säuren davon abweicht, desto mehr wird die wahre Konzentration des jeweiligen Stoffes und auch die Gesamtsumme der detektierten OS unterschätzt. Außerdem werden Folgereaktionen der Säuren ausgeschlossen (bis auf eine Approximation im Fall hoher Schwefelsäurekonzentration im SR, Vgl. mit Kap. 4.1.3) Im Folgenden wird daher vor allem auf relative Veränderungen der organischen Säuren mit den Motorparametern eingegangen.

Zeitreihen

In diesem Abschnitt wird für ausgewählte Messtage der zeitliche Verlauf der Summe der mit CIMS gemessenen organischen Säuren mit dem Verlauf der H_2SO_4 -Molfraktion verglichen. Zusätzlich zur Gesamtsumme der Molfraktionen aller von uns gemessenen OS (:= **[SumX]**) werden auch die Molfraktionen der Produkt-Ionen auf der 226 amu Linie (:= **[226]**) und der 204 amu Linie (:= **[204]**) untersucht. Beide Linien konnten während der Messungen im Februar fragmentiert, aber nicht eindeutig identifiziert werden (**Abb. 4.13, 4.14, Abb. B.1**). Es besteht aber die Vermutung, dass es sich bei der Linie auf 204 amu um das Reaktionsprodukt einer organischen Säure handelt, deren Kernfragment ein Bisulfat-Ion (HSO_4^-) enthält (siehe Kap. 4.2).

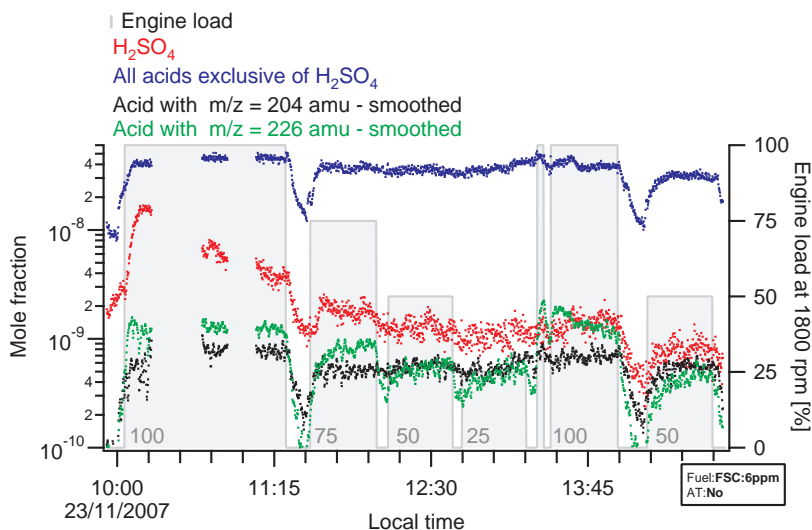


Abbildung 5.18: Zeitreihen einiger Molfraktionen vom 23.11.2007, ATS: NoA (Messparameter in **Tab 5.4**). Rot: $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, Blau: $[\text{SumX}]$, Schwarz: $[204]$, Grün: $[226]$.

Abbildung 5.18 zeigt den zeitlichen Verlauf der H_2SO_4 -Molfraktion (rot) vom 23.11.07

(ATS: NoA), sowie die Molfraktionen [SumX] (blau), [226] (grün) und [204] (schwarz). Man erkennt zu Beginn der Messung einen deutlichen Unterschied zwischen dem Verlauf der H_2SO_4 -Molfraktion und [SumX]. Während H_2SO_4 -Molfraktion während der ersten Volllast noch absinkt und im Anschluss kaum Laststufenabhängigkeit zeigt, ist die Molfraktion der Summe der OS, wie für eine Messungreihe ohne Abgasnachbehandlung erwartet, über die gesamte Dauer der Messung unabhängig von der Motorlast. Das Verhalten von H_2SO_4 entspricht dem bei fast identischen Messungen im Februar beobachteten Effekt, dass bei der ersten Benutzung des Leerrohrs erst noch ein Reservoir aus Kontaminations-Schwefelsäure ‐aufgebraucht‐ wird, bevor die Schwefelsäure das erwartete von der Motorlast unabhängige Verhalten zeigt (Vgl. mit **Abb.5.4**). Die Molfraktion der 204 amu Linie zeigt nahezu den gleichen Verlauf wie die Summe aller organischen Säuren. Im Gegensatz dazu variiert die Molfraktion der 226 amu Linie deutlich mit der Laststufe. Unter 100 % Last ist sie z.B. mehr als doppelt so groß wie unter 25 % Last. Ob diese Variation mit der Motorlast echt ist, oder zum Beispiel aus leicht veränderten Temperaturen im Strömungsreaktor resultiert (z.B. wegen eines temperaturabhängigen Ratenkoeffizienten der Nachweisreaktion), ist mit unseren Messungen nicht zu unterscheiden.

Es kann festgehalten werden, dass die Summe aller mit CIMS detektierten organischen Säuren ohne Abgasnachbehandlung wie die Schwefelsäure fast unabhängig von der Laststufe ist, dies aber nicht für alle Einzellinien im Spektrum gilt.

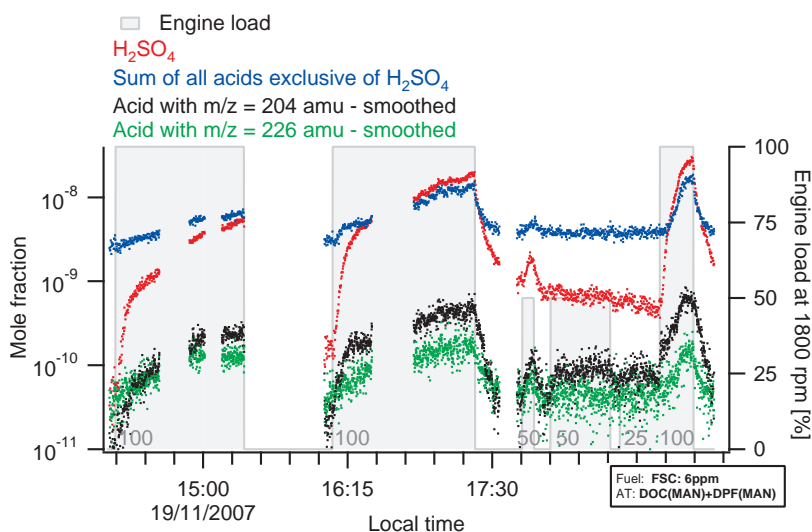


Abbildung 5.19: Zeitreihen der Molfraktionen vom 19.11.2007, ATS: $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$ (Messparameter in **Tab 5.4**). Rot: $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, Blau: [SumX], Schwarz: [204], Grün: [226].

In **Abbildung 5.19** ist der zeitliche Verlauf der oben genannten Molfraktionen für den 19.11.07 (ATS: $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$) zu sehen. Man erkennt zunächst eine Übereinstimmung des relativen Linienverlaufs zwischen der H_2SO_4 -Molfraktion (rot) und der Molfraktion Summe aller organischen Säuren [SumX] (blau). Beide sind abhängig von der Motorlast und erreichen am Ende jeder 100 % Laststufe einen höheren Wert. Allerdings hat [SumX] einen größeren Untergrundwert und wächst während der ersten Volllaststufe nur um den Faktor 3 ($[\text{H}_2\text{SO}_4]$

wächst um den Faktor 30 gegenüber dem Untergrundwert). Auch der Anstieg von [SumX] innerhalb der Volllaststufen ist weniger steil als der von $[\text{H}_2\text{SO}_4]$. Der fast instantane Sprung zu hohen Werten zu Beginn der ersten beiden Volllaststufen fehlt für [SumX] ganz. Diese Unterschiede finden sich abgeschwächt auch in den Molfraktionen der beiden Einzellinien wieder. Während sich die Molfraktion der 226 amu Linie (grün) analog zur Summe der OS verhält, entspricht der Verlauf der Molfraktion der 204 amu Linie eher dem der Schwefelsäure-Molfraktion (vor allem im Bezug auf den Anstieg zu Beginn der Volllaststufen).

Die Zeitreihe belegt also, dass die mit dem Massenspektrometer detektierten organischen Säuren durch das Nachbehandlungssystem: $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$ beeinflusst werden. Ob die Katalysatorkombination aber tatsächlich auch organische Verbindungen produziert, oder aber nur STR-Effekte beobachtet wurden, kann mit der vorliegenden Zeitreihe nicht entschieden werden. Es ist auch nicht auszuschließen, dass einerseits organische Verbindungen durch das ATS katalytisch erzeugt werden, während andere zerstört und/oder zurückgehalten werden. Der zeitliche Verlauf der Molfraktion der 204 amu Linie, der abgeschwächt dem der H_2SO_4 -Molfraktion entspricht (wie auch in **Abb. A.5**), deutet darauf hin, dass zumindest der Vorläufer dieser Säure im Nachbehandlungssystem erzeugt wird. Zusammen mit den Ergebnissen der Fragmentierung, die auf ein HSO_4^- -Fragment-Ion hinweisen (siehe Kap. 4.2), ist das als ein Indiz für die Annahme zu werten, dass das entsprechende Molekül wie H_2SO_4 über die SO_3 -Konversion am Katalysator entsteht.

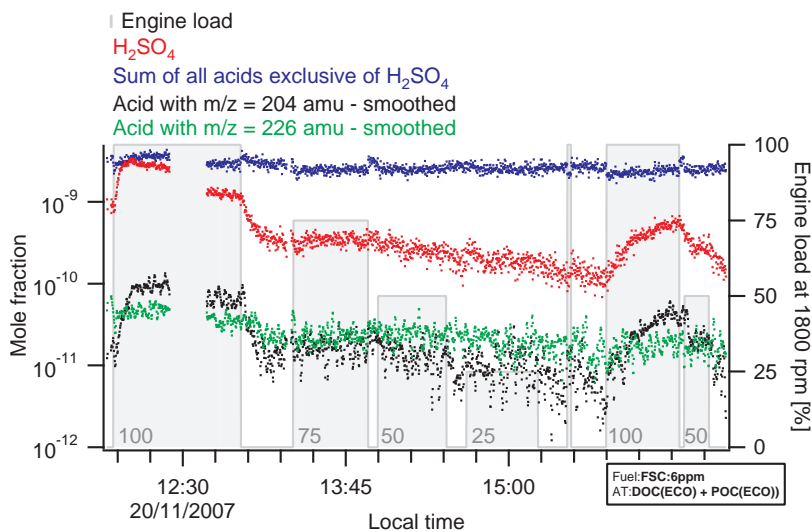


Abbildung 5.20: Zeitreihen der Molfraktionen vom 20.11.2007, $\text{DOC}_E + \text{POC}_E$ (Messparameter in **Tab 5.4**). Rot: $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, Blau: [SumX], Schwarz: [204], Grün: [226].

Abbildung 5.20 zeigt den zeitlichen Verlauf von $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (rot), [SumX] (blau), [204] (schwarz) und [226] (grün) vom 20.11.07 ($\text{DOC}_E + \text{POC}_E$). Diese Zeitreihe zeigt, dass die organischen Säuren durch das neue Nachbehandlungssystem von Ecocat noch stärker beeinflusst werden als die Schwefelsäure. [SumX] bleibt während der gesamten Zeitreihe konstant auf dem Druckluftwert zwischen den Laststufen, während $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ zumindest eine leichte Abhängigkeit von der Motorlast zeigt (Vgl. mit Text zu **Abbildung 5.9**). Folglich wur-

den durch das neue Nachbehandlungsmodul fast alle organischen Verbindungen aus dem Abgas entfernt. Ob diese nun zertört oder nur vorübergehend eingespeichert wurden, lässt sich mit dieser Messung nicht beantworten (Gleiches gilt für den 27.11.08 (**Tab. 5.4**) - siehe **Abb. A.8**). Wie in der vorherigen Abbildung entspricht der zeitliche Verlauf von [204] wieder dem der Schwefelsäure-Molfraktion während sich [226] wie die Molfraktion der Summe aller OV verhält.

Fasst man die oben diskutierten Zeitreihen zusammen, kommt man zu folgenden Ergebnissen: Im Fall ohne Abgasnachbehandlung ist die Summe der organischen Säuren, wie auch die Schwefelsäure nicht abhängig von der Motorlast (bis auf Anfangseffekte). Mit dem "gebrauchten" Nachbehandlungssystem von MAN ($\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$) zeigt die Summe der organischen Säuren eine im Vergleich zu H_2SO_4 abgeschwächte Abhängigkeit von der Laststufe, wobei mit den vorliegenden Messungen nicht zwischen STR-Effekten oder der möglichen Zerstörung und Produktion der Substanzen am Katalysator unterschieden werden kann. Mit einem neuen System von Ecocat ($\text{DOC}_E + \text{POC}_E$) hingegen werden sogar über Tage fast alle OS aus dem Abgas entfernt.

Desweiteren zeigt der zeitliche Verlauf der betrachteten Einzellinien, dass sich nicht alle organischen Verbindungen gleich verhalten. Einige, wie die Substanz die auf der 204 amu Linie nachgewiesen wird, scheinen wie Schwefelsäure im Nachbehandlungssystem gebildet zu werden, während andere Säuren, wie die, die auf der 226 amu Linie detektiert wird, ein von Schwefelsäure abweichendes, bisher nicht verstandenes Verhalten zeigen.

Einfluss des Dieselkraftstofftyps auf organische Verbindungen im Abgas

Um den Einfluss des verwendeten Kraftstofftyps auf die OS im Abgas zu untersuchen, werden zunächst die Ergebnisse von zwei Messungen ohne Abgasnachbehandlung (16.11.07 und 23.11.07) miteinander verglichen. Für diese Tage sind alle Motorparameter bis auf den verwendeten Kraftstoff identisch (**Tab 5.4**), und die organischen Säuren werden nicht durch ein Nachbehandlungssystem beeinflusst.

Abbildung 5.21 zeigt gemittelte Massenspektren der Vollaststufe vom 16.11.07 (schwarz) und vom 23.11.07 (blau). Zur Kontrolle ist auch ein gemitteltes Massenspektrum einer Untergrundmessung mit gereinigter Druckluft von MAN mit dargestellt.

Zwischen dem Druckluftspektrum und dem NExBTL-Spektrum ist fast kein Unterschied zu erkennen. Nur einzelne Linien zeigen eine Erhöhung gegenüber der Untergrundmessung, wie die Linie bei 103 amu oder 204 amu. Allerdings muss beachtet werden, dass auch Parameter wie die Temperatur im Strömungsrohr, die bei der Untergrundmessung etwa 20°C niedriger war, den Nachweis einzelner Massenlinien beeinflussen können, z. B. durch temperaturabhängige Ratenkoeffizienten der Nachweisreaktion.

Die Unterschiede zwischen dem NExBTL-Spektrum und dem Spektrum mit konventionellem Dieselkraftstoff sind weit größer. Praktisch alle Massenlinien vom 23.11.07 sind gegenüber der Messung vom 16.11.07 erhöht, es entsteht der Eindruck eines "Linienbergs". Einzelne Massenlinien sind mit dem konventionellen Kraftstoff um mehr als den Faktor 10 erhöht gegenüber der Messung mit NExBTL, wie die Linie bei 204 amu (Faktor 14), oder die Linie bei 192 amu (Faktor 20). Diese Unterschiede sind keinesfalls mit kleinen Schwankungen einiger Messparameter zu erklären. Die Nutzung von konventionellem Dieselkraftstoff führt augenscheinlich zu einer Erhöhung verschiedenster Substanzen im Abgas gegenüber der Verwendung von NExBTL.

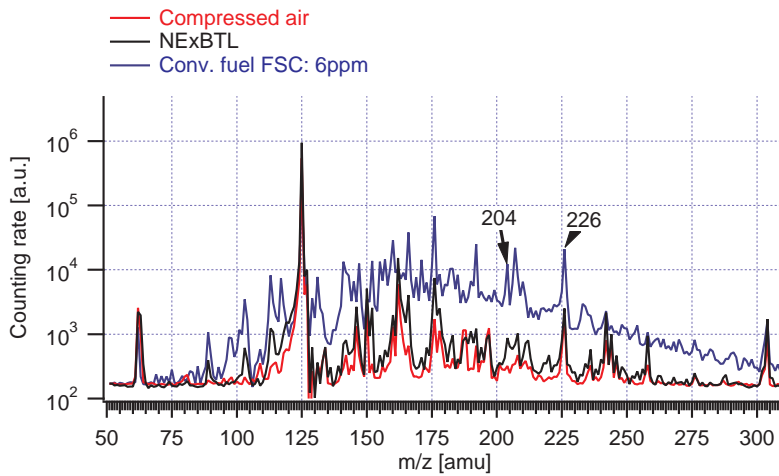


Abbildung 5.21: Massenspektren vom 16.11.07 (NExBTL), vom 23.11.07 (Konv. Kraftstoff FSC: 6 mg/kg) und von einer Druckluftmessung vom 16.11.07. Die Messparameter sind in **Tab 5.4** zu finden. Alle Spektren (gemittelt über 20 Einzelspektren) wurden am Ende der jeweils letzten Vollaststufe ermittelt.

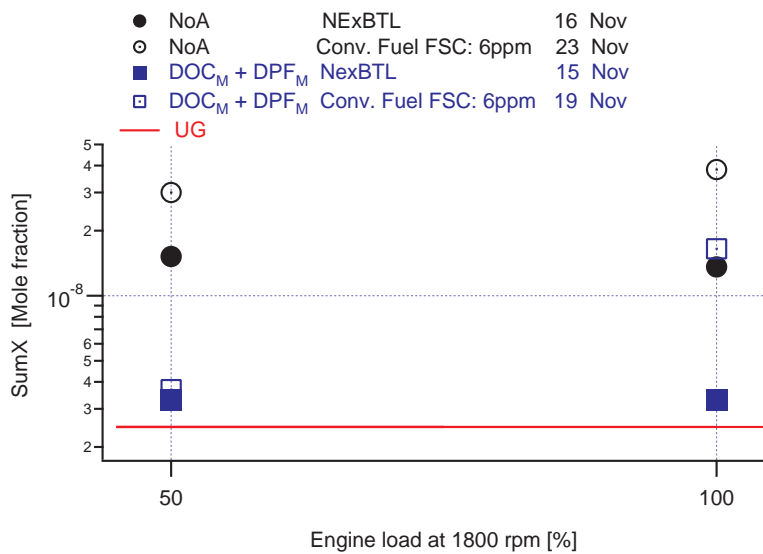


Abbildung 5.22: Einfluss des Dieselmotorkraftstoffes auf organische Säuren im Abgas: Vergleich von 15.11.07 (NExBTL) mit 19.11.07 (FSC: 6 mg/kg) - ATS: $DOC_M + DPF_M$, sowie 16.11.07 (NExBTL) mit 23.11.07 (FSC: 6 mg/kg) - ATS: NoA. Die Rote Linie entspricht dem Untergrundwert der Summe der OS mit Druckluft

Für einen quantitativen Vergleich der organischen Säuren in Abhängigkeit vom Kraftstofftyp wurden aus den Zeitreihen jeweils für die letzte Vollast- und 50 %-Stufe [SumX]-

Mittelwerte über 20 Spektren ermittelt. In **Abbildung 5.22** sind die [SumX]-Mittelwerte der oben betrachteten Messreihen ohne Abgasnachbehandlung eingetragen (16.11.07 und 23.11.07 - schwarze Symbole) und zusätzlich noch [SumX]-Werte von zwei Messreihen mit $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$ (15.11.07 und 19.11.07 - blaue Symbole), die sich ebenfalls nur durch den benutzten Kraftstoff unterscheiden (**Tab 5.4**). Außerdem ist ein Untergrundwert aus einer Druckluftmessung als rote Linie eingezeichnet.

In der Abbildung ist zu sehen, dass [SumX] im Fall ohne Abgasnachbehandlung unter Vollast für den konventionellen Kraftstoff fast um den Faktor 3 gegenüber der Messung mit NExBTL erhöht ist. Bei 50 % Last liegt der Faktor bei 2. Wie schon oben (**Abbildung 5.21**) vermutet, führt der Wechsel von NExBTL auf konventionellen schwefelarmen Kraftstoff zu einer Erhöhung der Molfraktion der Summe aller OS im Abgas. Es fällt aber auch auf, dass bei der Verwendung von NExBTL noch ca. 5 mal mehr organische Säuren im Abgas vorhanden sind als in der Druckluft, was in **Abb. 5.21** zunächst nicht auffällt und sich erst durch Integration über alle Linien ergibt. Weiterhin ist unabhängig vom Kraftstoff im Fall ohne Abgasnachbehandlung keine Laststufenabhängigkeit der [SumX]-Werte zu erkennen.

Mit Abgasnachbehandlung ($\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$, blaue Symbole) ist der Einfluss des Kraftstoffs auf die Molfraktion der Summe der organischen Säuren im Abgas nicht eindeutig. Die Werte vom 15.11.07 (blaue, volle Symbole) zeigen keine Laststufenabhängigkeit und entsprechen im Rahmen der Messunsicherheit der Druckluftmessung. Dagegen zeigt der 19.11.07 (blaue, leere Symbole) eine deutliche Abhängigkeit von der Motorlast. Der 50 % Wert liegt wie mit NExBTL im Bereich der Druckluftmessung, während die Summe der OS unter Vollast um mehr als den Faktor 4 erhöht ist. Dieser Wert entspricht noch nicht der maximalen Erhöhung der Molfraktion der Summe aller organischen Säuren. Wie in der Zeitreihe vom 19.11.07 (**Abb. 5.19**) zu sehen ist, war der Anstieg von [SumX] bis zum Ende der letzten Vollaststufe nicht abgeschlossen. Es ist also nicht auszuschließen, dass der Einfluss des Kraftstoffs auf die organischen Säuren im Abgas mit Nachbehandlung noch größer ist als ohne, z.B. durch die Bildung neuer Verbindungen im ATS. Allerdings ist es mit den vorliegenden Messungen nicht möglich, derartige Prozesse von Einlagerungseffekten zu unterscheiden.

Es kann festgehalten werden, dass mit NExBTL als Kraftstoff die Anzahl der mit CIMS gemessenen, organischen Säuren im Abgas deutlich gesenkt werden kann, mit oder ohne Abgasnachbehandlung. Der Grund hierfür liegt in der Zusammensetzung des NExBTL-Kraftstoffs, der im Vergleich zu konventionellen Dieseldieselkraftstoffen z.B. auch weit weniger Aromaten enthält (Kap. 2.3.5). Dieses Ergebnis deckt sich zumindest qualitativ mit den organischen Verbindungen (im folgenden mit **HC** bezeichnet), die von MAN im Fall ohne Abgasnachbehandlung gemessen wurden (genauer im folgenden Abschnitt). Diese ergaben einen Rückgang um einen Faktor von ca. 1.4 beim Wechsel von konventionellem Kraftstoff auf NExBTL (**Tab. B.1, B.2**).

Einfluss des ATS auf organische Verbindungen im Abgas - Vergleich mit Schwefelsäure

Um den Einfluss des verwendeten Nachbehandlungssystems auf die organischen Säuren im Abgas zu untersuchen, wurden die gemittelten [SumX]-Werte (also die Molfraktion der Summe aller organischen Säuren) der Vollaststufe aller Messtage mit schwefelarmem Kraftstoff und dem Motoröl von Neste (außer $\text{DOC}_E + \text{DPF}_M$) als Funktion der Schwefelsäure-Molfraktion dargestellt. Zusätzlich sind in **Abbildung 5.23** auch die Werte der Tage mit

NExBTL als Kraftstoff eingetragen.

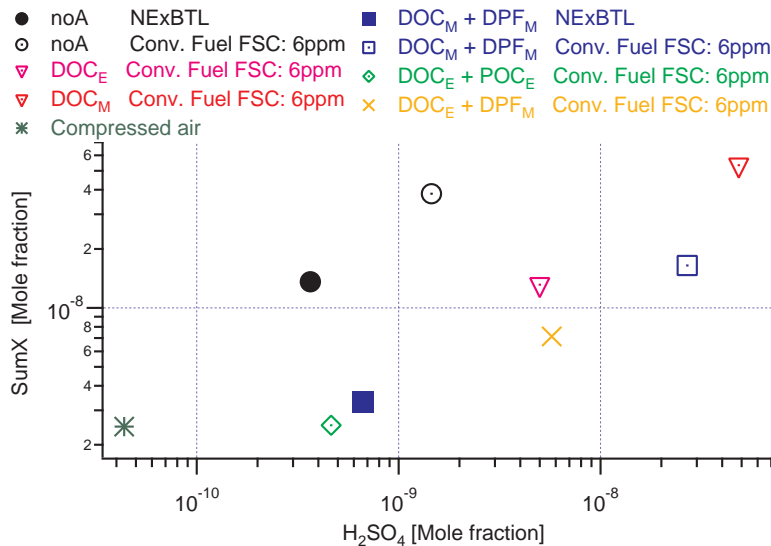


Abbildung 5.23: Molfraktion der Summe der mit CIMS detektierten organischen Säuren als Funktion der Schwefelsäure-Molfraktion im Abgas. Die einzelnen Punkte entsprechen Mittelwerten über 20 Spektren am Ende der letzten Vollaststufe des jeweiligen Tages.

Die Abbildung zeigt auf den ersten Blick eine (wenn auch schwache) positive Korrelation zwischen $[\text{SumX}]$ und $[\text{H}_2\text{SO}_4]$. Je größer die H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas ist, desto größer ist auch die Molfraktion der Summe der OS. Eine Ausnahme bilden die Werte ohne Nachbehandlung (schwarze Symbole). Beide sind jeweils zu höheren $[\text{SumX}]$ -Werten verschoben, aber durch eine vergleichbare Steigung miteinander korreliert wie die restlichen Punkte. Das bedeutet, dass im Fall ohne Nachbehandlung im Vergleich zur Schwefelsäure mehr organische Säuren detektiert werden. Das ist plausibel, da die Schwefelsäure hauptsächlich im Nachbehandlungssystem erzeugt wird, während viele der OS schon bei der Verbrennung und nicht erst katalytisch im Abgas entstehen (siehe oben). Allerdings wird der höchste $[\text{SumX}]$ -Wert bei der Messung mit dem DOC_M -Modul (rotes Symbol) erreicht, was nur durch die zusätzlichen Produktion zumindest einiger organischer Säuren im Nachbehandlungssystem zu erklären ist.

Der niedrigste $[\text{SumX}]$ -Wert ergibt sich mit der Kombination aus $\text{DOC}_E + \text{POC}_E$ (grünes Symbol), der Wert entspricht dem der Druckluftmessung (dunkelgrünes Symbol). Es ist mit den hier betrachteten Messungen nicht zu unterscheiden, ob die OS noch effektiver im Nachbehandlungssystem von Ecocat gespeichert werden als Schwefelsäure, oder ob viele der Säuren durch das ATS von Ecocat zerstört werden. Allerdings deuten frühere CIMS-Messungen am Teststand ([Sch06]) darauf hin, dass hauptsächlich Einlagerungseffekte für das Verschwinden der mit CIMS gemessenen organischen Säuren aus dem Abgas verantwortlich sind. So wurde bei einer mit unseren Messreihen vergleichbaren Pilot-Abgasmessung mit konventionellem Kraftstoff und *ohne* Nachbehandlung praktisch kein „Linienberg“ gesehen (Vgl. mit **Abb. 5.21**). Im Unterschied zu den vorliegenden Messungen wurde das Abgas hinter der Entnahmestelle aus dem Rohr (**Abb. 4.1**) über 4 m durch eine dünne ($\phi_{\text{Innen}} = 8 \text{ mm}$) beheizte

Teflonleitung geleitet. In diesem Fall konnten also nur Einlagerungseffekte für das Verschwinden der organischen Säuren verantwortlich sein. Das beweist zumindest, dass die mit dem Massenspektrometer nachzuweisenden OS auch bei Temperaturen um 100°C noch sehr klebrig sind. Um sicher zwischen Zerstörung und Einlagerung zu unterscheiden, müsste das zu untersuchende Nachbehandlungssystem bei zukünftigen Messungen ausgeheizt werden. Dies müsste aber bei sehr hohen Temperaturen geschehen, da einige der OS wahrscheinlich über sehr hohe Siedetemperaturen verfügen. Darauf weisen auch Laborexperimente hin, bei denen Sammlerproben bis zu 420°C ausgeheizt wurden (Vgl. Kap. 5.2.1 Abschnitt: "Sammlermessungen"). Dabei konnte zwar Schwefelsäure von den Rohrwänden gelöst werden, aber kaum andere im Abgas detektierte Säuren. Die endgültige Auswertung dieser Messungen steht zum jetzigen Zeitpunkt noch aus. Es ist aber davon auszugehen, dass durch Ablagerung an allen Rohrwänden, die Molfraktion der tatsächlich gebildeten organischen Säuren noch weiter unterschätzt wurde.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Korrelation zwischen H_2SO_4 und der Summe der OS recht schwach ausgeprägt ist. Die Schwefelsäure variiert um drei, die Summe der OS nur um eine Größenordnung. Das liegt hauptsächlich daran, dass die Summe der mit CIMS-Messungen detektierten Verbindungen aus vielen einzelnen organischen Säuren besteht, die sich zwar zum Teil wie die Schwefelsäuresignaturen verhalten, zum Teil aber auch anders (Vgl. Abschnitt: "Zeitreihen"). Im Unterschied zu H_2SO_4 entstehen viele OS schon bei der Verbrennung (Kap. 2.2.2), während die Schwefelsäure überwiegend katalytisch erzeugt wird. Als ein wichtiges Ergebnis der Messungen konnte aber auch gezeigt werden, dass ein Teil dieser organischen Säuren auch erst im Nachbehandlungssystem erzeugt wird, denn die höchsten Molfraktion der Summe der OS wurde mit dem DOC von MAN gemessen. Damit könnten diese Substanzen, neben der Schwefelsäure, auch eine Rolle beim Wachstum von Nukleationspartikeln im nachbehandelten Abgas spielen. Leider konnte mit den hier betrachteten Messungen nicht eindeutig entschieden werden, ob die niedrigeren [SumX]-Werte im Fall der kombinierten Abgasnachbehandlung (für MAN und Ecocat) ausschliesslich durch Einlagerungsprozesse oder auch durch die Zerstörung einiger Säuren im ATS bedingt sind.

Auf jeden Fall unterscheiden sich die mit CIMS gemessenen organischen Säuren deutlich von den von MAN gemessenen Kohlenwasserstoffen (HC), die mit einem Flammen-Ionisationsdetektor (:= **FID** [Rot06]) nachgewiesen wurden. Mit diesem Gerät sollen alle brennbaren Kohlenwasserstoffe im Abgas detektiert werden können. **Abbildung 5.24** zeigt analog zur vorherigen Abbildung die Summe der mit FID detektierten Kohlenwasserstoffe als Funktion der Schwefelsäure-Molfraktion im Abgas. Ein Punkt entspricht jeweils einem Mittelwert (GSA: über 20 Spektren, HC über 15 Minuten) der zuletzt gefahrenen Vollaststufe. Beim Vergleich mit **Abbildung 5.23** fällt auf, dass es nur im Fall ohne Abgasnachbehandlung eine qualitative Übereinstimmung zwischen den OS und HC-Werten gibt. Allerdings steigt die Kohlenwasserstoff-Konzentration beim Wechsel von NExBTL auf konv. Kraftstoff nur um 1.4 die Molfraktion der Summe aller OS dagegen fast um den Faktor 3. Ansonsten zeigen die HC-Werte weder ein ähnliches Verhalten wie die OS noch eine Korrelation mit Schwefelsäure. Es ist festzustellen, dass unabhängig davon, welches ATS benutzt wurde, die Kohlenwasserstoffe vollständig oder fast vollständig aus dem Abgas entfernt wurden. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit früheren Messungen im Dieselabgas ([Vaa04b]). Außerdem zeigen die HC ohne Abgasnachbehandlung Variationen mit der Laststufe (**Tab. B.2**), die nicht zum relativ konstanten Verhalten von H_2SO_4 und den OS passt (**Abb. 5.18**). So wurden bei beiden Messungen ohne ATS und mit konventionellem Kraftstoff die jeweils höchsten Werte bei 25 %

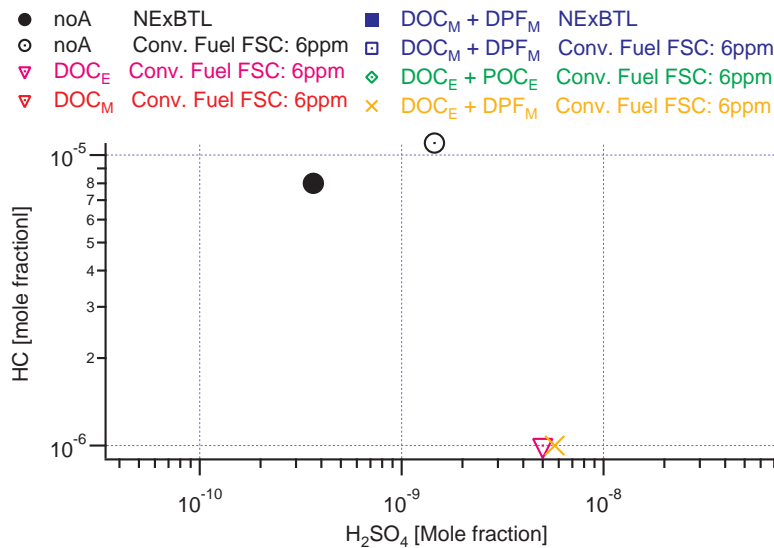


Abbildung 5.24: Summe der mit FID (Flammen-Ionisations-Detektor) detektierten Kohlenwasserstoffe als Funktion der Schwefelsäure-Molfraktion im Abgas. Die HC-Werte entsprechen Mittelwerten über 15 Minuten am Ende einer Vollaststufe. Die Symbole in der Legende, die in der Abb. nicht auftauchen, entsprechen HC-Werten unterhalb der Nachweisgrenze.

Last gemessen, ein Verhalten das ebenfalls schon von [Vaa04b] beobachtet wurde. Nur mit NExBTL wird die höchste Kohlenwasserstoff-Konzentration bei Vollast erreicht.

Insgesamt ist festzustellen, dass nicht alle mit der CIMS-Methode detektierten organischen Säuren auch mit dem FID nachgewiesen werden konnten. Sehr deutlich wird das im Fall der Nachbehandlung mit dem Oxidationskatalysator von MAN, der einerseits alle HC zerstört und gleichzeitig die insgesamt höchste Molfraktion der Summe aller OS erzeugt. Die Ursache dafür muss nicht allein im Nachweisprinzip liegen, genauso wichtig könnten Einlagerungsprozesse im Messaufbau der HC-Messung sein. Auf jeden Fall scheint es im Hinblick auf das Verständnis von Nukleationsprozessen nicht sinnvoll, die organischen Verbindungen im Abgas nur mit einem FID zu messen. Da einige der mit CIMS gemessenen organischen Säuren aus dem Abgas, neben Schwefelsäure, von entscheidender Bedeutung für Bildung und Wachstum von Nukleationspartikeln (nächstes Kapitel) sein können, wäre ein nächster wichtiger Schritt die Identifikation dieser Säuren.

5.2.4 Vergleich der H_2SO_4 - mit Aerosolmessungen

Bei der Messkampagne im November wurden von Wissenschaftlern der TUT (Tampere University of Technology) verschiedene Aerosolparameter gemessen. Der Messaufbau am Teststand entspricht dem von ([Vaa04b]). Dabei wird das Abgas direkt nach der Entnahme in einer feinporigen Verdünnungsstufe ([Mik01]) mit $30^\circ C$ warmer, partikelfreier Druckluft verdünnt. Erst durch die Abkühlung ist die Entstehung der sekundären Aerosole der Nukleationsmode möglich, diese nukleieren direkt in der Verdünnung ([Pyy07]). Da die Entstehung dieser sekundären Teilchen mit der natürlichen Bildung hinter dem Dieselauspuff vergleichbar ist

([Ron06]), sind die Messergebnisse auch auf die Umwelt übertragbar. Anschließend gelangt das Abgas in eine sog. **“Ageing Chamber“** (Alterungskammer) in der die Verweilzeit 2.6 Sekunden beträgt und die neu gebildeten Teilchen auf eine detektierbare Größe von mehr als 3 nm anwachsen. Hinter der Kammer wird das Abgas noch weiter verdünnt und zu den Aerosolmessgeräten geleitet. Parallel dazu kann das Abgas auch erst durch einen Thermodenuder (Dekati) geleitet werden. Dieser kann bis auf 270°C geheizt werden und entfernt so die volatilen Anteile der Aerosole. So kann zwischen komplett volatilen und semivolatilen Teilchen unterschieden werden. Die eigentliche Aerosolmessung setzt sich zusammen aus einem SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer [Wan90]) und einem ELPI (Electrical Low Pressure Impactor [Kes92]), beide werden parallel betrieben. Durch diese werden zeitaufgelöste Aerosolgrößenverteilungen bestimmt, die je nach Motoreinstellungen neben der Rußmode auch eine Nukleationsmode aufweisen. Eine kurze Zusammenfassung der bisherigen Forschungsergebnisse bezüglich Entstehung und Zusammensetzung der Aerosole im Dieselaabgas findet sich in Kapitel 2.2.4 und 2.3.4.

Im Rahmen dieser Arbeit ist vor allem der Zusammenhang zwischen Entstehung und Wachstum sekundärer Nukleationsteilchen und der mit dem CIMS-Gerät gemessenen Schwefelsäure von Interesse. Ein Zusammenhang zwischen dem Kraftstoff-Schwefelgehalt bei der Nutzung eines Dieselmotors mit Abgasnachbehandlung und der Entstehung einer Nukleationsmode wurde bereits in früheren Dieselmotor-Experimenten gesehen ([Vaa04b], [Vog03], [Gie05], [Ron06]). Außerdem wurde in einem Pilotexperiment unserer Gruppe, in Zusammenarbeit mit finnischen Wissenschaftlern, erstmals eine direkte Korrelation zwischen der Emission von Nukleationspartikeln und Schwefelsäure an einem Dieselaauto mit kombinierter Abgasnachbehandlung beobachtet ([Arn06]). Allerdings sind gerade bezüglich des quantitativen Einflusses von H_2SO_4 auf die Bildung und das Wachstum der Nukleationsmode noch Fragen offen, zum einen weil Aerosole erst ab einer Größe von 3 nm nachweisbar sind, zum anderen weil bisher keine systematischen, quantitativen H_2SO_4 -Messungen im Dieselaabgas vorliegen. Die Messkampagne bei MAN im November 2007 vereint nun beides, es wurden zeitgleich an einem Testmotor (unter kontrollierten Bedingungen) sowohl die interessierenden Aerosolparameter als auch quantitativ Schwefelsäure gemessen.

Während der Messkampagne im November wurden zwei verschiedene Nukleationsmoden detektiert. Wurde das Abgas gar nicht oder nur mit einem Oxidationskatalysator nachbehandelt, hatten die entstehenden Teilchen, insofern Nukleation beobachtet wurde, einen semivolatilen Charakter. Dies wurde mit einem Thermodenuder durch Abdampfen der flüchtigen Schichten nachgewiesen. Dabei blieb ein Kern erhalten, von dem vermutet wird, dass er aus den metallischen Bestandteilen des Motoröls besteht (Additive) und schon bei der Verbrennung gebildet wird ([Ron07]). Im Fall der kombinierten Nachbehandlung mit dem Dieselpartikelfilter von MAN wurden dagegen rein volatile Nukleationsteilchen detektiert, die im Durchschnitt auch einen kleineren geometrischen Durchmesser hatten. Eine Besonderheit stellt der 28.11.07 dar. An diesem Tag wurde unter Volllast zum Teil eine doppelte Nukleationsmode beobachtet, bestehend aus einem volatilen Anteil von Partikeln mit kleinerem und einem semivolatilen Anteil mit größerem durchschnittlichen Durchmesser. Auf die Besonderheiten der einzelnen Messtage und die daraus zu ziehenden Folgerungen, vor allem in Kombination mit den Ergebnissen der Schwefelsäuremessungen, wird in den folgenden Abschnitten eingegangen. In **Tabelle 5.6** sind zunächst alle für die vorliegende Arbeit interessierenden Aerosolparameter zusammengestellt.

Datum	ATS DK/FSC	Art der Nukleationsmode	$N_{\text{tot}} \cdot 10^8$ [cm^{-3}]	$V_{\text{tot}} \cdot 10^{10}$ [$\text{nm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-3}$]	Diam [nm]
15.11.2007	DOC _M + DPF _M NE _x BTL	Volatil	0.03	0.01	4.0
16.11.2007	NoA NE _x BTL	-			
19.11.2007	DOC _M + DPF _M Conv./6 mg/kg	Volatil	0.64	0.79	5.5
20.11.2007	DOC _E + POC _E Conv./6 mg/kg	-			
21.11.2007	DOC _E Conv./6 mg/kg	Semivolatil	4.26	72.30	12.3
22.11.2007	DOC _M Conv./6 mg/kg	Semivolatil	1.83	25.6	12.2
23.11.2007	NoA Conv./6 mg/kg	Semivolatil	1.5	72.7	17.2
24.11.2007	NoA Conv./6 mg/kg	Semivolatil	3.4	234	19.2
26.11.2007	DOC _E + DPF _M Conv./6 mg/kg	Volatil	0.18	0.15	5.0
27.11.2007	DOC _E + POC _E Conv./mg/kg	-			
28.11.2007	DOC _E + POC _E Conv./36 mg/kg	Volatil + Semivolatil	0.7 0.07	15.9 6.36	14.4 26

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der wichtigsten Aerosolparameter der Novemberkampagne. Die Aerosoldaten N_{tot} (:= Total particle number concentration of nucleation mode), V_{tot} (:= Total particle volume concentration of nucleation mode), **Diam** (:= Geometrical mean diameter of nucleation mode particles) wurden von Wissenschaftlern der TUT zur Verfügung gestellt, entsprechen hier Werten die über zwei Minuten am Ende der zuletzt gefahrenen Vollaststufe der jeweiligen Messreihe.

Zeitreihen

In diesem Abschnitt wird für ausgewählte Messtage der zeitliche Verlauf der Schwefelsäurekonzentration im Abgas mit der Gesamt-Azahlkonzentration der Teilchen der Nukleationsmo-

de (N_{tot} := Total particle number concentration of nucleation mode) und deren durchschnittlichen geometrischen Durchmessern (**Diam**:= Geometrical mean diameter of nucleation mode particles) verglichen. Alle hier nicht betrachteten Zeitreihen sind im Anhang zu finden. Die Aerosoldaten wurden von Topi Rönkko (TUT) aus den über ca. 2 Minuten gemessenen Größenverteilungen bestimmt und zur Verfügung gestellt. Die Werte beziehen sich dabei auf die Temperatur im Verdünnungssystem des Partikelmessaufbaus (30°C), entsprechen aber der Konzentration im Abgas. Die H_2SO_4 -Konzentrationen wurden aus den Molfraktionen (Kap. 5.2.1) bezüglich der Strömungsrohrtemperatur berechnet.

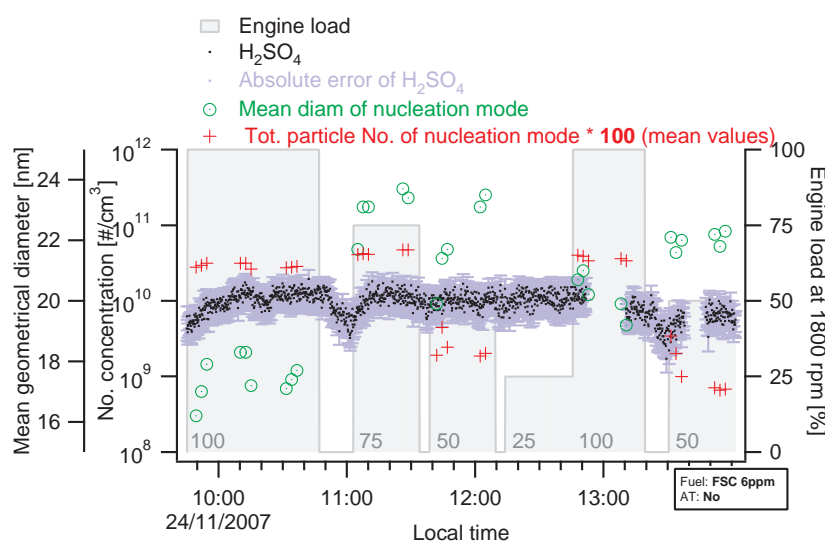


Abbildung 5.25: 24.11.07: Zeitreihe der H_2SO_4 -Anzahlkonzentration im Abgas (schwarze Linie), sowie Zeitreihen der Gesamtkonzentration (rote Symbole) und des durchschnittlichen geometrischen Durchmessers (grüne Symbole) der Partikel der Nukleationsmode. Nachbehandlungssystem: NoA, Kraftstoff: Konventionell FSC: 6 mg/kg.

In **Abbildung 5.25** sieht man den zeitlichen Verlauf der oben genannten Parameter für den 24.11.2007, ein Tag, an dem konventioneller Kraftstoff (FSC: 6 mg/kg) und kein Nachbehandlungssystem verwendet wurde. Die Partikel der Nukleationsmode dieses Messlaufs bestehen aus semivolatilen Teilchen (**Tab. 5.6**). Man sieht sowohl für die Gesamt-Anzahlkonzentration der Partikel der Nukleationsmode (rote Symbole) als auch für deren durchschnittliche geometrische Durchmesser (grüne Symbole) starke Schwankungen zwischen und innerhalb der Laststufen, während die H_2SO_4 -Konzentration nahezu konstant bleibt. So liegen die N_{tot} -Werte der Vollaststufe zwischen $3.9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ und $2.6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$, die Werte der 50 % Stufe sind mit $0.4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ bis $0.1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ deutlich kleiner. Die größte Anzahlkonzentration wurde allerdings für 75 % Last gefunden (zwischen $4.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ und $4.1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$). Bei 25 % Last wurde keine Nukleation beobachtet. Die durchschnittlichen Partikeldurchmesser variieren zwischen 16 nm und 24 nm, lassen ebenfalls keine eindeutige Korrelation mit der Laststufe erkennen, sind aber im Gegensatz zu den N_{tot} -Werten während der Vollaststufe am kleinsten. Auffällig ist auch, dass die Durchmesser unter der zweiten Vollast 2 nm größer sind als unter der Ersten. Insgesamt gibt es bei 75 % Last die meisten Partikel mit

den größten Durchmessern, während es unter Volllast tendenziell mehr Nukleationspartikel mit kleinerem Durchmesser und unter 50 % Last sehr wenige Teilchen mit einem größerem Durchmesser gibt. Die Messreihe bestätigt frühere Untersuchungen, bei denen ohne Abgasnachbehandlung kein Zusammenhang zwischen der Bildung einer Nukleationsmode und dem Schwefelgehalt im Kraftstoff gefunden wurde ([Vaa04b], [Ron07]). Man kann davon ausgehen, dass die Bildung und das Wachstum neuer Teilchen in diesem Fall nicht durch die (niedrigen) Schwefelsäurekonzentrationen beeinflusst wird, sondern dass organische Verbindungen für das Wachstum der schon vorhandenen Nukleationkerne verantwortlich sind. Allerdings entspricht der zeitliche Verlauf der N_{tot} - und Diam-Werte weder dem Verlauf der von uns gemessenen organischen Säuren (**Abb. A.6**), noch den von MAN aufgezeichneten Kohlenwasserstoffen, die ein Maximum bei 25 % Last aufweisen (**Tab. B.2**). Die Entstehung von Nukleationsteilchen ohne Abgasnachbehandlung ist hier entgegen früherer Messungen ([Vaa04b, Ron07]) also nicht so gut mit den Kohlenwasserstoffen im Abgas korreliert.

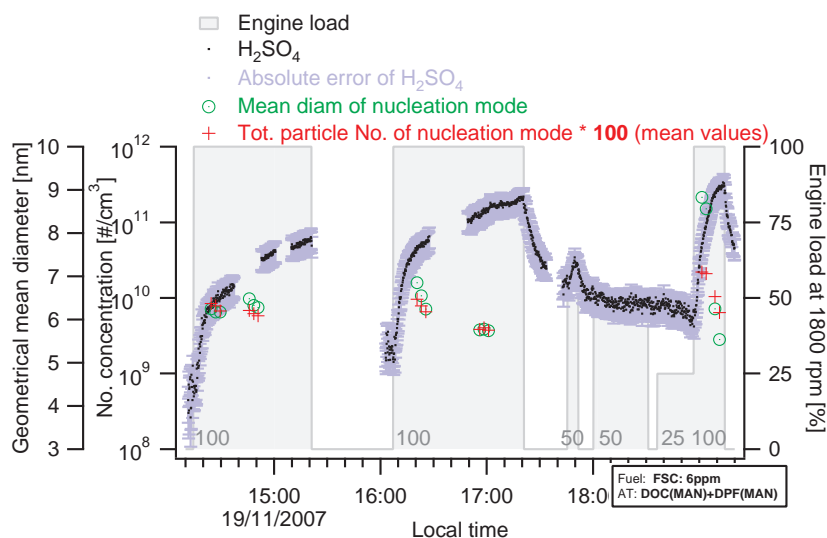


Abbildung 5.26: 19.11.07: Zeitreihe der H_2SO_4 -Anzahlkonzentration im Abgas (schwarze Linie), sowie Zeitreihen der Gesamt-Anzahlkonzentration (rote Symbole) und des durchschnittlichen geometrischen Durchmessers (grüne Symbole) der Partikel der Nukleationsmode. Nachbehandlungssystem: $\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$, Kraftstoff: Konventionell FSC: 6 mg/kg.

In **Abbildung 5.26** sieht man den zeitlichen Verlauf der oben genannten Parameter für den 19.11.2007, ein Tag, an dem konventioneller Kraftstoff (FSC: 6 mg/kg) und das kombinierte Nachbehandlungssystem von MAN ($\text{DOC}_M + \text{DPF}_M$) benutzt wurde. In diesem Fall bestand die Nukleationsmode aus vollständig volatilen Teilchen (**Tab. 5.6**). Während die H_2SO_4 -Konzentration aufgrund von STR-Effekten mit jeder Volllaststufe weiter ansteigt (Vgl. mit Kap. 5.2.1, **Abb. 5.9**), verhalten sich die Werte der Gesamt-Anzahlkonzentration der Teilchen der Nukleationsmode und die durchschnittlichen geometrischen Durchmesser augenscheinlich entgegengesetzt. Jeweils am Anfang der Volllaststufe zeigen beide Parameter die größten Zahlenwerte, diese sinken im Verlauf der Laststufe ab. Der Effekt verstärkt sich mit jeder weiteren Volllast. So sinkt der N_{tot} -Wert während der ersten 100 %-Stufe inner-

halb einer halben Stunde von $0.8 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ auf $0.6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ und während der letzten Vollast innerhalb von nur 10 Minuten von $2.2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ wieder auf $0.6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Der durchschnittliche Durchmesser ist während der ersten Vollast noch konstant um 6.3 nm und sinkt unter der letzten 100 %-Stufe von 8.8 nm auf 5.5 nm. Dieser Anfangseffekt erscheint in mehreren Messreihen mit Abgasmachbehandlung und wurde auch schon während der Pilotkampagne 2006 beobachtet. Bisher wurde von den Wissenschaftlern der TUT und unserer Gruppe noch keine endgültige Erklärung für dieses Phänomen gefunden, es ist aber nicht auszuschließen, dass der Aerosol-Messaufbau ([Vaa04b]) von STR-Effekten bezüglich Schwefelsäure (und auch bezüglich organischer Säuren) betroffen ist. In der ersten feinporigen Verdünnungsstufe entstehen die Nukleationspartikel während der Verdünnung und Abkühlung des Abgases mit nur 30°C warmer Luft. Bei diesen Temperaturen kondensiert Schwefelsäure sofort und wahrscheinlich auch an den Wänden der Verdünnung. Es ist somit vorstellbar, dass am Anfang einer Vollast und der damit verbundenen plötzlichen Temperaturerhöhung (Vgl. **Abb. 5.9**) in der primären Verdünnungsstufe das zuvor angelagerte Schwefelsäurereservoir abrupt wieder abdampft und so zusätzlich zu Entstehung und Wachstum von Nukleationspartikeln beiträgt. Für dieser Hypothese spricht auch, dass sich dieser Effekt von Vollast zu Vollast steigert, entsprechend der mit CIMS gemessenen Schwefelsäurekonzentration.

Betrachtet man nur die jeweiligen Endwerte einer Vollaststufe von N_{tot} und Diam , sind diese im Gegensatz zur Schwefelsäure konstant. Ein Zusammenhang zwischen H_2SO_4 -Bildung im Nachbehandlungssystem und der Entstehung von Nukleationsteilchen kann allein mit dieser Zeitreihe noch nicht festgestellt werden. Die mit CIMS gemessenen organischen Säuren (**Abb. 5.19**) und die von MAN bestimmten HC (= 0, siehe **Tab. B.2**) sind ebenfalls nicht mit den Aerosolparametern korreliert und können hier nicht als Erklärung für Bildung und Wachstum der Nukleationsteilchen dienen.

In **Abbildung 5.27** sieht man den zeitlichen Verlauf von N_{tot} , Diam und der H_2SO_4 -Konzentration für den 28.11.2007, ein Tag, an dem konventioneller Kraftstoff (FSC: 36 mg/kg) und das kombinierte Nachbehandlungssystem von Ecocat ($\text{DOC}_E + \text{POC}_E$) benutzt wurde. In diesem Fall beinhaltet die Aerosolgrößenverteilung zwei Nukleationsmoden, eine volatile und ein semivolatile. Im folgenden werden die Partikel der volatilen Mode betrachtet. In dieser Abbildung sieht man sowohl eine Korrelation zwischen Schwefelsäure (Vgl. mit Kap. 5.2.1, **Abb. 5.10**) und den Aerosolparametern während der ersten Vollast, als auch das für die vorherige Zeitreihe (**Abb. 5.26**) beschriebene, gegensätzliche Verhalten unter der zweiten 100 %-Laststufe. Während der ersten 100 % steigt die H_2SO_4 -Konzentration von unter $3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ um mehr als 2 Größenordnungen auf über $41 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Die N_{tot} -Werte steigen von unter $0.02 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ auf $0.65 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$, also um mehr als eine Größenordnung (der erste Wert ist allerdings als unsicher zu betrachten). Der durchschnittliche Durchmesser der Teilchen wächst von 3.9 nm auf 11 nm. Während der zweiten Vollaststufe dagegen steigt zunächst nur noch die Schwefelsäurekonzentration während N_{tot} von $5.23 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ auf $0.64 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ fällt und die Partikel zudem auch wieder kleiner werden. Der durchschnittliche Durchmesser schrumpft von 14.5 nm auf 13.8 nm. Es ist aber auch zu erkennen, dass sich die N_{tot} -Werte mit $0.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ am Ende dieser Laststufe auf einem höheren Niveau stabilisieren als am Ende der ersten 100 % Stufe und der durchschnittliche Durchmesser wächst sogar wieder auf 14.4 nm an. Dieses Verhalten lässt sich mit der oben angedeuteten Hypothese von STR-Effekten im Aerosol-Messsystem deuten. Am 28.11.07 wurde das neue $\text{DOC}_E + \text{POC}_E$ -System das erste Mal mit dem schwefelreicheren Kraftstoff gespült, demzufolge auch die mit Abstand größte Menge an Schwefelsäure insgesamt erzeugt (Vgl. mit Text zu **Abb. 5.10**). Deshalb ist zu

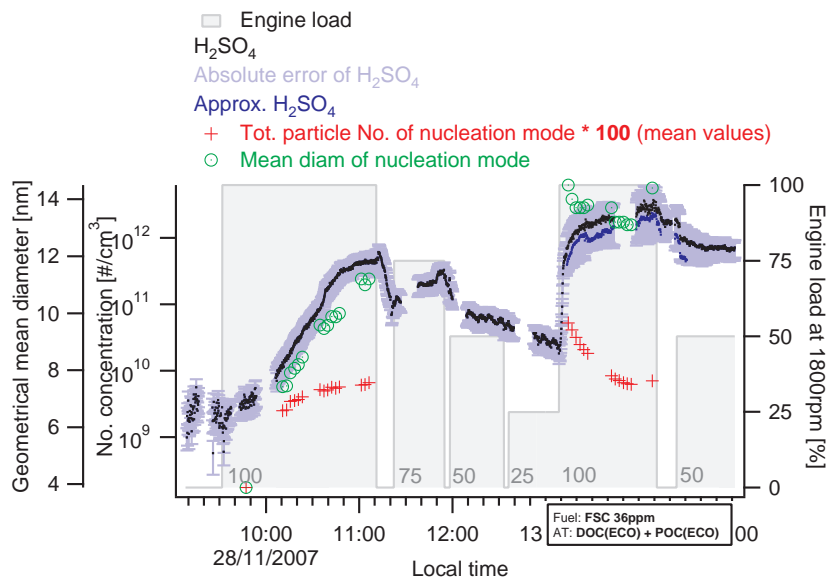


Abbildung 5.27: 28.11.07: Zeitreihe der H_2SO_4 -Konzentration im Abgas (schwarze Linie), sowie Zeitreihen der Gesamt-Anzahlkonzentration (rote Symbole) und des durchschnittlichen geometrischen Durchmessers (grüne Symbole) der Partikel der volatilen Nukleationsmode. Die blaue Linie entspricht einer approximativen Bestimmung der H_2SO_4 -Molfraktionen für hohe Konzentrationen im Strömungsreaktor (Kap. 4.1.3). Nachbehandlungssystem: $DOC_M + DPF_M$, Kraftstoff: Konventionell FSC: 36 nmmg/kg.

Beginn der ersten Volllastmessung kein Anfangseffekt, wie er am 19.11.07 auftrat (und auch dort mit jeder weiteren Volllast verstärkt), zu erkennen, es hatte sich im Vergleich zur aktuell produzierten H_2SO_4 nur ein unbedeutender Anteil in der Verdünnung der Aerosolmessung festgesetzt. Während der laufenden Messung wurde dann immer mehr Schwefelsäure eingelagert, die beim Anlegen der zweiten Volllaststufe durch die Temperaturerhöhung wieder abgegeben wurde und zum oben beschriebenen Anfangseffekt in den Aerosolparametern führte. Ein weiteres Indiz für diese Annahme ist die Tatsache, dass auch am 15.11.07, dem Tag der ersten Messung, als der Aerosol-Messaufbau noch nicht verschmutzt war, eine Korrelation ohne Anfangseffekte zwischen N_{tot} und der H_2SO_4 -Konzentration gesehen wurde.

Betrachtet man dagegen nur die sich gegen Ende der Laststufe einstellenden N_{tot} - und Diam-Werte, sind diese wie die H_2SO_4 -Konzentration unter der zweiten Volllast höher als unter der ersten. Wie am 19.11.07 wurden die Kohlenwasserstoffe im Nachbehandlungssystem fast komplett zerstört (**Tab. B.2**), dagegen verhält sich die Summe der mit CIMS-Methode gemessenen organischen Säuren ähnlich wie die Schwefelsäure (wenn auch abgeschwächt **Abb. A.9**) und könnten so mitverantwortlich für das Wachstum der Nukleationsteilchen sein.

Aerosole der Nukleationsmode als Funktion der Schwefelsäure im Abgas

Bei der Diskussion des Zusammenhangs zwischen den Aerosolen der Nukleationsmode und der gemessenen Schwefelsäure stehen die Tage im Vordergrund, an denen das Abgas mit einem DOC und zusätzlich mit dem DPF von MAN nachbehandelt wurde. An diesen Tagen wurde die Rußmode zu nahezu 100 % entfernt und man kann davon ausgehen, dass die Schwefelsäure

überwiegend zu Bildung und Wachstum, der in diesem Fall stets volatilen Teilchen (Vgl. mit **Tab. 5.6**), der Nukleationsmode beigetragen hat, und nicht an primäre Aerosole verloren ging. Außerdem entspricht die kombinierte Abgasnachbehandlung am besten den im realen Straßenverkehr benutzten Systemen. Nicht auszuschließen sind zusätzliche STR-Effekte im Aerosolmessaufbau (Vgl. mit Abschnitt: “Zeitreihen“) und die mögliche Kondensation von Schwefelsäure und organischen Säuren an den Wänden der nur 30°C warmen Aging-Chamber. Um diesen Verlust abzuschätzen wären Testandsmessungen nötig, bei denen während eines Motorlaufs simultan zu den Aerosolmessungen die hinter der Kammer wieder austretende Schwefelsäure bestimmt wird. Anschließend müsste noch die Aging Chamber selbst ausgeheizt werden, um sorbiertes H_2SO_4 wieder zu lösen und nachzuweisen. Einen ersten Eindruck über diese Wandverluste ließe sich aber auch schon mit einem Laborexperiment gewinnen, bei dem Schwefelsäure unter ähnlichen Bedingungen wie am Teststand (Temperatur, Konzentration, Feuchte) durch die Kammer geleitet wird und wie im Teststandexperiment währenddessen und danach beim Ausheizen gemessen wird.

Aber auch aus den vorliegenden Messungen lassen sich wichtige Schlüsse über den Beitrag der Schwefelsäure zu Bildung und Wachstum der Partikel der Nukleationsmode ziehen. **Abbildung 5.28** zeigt die Gesamt-Anzahlkonzentration der Teilchen der Nukleations-

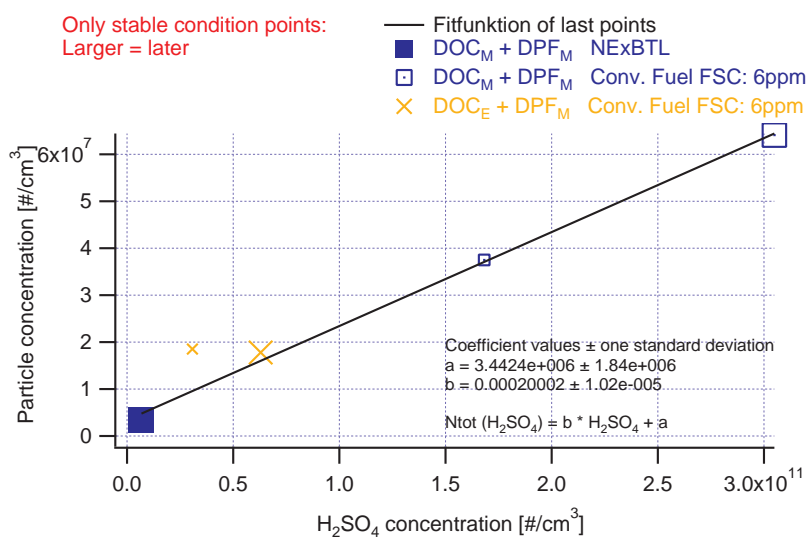


Abbildung 5.28: N_{tot} der Partikel der volatilen Nukleationsmode im Fall der kombinierten Abgasnachbehandlung mit DPF als Funktion der Schwefelsäure im Abgas.

mode in linearer Darstellung als Funktion der Schwefelsäure. Betrachtet werden die Tage, an denen die Abgasnachbehandlung durch eine Kombination aus DOC und DPF realisiert wurde, und die Partikel der Nukleationsmode volatil waren. Aus den Aerosoldaten der entsprechenden Zeitreihen (siehe oben und Anhang) wurden nur die jeweils letzten Werte einer Vollaststufe für die vorliegende Abbildung verwendet, um die im Abschnitt: “Zeitreihen“ besprochenen Anfangseffekte auszuschließen. Die Schwefelsäurewerte entsprechen Mittelwerten über den Zeitraum über den auch die N_{tot} -Werte gemittelt wurden. Die genauen Spezifikationen der hier betrachteten Messtage (15.11.07: blaue volle Rechtecke, 19.11.07: blaue leere

Rechtecke, 26.11.07: gelbe Kreuze) sind in **Tabelle 5.6** zu finden.

Die kleinsten Schwefelsäurekonzentrationen ergeben sich für den NExBTL-Kraftstoff. Das ist plausibel, denn ein niedrigerer Schwefelgehalt im Kraftstoff erzeugt kleinere H_2SO_4 -Konzentrationen im Nachbehandlungssystem (Vgl. mit Kap. 5.2.1 Abschnitt: “Einfluss des Kraftstoffs“). Der erhebliche Unterschied zwischen der H_2SO_4 -Konzentration vom 26.11.07 ($\text{DOC}_E + \text{DPF}_M$) und der vom 19.11.07 ($\text{DOC}_E + \text{DPF}_M$) resultiert aus dem verwendeten Oxidationskatalysator, wobei nicht abschließend geklärt ist, ob allein STR-Effekte am neuen DOC von Ecocat für die niedrigeren H_2SO_4 -Werte des 26.11.07 verantwortlich sind, oder ob es Unterschiede in der Oxidationskraft gibt (Vgl. mit Kap. 5.2.1 Abschnitt: “Einfluss des ATS“). Die Abbildung zeigt, dass die Gesamt-Anzahlkonzentration der Nukleationsteilchen linear mit der Schwefelsäurekonzentration im Abgas variiert. Der lineare Fit (ermittelt für die jeweils letzten Vollaststufen, ohne Fehlerwichtung) geht sogar nahezu durch den Nullpunkt. Das lässt den Schluss zu, dass in den hier betrachteten Messungen Schwefelsäure für die Bildung sekundärer Aerosole verantwortlich ist. Entweder ist sie die einzige Ursache, in dem Fall über bimolekulare Nukleation in Kombination mit Wasserdampf (ausführlich in Kapitel 2.4), oder organische Verbindungen, die sich proportional zur Schwefelsäure im Abgas verhalten, spielen ebenfalls eine Rolle. Dafür kommen reine Kohlenwasserstoffe nicht in Frage, diese werden vom Nachbehandlungssystem zerstört (**Tab. B.1, B.2**). Es ist aber durchaus möglich, dass einige der von uns gemessenen organischen Säuren, deren Gesamtsumme bei den Messungen mit DPF ebenfalls gut mit Schwefelsäure korreliert ist (**Abb. 5.23**), eine wichtige Rolle bei der Nukleation spielen (wie zum Beispiel die Säure, die zum Produkt-Ion auf der Massenlinie 204 amu gehört: Vgl. mit Kap. 5.2.3 und 4.2.2).

Leider sind die Details der Nukleation im Aerosol-Messaufbau nur ungenau bekannt und die quantitative Modellierung des Nukleationsprozesses war bisher, auch mit den vorliegenden Schwefelsäure- und Aerosoldaten, noch nicht möglich. Das liegt hauptsächlich daran, dass die Nukleation während des Abkühlens- und Verdünnens in der ersten Verdünnungsstufe des Aerosol-Messaufbaus stattfindet. Der Prozess läuft unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen ab und alle die Nukleation beeinflussenden Parameter (vor allem die Temperatur) ändern sich ortsabhängig und erschweren so die Modellierung. Weitere schlecht zu quantifizierende Einflüsse resultieren auch aus den bisher völlig unbekanntem Wandverlusten und Memory-Effekten in der porösen Verdünnungsstufe.

Trotz der Probleme beim quantitativen Verständnis der Nukleationsprozesse können die vorliegenden Ergebnisse frühere Veröffentlichungen ([Vaa04b]) bestätigen, bei denen, aufgrund der gemessenen Abhängigkeit der Nukleationspartikel-Konzentration vom Kraftstoff-Schwefelgehalt, vermutete wurde, dass aufoxidiertes SO_2 für Bildung von Nukleationspartikeln im mit DOC und DPF nachbehandeltem Abgas verantwortlich ist. Durch simultane Schwefelsäure- und Aerosolmessungen kann ein linearer Zusammenhang zwischen der H_2SO_4 -Konzentration und der Gesamt-Anzahlkonzentration von Partikeln der Nukleationsmode erstmals direkt bestätigt werden.

Um auch Aussagen über das Wachstum der bisher betrachteten Teilchen treffen zu können, ist im oberen Teil von **Abbildung 5.29** der mittlere geometrische Partikeldurchmesser in Abhängigkeit der H_2SO_4 -Konzentration im Abgas dargestellt. Es ist kein besonderer ausgeprägter Zusammenhang zwischen H_2SO_4 und dem Durchmesser der volatilen Nukleationspartikel zu erkennen, was hauptsächlich daran liegt, dass der durchschnittliche Durchmesser, trotz der um den Faktor 40 ansteigenden H_2SO_4 -Konzentration, nur von 4 nm auf 5.5 nm wächst. Gerade im Fall hoher Schwefelsäurekonzentration im Abgas, trägt die Schwefelsäure

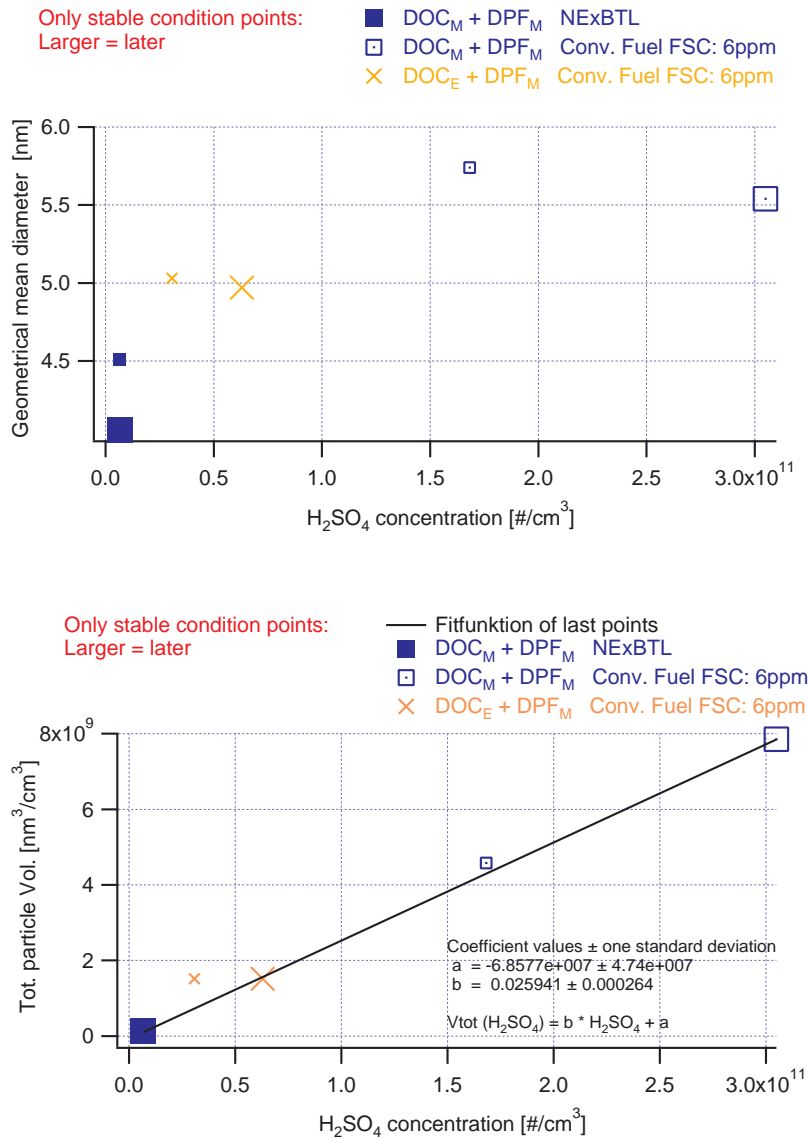


Abbildung 5.29: Diam und V_{tot} der Partikel der volatilen Nukleationsmode im Fall der kombinierten Abgasnachbehandlung mit DPF als Funktion der Schwefelsäure im Abgas.

also vor allem zur Bildung neuer Teilchen bei, aber kaum noch zu deren Wachstum. Um den Einfluss der Schwefelsäure auf die Gesamtmasse der Teilchen bestimmen zu können, ist es sinnvoll, Bildung und Wachstum der Nukleationspartikel über die Berechnung einer Gesamt-Volumenkonzentration aller Teilchen der Nukleationsmode (V_{tot}) zu kombinieren. Der untere Teil von **Abb. 5.29** zeigt V_{tot} -Werte der volatilen Partikel, wieder in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration. Wie für die Gesamt-Anzahlkonzentration der Partikel (**Abb. 5.28**) sieht man auch hier einen eindeutig linearen Zusammenhang zwischen V_{tot} und H_2SO_4 . Das bedeutet, dass die Schwefelsäure entweder für die Massenzunahme der Partikel

der Nukleationsmode allein verantwortlich ist, oder dass sie es in Kombination mit organischen Substanzen ist, die sich proportional zur Schwefelsäure verhalten, wie die mit CIMS gemessenen OS (**Abb. 5.23**). Die Massenzunahme im Fall der Abgas-Nachbehandlung mit DOC und DPF resultiert hier fast ausschließlich auf der Neubildung von Nukleationspartikeln.

Um eine Vorstellung über den Beitrag der von uns gemessenen, gasförmigen Schwefelsäure zum Massenzuwachs der Nukleationspartikel zu bekommen, und zu überprüfen, ob genug Schwefelsäure im Abgas vorhanden war, um die Teilchen überhaupt bilden zu können, bietet sich ein Konzentrationsvergleich an. Unter der Annahme, dass die gebildeten Partikel ausschließlich aus H_2SO_4 -Molekülen aufgebaut seien, ergibt sich folgende Bilanz:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Gesamt}} = m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Partikel}} + m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Verlust}} \quad (5.9)$$

Dabei ist $m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Gesamt}}$ die Masse der im Abgas vorhandenen, zunächst gasförmigen Schwefelsäure pro cm^3 . Diese ist äquivalent zu der mit CIMS gemessenen Molekülkonzentration aus **Abb. 5.29**. Der Teil der Schwefelsäure, der anschliessend für Bildung und Wachstum der Partikel der Nukleationsmode verbraucht wird, heißt $m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Partikel}}$ und entspricht V_{tot} aus dem unteren Teil der **Abbildung 5.29**. Der unbekannte Rest $m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Verlust}}$ geht an Wände und Umwelt verloren. Würde die gesamte Schwefelsäure in die Partikel der Nukleationsmode übergehen und so verbraucht werden, müsste das Verhältnis von $m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Partikel}}/m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Gesamt}}$ gleich 1 sein.

$$\frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Partikel}}}{m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Gesamt}}} = \frac{V_{\text{tot}}[\text{cm}^3/\text{cm}^3] \cdot \rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 10^{-21} \cdot 303\text{K}/393\text{K}}{\text{H}_2\text{SO}_4[\text{Moleküle}/\text{cm}^3] \cdot m_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (5.10)$$

Für die jeweiligen Endwerte der letzten Vollaststufe aus **Abb. 5.29** (große Symbole) ergeben sich, unter Beachtung der unterschiedlichen Temperaturen für die die Ausgangswerte bestimmt wurden (Korrekturfaktor = 303 K/393 K), sowie der Dichte und Masse von Schwefelsäure ($\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$), Verhältnisse von 0.31 für den 15.11.07, 0.35 für den 19.11.07 und 0.38 für den 26.11.07. Falls also die Partikel der Nukleationsmode nur aus Schwefelsäuremolekülen bestünden, würde dafür weniger als 30 % - 40 % der im Abgas vorhandenen H_2SO_4 -Masse benötigt. Es wurde bei dieser Abschätzung noch nicht beachtet, dass die über bimolekulare Nukleation entstanden Partikel in Wahrheit zu einem großen Anteil aus Wassermolekülen bestehen (70 % - 90 %, Vgl. mit [Sei98]). Unter der Annahme, dass die Nukleationsaerosole zu 80% aus Wasser bestehen, sinkt der Anteil der mit CIMS gemessenen Schwefelsäure, der zur Bildung der Nukleationspartikel-Masse notwendig ist, auf 6% bis 8%. Es wäre also selbst bei hohen H_2SO_4 -Verlusten an Umgebung und die Ageing Chamber noch genug Schwefelsäure im Abgas vorhanden, um die Nukleationspartikel bilden zu können.

Die hier betrachteten Aerosole nukleieren innerhalb und beim Verlassen der ersten Verdünnungsstufe des Aerosolmessaufbaus und wachsen vor allem in der Aging-Chamber auf eine detektierbare Größe heran. Im Fall der Nachbehandlung mit der Kombination aus DOC und DPF waren die Nukleationspartikel auch am Ende der Aging-Chamber noch sehr klein (**Tab. 5.6**). Ob das Wachstum in den hier betrachteten Fällen nur durch Stöße mit H_2SO_4 überhaupt möglich ist, lässt sich ebenfalls recht einfach abschätzen. Ausgehend davon, dass z.B. 1 nm große, kugelförmige H_2SO_4 -Primäpartikel in die Ageing Chamber gelangen, lässt sich berechnen wie lange es dauert, bis diese von einem weiteren H_2SO_4 -Molekül getroffen werden. Der Kollisionskoeffizient berechnet sich aus dem geometrischen Wirkungsquerschnitt

(mit $r = 0.5 \text{ nm}$) und der thermischen Geschwindigkeit in der Kammer ($v_{\text{therm}} \approx 3 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$ bei 30°C):

$$k_C = \pi \cdot r^2 \cdot v_{\text{therm}} \approx 2.4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s} \quad (5.11)$$

Es ergibt sich ein Kollisionkoeffizient von ca. $2.4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$. Wie lange es dauert, bis die Primärkugel mit einem H_2SO_4 -Molekül kollidiert, hängt von der Konzentration der Schwefelsäure in der Aging-Chamber ab, die ca. um den Faktor 10 kleiner ist, als im Abgas:

$$\tau_C = (\text{H}_2\text{SO}_4/10 \cdot k_C)^{-1} \quad (5.12)$$

Für die Interpretation der Zeiten ist zu beachten, dass ein 3 nm großes Nukleationsaerosol am Ende der Aging-Chamber aus wenigstens $70 \text{ H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen besteht, also öfter mit H_2SO_4 -Molekülen stoßen muss. Die Schwächen dieser Abschätzung resultieren u.a. aus dem recht willkürlich gewählte Startradius und dem konstanten Kollisionskoeffizient (der ja mit r^2 wächst). Trotzdem reichen diese Überlegungen schon aus, um zu bestimmen, ob ein alleiniges Wachstum der Partikel nur durch H_2SO_4 überhaupt möglich sein kann.

Mit den H_2SO_4 -Werten der letzten Volllastsstufe (große Symbole) aus **Abb. 5.29** vom 15.11., 19.11. und 26.11. ergeben sich Zeiten von 6.1 s , 0.08 s und 0.017 s . Am 26.11. und 19.11. ist τ_C um den Faktor 30 bzw. 150 kleiner als die Verweildauer in der Aging-Chamber von 2.6 s . Das Wachstum der Nukleationserosole durch mehrere Stöße mit Schwefelsäure-Molekülen ist also gut möglich (der Beitrag von Wassermolekülen wurde wieder vernachlässigt). Für den 15.11. hingegen, bei der Vergleichsmessung mit dem schwefelfreien NExBTL-Kraftstoff, ist die Zeit zwischen zwei Stößen, aufgrund der geringen H_2SO_4 -Konzentration, mit $\tau_C = 6.1 \text{ s}$ fast drei mal so groß wie die Verweildauer in der Kammer. Es ist also nicht möglich, dass die Schwefelsäure allein für das Wachstum der Nukleationspartikel verantwortlich ist. Zumindest in diesem Fall müssen auch anderen organische Substanzen, wie die mit CIMS gemessenen OS, zum Wachstum der Aerosole beigetragen haben.

Um neben diesen groben Abschätzungen auch quantitativ zu ermitteln, inwieweit auch organische Säuren am Wachstum beteiligt sind, müsste neben der Modellierung des Schwefelsäure- und Wasserdampfanteils in den Aerosolen vor allem auch der Anteil der Schwefelsäure (und der Säuren) bekannt sein, der an Wände und Umwelt verloren geht. Wie schon bemerkt, wären zur Klärung dieser Frage sowohl simultane H_2SO_4 -Messungen hinter der Aging-Chamber, als auch ein nachträgliches Ausheizen der Selben nötig. Damit könnte u.a. der $m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{Verlust}}$ -Anteil (**Glg. 5.9**) bestimmt und somit der wahre Anteil der Schwefelsäure an der Masse der Nukleationspartikel ermittelt werden. Diese Messungen waren geplant, konnten aber aufgrund technischer und zeitlicher Probleme leider nicht durchgeführt werden.

Insgesamt aber konnte, durch die lineare Variation der Gesamt-Anzahl und -Volumenkonzentration der Nukleationspartikel mit der Schwefelsäurekonzentration im Abgas, erstmals direkt bestätigt werden, dass sowohl für Bildung als auch für das Wachstum der Aerosole, im Fall der kombinierten Abgasnachbehandlung mit DPF, die Schwefelsäure eine, wenn nicht gar *die* wichtigste Quelle darstellt.

Im Fall der Nachbehandlung mit der Kombination aus DOC + POC ergibt sich ein anderer Zusammenhang zwischen Schwefelsäure und Nukleationsteilchen. Bei den Messungen mit konventionellem Kraftstoff mit einem FSC von 6 mg/kg (21.11.07 + 27.11.07, Vgl. **Tab. 5.6**) wurden keine Nukleationsmode nachgewiesen, was zusammen mit der geringen Schwefelsäureproduktion an diesen Tagen (siehe Kap.5.2.1 **Abb. 5.9**, **Abb. 5.16**) auch ein Hinweis auf die

Bedeutung der Schwefelsäure für die Bildung einer Nukleationsmode ist. Im Gegensatz dazu entstand beim äquivalenten Messlauf mit dem ca. 6 mal schwefelreicheren Kraftstoff sowohl eine volatile also auch eine semivolatile Nukleationsmode. Der POC ist ein halb-offenes System, bei dem nur ca. 70% der PM aus dem Abgas entfernt werden, im Gegensatz zur nahezu 100%igen Entfernung aller Primärteilchen mit DPF. Es gelangen somit, wie im Fall der Abgasnachbehandlung nur mit DOC, neben den Rußpartikeln auch feste Nukleationskerne in das Abgas, an denen Schwefelsäure oder organische Verbindungen kondensieren können. Bemerkenswert ist die Entstehung einer zusätzlichen, rein volatilen Nukleationsmode, die, bis auf den oben besprochenen Anfangseffekt, mit den Schwefelsäureemissionen korreliert ist (Vgl. mit **Abb. 5.27**).

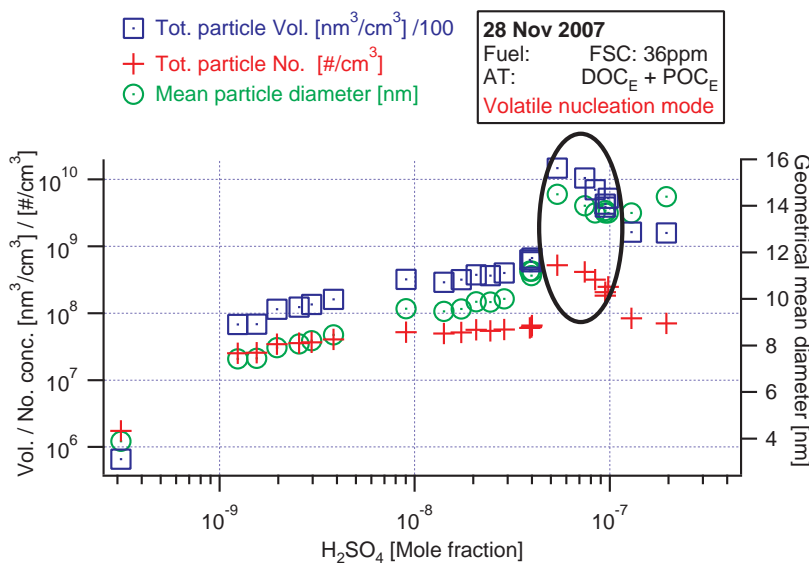


Abbildung 5.30: N_{tot} , V_{tot} und Diam der Partikel der volatilen Nukleationsmode als Funktion der Schwefelsäurekonzentration im Abgas vom 28.11.07 ($\text{DOC}_E + \text{POC}_E$, FSC: 36 ppm). Die vollen Symbole entsprechen den stabilen Punkten, jeweils am Ende einer Volllaststufe, wobei größere Symbole der späteren 100% Stufe entsprechen. Die umrundeten Werte resultieren wahrscheinlich aus den Anfangseffekt der Aerosolparameter zu Beginn der letzten Volllaststufe (Vgl. mit Text).

Beim Vergleich von **Abb. 5.30** mit **Abb. 5.28** fällt auf, dass die positive Korrelation zwischen der Schwefelsäure-Molfraktion im Abgas und der Gesamt-Anzahlkonzentration der volatilen Nukleationsteilchen (N_{tot} entspricht den roten Symbolen) viel schwächer ist, als im Fall der kombinierten Abgasnachbehandlung mit DPF. Statt eines linearen Zusammenhangs, zeigen die N_{tot} -Werte (der kleinste Wert, sowie die in der Abbildung umrundeten Ausreißer durch den Anfangseffekt in der Aerosolmessung werden aus der Interpretation ausgeklammert) nur einen Anstieg um den Faktor 3, während äquivalente Schwefelsäure-Molfraktion um den Faktor 180 wächst. Das könnte bedeuten, dass die volatilen Partikel höchstens zum Teil aus der Nukleation von Schwefelsäure entstehen. Die im Nachbehandlungssystem gebildete Schwefelsäure geht in diesem Fall aber nicht nur an Aerosole der volatilen, sondern auch an die Partikel der semivolatilen Nukleationsmode (Die Gesamt-Volumenkonzentration

der semivolatilen Nukleationspartikel ist mit der Schwefelsäure im Abgas ebenfalls korreliert - **Abb. A.16**) verloren. Aus dem nichtlinearen graphischen Zusammenhang kann deshalb nicht auf einen geringeren Einfluss der Schwefelsäure zur Partikelbildung der volatilen Nukleationsmode als im Fall DOC + DPF geschlossen werden.

Zusätzlich zur Partikelzahl sind in **Abb. 5.30** auch V_{tot} (blaue Symbole) und Diam (rote Symbole) als Funktion der H_2SO_4 im Abgas eingetragen. Der geometrische Durchmesser und damit auch die Gesamt-Volumenkonzentration der Partikel der volatilen Mode zeigen eine positive Korrelation mit Schwefelsäure, V_{tot} ist ungefähr proportional zur Wurzel der Schwefelsäure-Molfraktion im Abgas, also stärker mit H_2SO_4 korreliert als N_{tot} vom 28.11.07 aber schwächer als V_{tot} im Fall mit DOC + DPF (**Abb. 5.29**). Im Gegensatz zu den Messungen mit DOC+DPF erfolgt hier die Zunahme der Partikelmasse überwiegend durch das Wachstum der Teilchen und weniger über Partikelneubildung. Ein linearer Zusammenhang zwischen V_{tot} und H_2SO_4 wie für DOC + DPF (**Abb. 5.29**) wurde aus den oben genannten Gründen nicht erwartet.

Es ist festzustellen, dass, obwohl der Zusammenhang zwischen der Gesamt-Anzahl- und Gesamt-Volumenkonzentration der Partikel der volatilen Nukleationsmode (und auch der semivolatilen) und der Schwefelsäure am 28.11. weniger eindeutig ist als bei der Abgasnachbehandlung mit DOC + DPF, auch mit dem System DOC + POC die katalytisch gebildete Schwefelsäure eine wichtige Quelle für Bildung und Wachstum von Nukleationspartikeln ist.

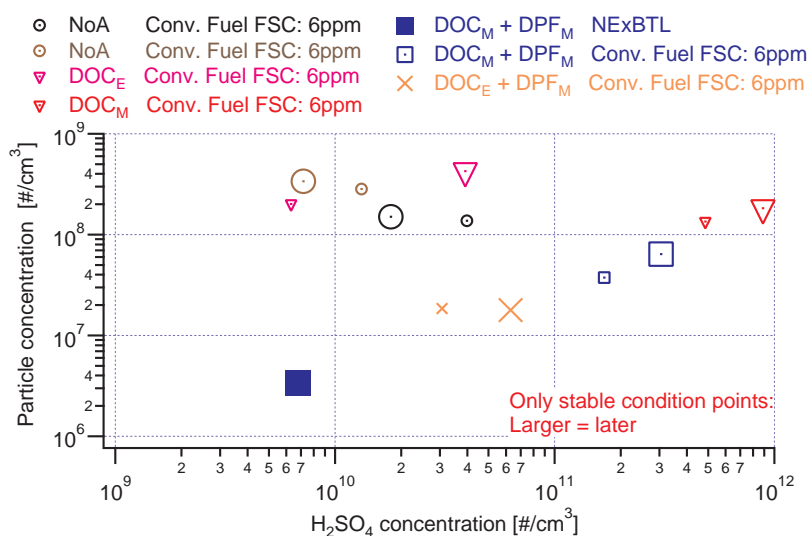


Abbildung 5.31: N_{tot} der Partikel der Nukleationsmode für alle Fälle in denen Nukleation beobachtet wurde, als Funktion der Schwefelsäure im Abgas.

Zum Abschluss des Vergleichs der Aersoldaten mit den Schwefelsäuremessungen sind in **Abb. 5.31** alle V_{tot} -Werte der Messungen, bei denen Nukleation beobachtet wurde, als Funktion der Schwefelsäure eingetragen, um den Einfluss der Schwefelsäure auf die Gesamt-Anzahlkonzentration der volatilen Aerosole mit dem Einfluss auf die semivolatilen Nukleationsteilchen zu vergleichen. Die einzelnen Symbole entsprechen wieder den V_{tot} -Werten am Ende einer 100 % Laststufe um eventuelle Memoryeffekte im Aerosolmessaufbau zu minimie-

ren. Der 28.11.07 mit seinem besonderen Aerosolgrößenverteilungs-Spektrum (siehe oben) wurde hier ausgeklammert.

Es ist zu erkennen, dass die semivolatilen V_{tot} -Werte vom 21.11.07 (DOC_E - magentafarbene Symbole) und von Messreihen ohne Nachbehandlung (23.11.07 - schwarze Symbole, 24.11.07 - braune Symbole) deutlich außerhalb des linearen Zusammenhangs zwischen den volatilen V_{tot} -Werten und H_2SO_4 liegen (blaue und gelbe Symbole - wie in **Abb. 5.29**). Es wurden um Größenordnungen höhere Partikel-Volumenkonzentrationen als an den Tagen gemessen, an denen das Abgas mit einem DPF nachbehandelt wurde. Das resultiert nicht nur aus größeren Partikeldurchmessern, sondern auch aus einer deutlich höheren Gesamtpartikel-Anzahlkonzentration (siehe **Tab. 5.6**). Für diese drei Fälle ist kein Zusammenhang zwischen den stabilisierten V_{tot} -Werten der Nukleationsmode und der Schwefelsäurekonzentration im Abgas zu erkennen. Ohne Abgasnachbehandlung wurde dieser Zusammenhang auch nicht erwartet, da zum einen kaum Schwefelsäure im Abgas enthalten ist und zum anderen alle Primärprodukte der Verbrennung im Abgas erhalten bleiben, wie z.B. die teilverbrannten Kohlenwasserstoffe. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen somit vorangegangene Aerosolmessungen am nicht nachbehandelten Dieselaabgas, bei denen selbst bei hohem Kraftstoff-Schwefelgehalt kein Einfluss auf die Nukleationsmode gesehen wurde ([Vaa04b], [Ron07]).

Die V_{tot} -Werte des 21.11.07 (DOC_E) liegen im Bereich der Werte ohne Abgasnachbehandlung, das Wachstum der Nukleationspartikel ist unabhängig von der Schwefelsäurekonzentration im Abgas. Das könnte daran liegen, dass der produktionsneue Oxidationskatalysator von Ecocat die Schwefelsäure vor allem eingelagert hat (**Abb. 5.11**), und deshalb nicht genug Schwefelsäure ins Abgas gelangen konnte, um merklich zum Partikelwachstum beizutragen. Es müssen also organische Verbindungen für die Massenzunahme verantwortlich sein. Es ist allerdings unklar, um welche Substanzen es sich handelt, da bisher davon ausgegangen wurde, dass fast alle Kohlenwasserstoffe durch den Oxidationskatalysator zerstört werden (**Tab. B.2**) und die entsprechenden CIMS-Messungen (**Abb. 5.23**) ebenfalls niedrigere OS-Molfraktionen ergaben als ohne Nachbehandlung. Da V_{tot} am 21.11.07 aber genauso groß ist wie am 23.11.07, werden gerade die für das Wachstum verantwortlichen, unbekanntten Verbindungen entweder nicht vom DOC entfernt, oder es werden gleichzeitig auch Substanzen oder Partikel entfernt, die eine Senke für die relevanten organischen Verbindungen darstellen. Im Gegensatz zum 21.11.07 wurden am 22.11.07 (DOC_M - rote Symbole) mit dem eingefahrenen Oxidationskatalysator wesentlich größere Schwefelsäurekonzentrationen erreicht, gleichzeitig ist die Gesamt-Volumenkonzentration der Partikel um den Faktor 3 kleiner. Die V_{tot} -Werte passen sogar annähernd in den linearen Fit der Messungen mit DPF(**5.29**), ein starker Hinweis darauf, dass mit dem DOC von MAN ebenfalls Schwefelsäure verantwortlich für das Wachstum der Partikel ist. Dieses Ergebnis bestätigt Aerosolmessungen am Dieselauto und im Labor (mit mittlerem bis hohem Kraftstoff-Schwefelgehalt), bei denen dieser Zusammenhang schon vermutet wurde, aber nicht direkt gemessen werden konnte ([Vog03], [Gie05], [Ron06]). Zu beachten ist, dass mit dem DOC_M auch die größte Molfraktion der Summe aller organischen Säuren im Abgas gemessen wurde (**Abb. 5.23**), diese zumindest zum Teil im Oxidationskatalysator erzeugten Verbindungen könnten ebenfalls zum Wachstum der Nukleationsaerosole beigetragen haben.

Insgesamt bestätigt der Vergleich der Aerosoldaten mit H_2SO_4 , dass Bildung und Wachstum von Nukleationspartikeln stark vom Nachbehandlungssystem beeinflusst werden. Entstehung und Wachstum der volatilen Nukleationsteilchen im Fall der kombinierten Nachbehandlung mit einem Diesel-Partikelfilter resultiert aus der im Nachbehandlungssystem ge-

bildeten Schwefelsäure, wobei ein Beitrag der mit CIMS gemessenen organischen Säuren, nicht auszuschliessen ist (im Gegensatz zu den von MAN gemessenen HC). Dagegen ist die Gesamt-Volumenkonzentration der semivolatilen Partikel im Fall ohne Abgasnachbehandlung eindeutig unabhängig von der H_2SO_4 -Konzentration, das Wachstum dieser Teilchen erfolgt vollständig durch die Kondensation organischer Verbindungen auf den Primärpartikeln. Bei der Abgasnachbehandlung nur mit einem Oxidationskatalysator ergibt sich kein einheitliches Bild. Das Partikelwachstum scheint bei der Nutzung des DOC von MAN, wie bei der kombinierten Nachbehandlung mit DPF, von Schwefelsäure zumindest mitbestimmt zu werden, wogegen diese bei der Nutzung des DOC von Ecocat keine Rolle spielt. Ob dieser Unterschied im Oxidationsverhalten der Katalysatoren zu suchen ist, oder nur an der mangelnden Einfahrzeit der Ecocat-Systeme liegt, lassen die bisherigen Untersuchungen offen. Es bleibt noch zu erwähnen, dass an keinem der Tage, an dem ein kombiniertes Abgas-Nachbehandlungssystem verwendet wurde, ein Schwefelsäure-Maximum abgewartet wurde, und es ist somit auch nicht geklärt, wie weit die Gesamt-Anzahl- und/oder die Gesamt-Volumenkonzentration der entsprechenden Nukleationspartikel noch hätte steigen können.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Schwefelverbindungen spielen in der gesamten Atmosphäre, vor allem wegen ihres Einflusses auf die Aerosolbildung eine wichtige Rolle. Aerosole haben neben direkten auch indirekte Auswirkungen auf den Strahlungshaushalt und das Klima der Erde, u.a. über die Beeinflussung der Wolkenbildung. Die anthropogen emittierten Schwefelverbindungen stammen zu einem Großteil aus dem Verkehr. Der wachsende Gebrauch von Dieselfahrzeugen, zusammen mit einer verschärften Abgasgesetzgebung in vielen Industrieländern und der dadurch zwingend gewordenen Abgasnachbehandlung, hat den relativen Anteil der Schwefelsäure an den Schwefelemissionen erhöht, während die Gesamtmenge der emittierten Schwefelverbindungen zurückging. Die bodennah erzeugte Schwefelsäure hat vor allem indirekte Auswirkungen auf die Troposphäre, indem sie zum Wachstum präexistenter Aerosole beiträgt, vor allem aber weil sie für die Bildung neuer Nanopartikel verantwortlich ist. Diese Partikel sind in der Gesetzgebung, aufgrund ihres geringen Beitrages zur Gesamt-Partikelmasse, weitgehend unbeachtet, aber gerade wegen ihrer geringen Größe als gefährlich für den menschlichen Organismus anzusehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bei zwei Messkampagnen Schwefelsäuremessungen mittels chemischer Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS) im Abgas eines modernen LKW-Dieselmotors an einem Teststand der Firma MAN durchgeführt, während der zweiten Kampagne parallel zu Aerosolmessungen. Für die Messläufe wurde überwiegend schwefelarmer konventioneller Kraftstoff (EN 590) mit einem Kraftstoff-Schwefelgehalt (FSC) von 6 mg S/kg bzw. 7 mg S/kg verwendet, zusätzlich auch schwefelreicherer Kraftstoff (FSC: 36 mg S/kg) und praktisch schwefelfreier hydrierter Biodiesel (NExBTL FSC: < 1 mg S/kg). Es wurden verschiedene Abgasnachbehandlungs-Systeme (ATS) vermessen, ein Oxidationskatalysator (DOC_M) und ein beschichteter Diesel-Partikelfilter (DPF_M) der Firma MAN und zum Vergleich ein Oxidationskatalysator (DOC_E) und ein offener beschichteter Partikelfilter (POC_E) der Firma Ecocat. In beiden Fällen dienen die Partikelfilter zum Auffangen des Rußes, während die Oxidationskatalysatoren Kohlenwasserstoffe zerstören, das NO aus dem Abgas zu NO_2 aufoxidieren, um den Ruß effektiv zu verbrennen, aber auch SO_2 letztendlich zu H_2SO_4 umwandeln.

Im Gegensatz zu Vorversuchen unserer Gruppe ([Sch06]) wurden die Leitungsverluste von Schwefelsäure im Messaufbau massiv minimiert und die Auswertung durch verschiedene diagnostische Untersuchungen optimiert. Daraus resultierend konnten aus den Teststandsmessungen eine Reihe neuer Erkenntnisse gezogen werden, nicht nur im Bezug auf Schwefel-

säure. Mit der CIMS-Methode konnte auch erstmals eine Reihe von organischen Verbindungen im Abgas nachgewiesen werden, bei denen es sich aufgrund der Nachweismethode um organische Säuren (OS) handeln muss. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit sind im folgenden zusammengefasst:

1. **Ohne Abgasnachbehandlung** und mit konventionellem Kraftstoff hing die produzierte Schwefelsäure nicht von der Motorlast ab, die Konversionsrate bezüglich der Umwandlung von SO_2 zu H_2SO_4 lag zwischen $(0.3 \pm 0.1) \%$ und $(1 \pm 0.3) \%$, was Molfraktionen im Abgas zwischen $(0.8 \pm 0.2) \text{ nmol/mol}$ und $(2.7 \pm 0.8) \text{ nmol/mol}$ entspricht. Die Filtermessungen von Sulphat der Firma MAN ergaben unrealistisch hohe Konversionseffizienzen zwischen 6% und 18% und bestätigen frühere Vermutungen, dass ein systematischer Fehler in der Filtermessung vorliegen muss.

Gleichzeitig wurden die höchsten, von der Firma MAN aufgezeichneten Kohlenwasserstoff-Konzentrationen (HC), und mit die höchsten OS-Konzentrationen gemessen, erstere mit einem Maximum bei der niedrigsten Laststufe (bei höheren Temperaturen im Motor werden die HC vollständiger verbrannt), letztere ohne Laststufenabhängigkeit. Bei fast allen untersuchten Motorlasten konnten Nukleationsteilchen nachgewiesen werden (außer bei 25% Last). Die Messungen ohne ATS ergaben auch die größten Nukleationsteilchen-Anzahlkonzentrationen insgesamt. Die Aerosole hatten stets einen festen Kern. Sie zeigten, wie erwartet, keine Korrelation mit Schwefelsäure aber auch keinen deutlichen Zusammenhang mit den HC. Insgesamt konnten aber frühere Untersuchungen bestätigt werden, nachdem die geringe Schwefelsäurekonzentration im unbehandelten Abgas (bei dem geringen FSC) nicht ausreicht, um neue Nanopartikel zu erzeugen, diese also durch heterogene Kondensation von organischen Verbindungen auf präexistenten Kerne wachsen.

Mit dem Biodiesel NExBTL waren im Mittel sowohl die H_2SO_4^- , als auch die OS- und HC-Molfraktionen um einen Faktor von ca. 2 niedriger als mit konventionellem Kraftstoff, und es konnte keine Nukleation beobachtet werden. Dieser Kraftstoff wäre also gut geeignet um schädliche Deselemissionen zu vermindern, ist aber nicht in ausreichender Menge verfügbar, und eine Ausweitung der landwirtschaftlichen Kraftstofferzeugung zu Ungunsten des Anbaus von Nahrungsmitteln, ist - global gesehen - aus ethischen Gründen in Frage zu stellen.

2. Bei der Abgasnachbehandlung nur mit einem **Oxidationskatalysator** (im Strassenverkehr wegen der fehlenden Rußentfernung nicht sinnvoll), erhöht sich die H_2SO_4^- -Molfraktion auf bis zu $(48.3 \pm 28.1) \text{ nmol/mol}$, die Konversionseffizienz bezüglich H_2SO_4 wird bis um den Faktor 70 (mindestens 20) gegenüber dem unbehandelten Abgas auf $(21 \pm 12) \%$ gesteigert. Es zeigte sich in allen Messungen eine Abhängigkeit der Konversion von der Motorlast. Diese resultiert aus der temperaturabhängigen katalytischen Umwandlung von SO_2 zu H_2SO_4 am Oxidationskatalysator, die wiederum über die Verbrennungstemperatur von der anliegenden Motorlast abhängt.

Dass die maximale Konversionseffizienz unter dem Wert von 40% lag, der durch SO_2 -Messungen direkt an Katalysatorproben ermittelt wurde [Wid], kann mit den vorliegenden Messungen erstmals plausibel erklärt werden. Wie schon bei früheren Aerosolmessungen vermutet, hängt die aktuelle H_2SO_4^- -Konzentration im Abgas nicht nur von der aktuellen temperaturabhängigen Produktion am Oxidationskatalysator ab. Schwefelsäure wird gleichzeitig auch temperaturabhängig eingespeichert und wieder abgege-

ben, wobei diese Prozesse wiederum von der schon vorliegenden Beladung der Katalysatoroberfläche abhängen. Die tatsächliche H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas hat also nicht-lineare, komplexe Ursachen und zu jeder Temperatur stellt sich nur langsam ein Gleichgewicht aus Produktion, Einlagerung und erneuter Freisetzung ein. Diese Prozesse werden unter dem Namen **STR** (Store and Release) zusammengefasst. STR-Effekte können die aktuelle Schwefelsäure-Molfraktion im Abgas dominieren, was die vorliegenden Messungen erstmals eindrucksvoll demonstrieren. So war die H_2SO_4 -Molfraktion bei niedrigeren Motorlasten stets höher, wenn der Motor zuvor unter Vollast gefahren wurde, ein hystereseartiger Effekt. Auch unter maximaler Motorlast, die über Stunden gefahren wurde, erreichte die H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas keinen konstanten Wert. So wurden z.B. während der ersten Kampagne mit dem DOC_M nur maximale Konversionseffizienzen von knapp 7 % erreicht, im Gegensatz zu den 21 % die unter fast identischen Bedingungen während der zweiten Kampagne erreicht wurden. Der Unterschied erklärt sich nur dadurch, dass der Katalysator im zweiten Fall schon Tags zuvor benutzt wurde. Noch stärker war der Effekt bei dem fabriktneuen DOC_E ausgeprägt, die H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas zeigte bis zum Ende der Messung einen steilen Anstieg (wenn auch nur bis auf eine Konversionseffizienz von 2 %), die tatsächliche Oxidationskraft im Gleichgewicht konnte nicht bestimmt werden, und ein sinnvoller Vergleich mit den Systemen von MAN war nicht möglich.

Im Hinblick auf das quantitative Verständnis von Nukleationsprozessen (auch im Fall $\text{DOC} + \text{DPF}$, siehe 3.) folgt aus den dominierenden STR-Effekten, dass die Bildung von Nukleationpartikeln ohne die Online-Messung von Schwefelsäure im Abgas nicht nachvollzogen oder modelliert werden kann, diese Effekte sind weder mit (nicht zeitaufgelösten) Sulfatmessungen auf Filterproben, noch mit der Folgerung der maximalen H_2SO_4 -Konzentration im Abgas aus dem FSC des Kraftstoffs, abzuschätzen.

Eine weiteres wichtiges und bisher unbekanntes Ergebnis der CIMS-Messung mit DOC betrifft die organischen Säuren. Während die HC durch die Oxidationskatalysatoren vollständig oder nahezu vollständig zerstört wurden, zeigten die OS eine positive Abhängigkeit von der Motorlast, ähnlich der Schwefelsäure. Außerdem wurden mit dem DOC_M von MAN die höchsten OS-Molfraktionen im Abgas überhaupt gemessen. Das lässt zum einen nur den Schluss zu, dass mit der bei der Firma MAN verwendeten Nachweismethode nicht alle organischen Substanzen aus dem Abgas gemessen werden, und dass zum anderen einige organische Säuren zumindest zum Teil erst im Nachbehandlungssystem erzeugt werden. Um in diesem Fall das Wachstum der gemessenen Nukleationspartikel, die wie im Fall ohne Nachbehandlung (1.) einen festen Kern hatten, zu verstehen, ist es nötig mehr über die Identität der OS herauszufinden. Ein erster Schritt wurde in dieser Arbeit getan, indem gezeigt wurde, dass das negative Reaktionsprodukt mindestens einer organischen Säure wahrscheinlich ein HSO_4^- -Ionenfragment enthält, und auch eindeutig von ATS und Motorlast abhängt. Es ist zukünftig nötig, mehr über die Identität aller OS herauszufinden, um die Nukleations- und Wachstumsprozesse zu verstehen. Die Rolle der Schwefelsäure ist in diesem Fall nicht eindeutig und kann nicht als alleinige Ursache für Bildung und Wachstum der Nukleationsaerosole angesehen werden.

3. Am wichtigsten im Hinblick auf den realen Straßenverkehr ist die Abgasnachbehandlung mit einem kombinierten System, bestehend aus **Partikelfilter und vorgeschaltetem**

Oxidationskatalysator, wodurch sich eine Konversionseffizienz bezüglich Schwefelsäure von $(18 \pm 10)\%$ ergab (entsprechend einer maximal gemessenen H_2SO_4 -Molfraktion von (48.1 ± 26.4) nmol/mol). Da, aufgrund der größeren Oberfläche der Kombination, die STR-Effekte noch ausgeprägter waren als nur mit einem Oxidationskatalysator, wurde nicht geklärt, wie weit dieser Wert noch hätte steigen können. Die obigen Ausführungen zu den STR-Effekten treffen in diesem Fall also noch in extremerem Maße zu. Deshalb ist bei einem LKW erst nach Stunden bei Volllast (z.B. auf der Autobahn) mit einer maximalen Schwefelsäurekonzentration im Abgas zu rechnen, und wahrscheinlich mit noch höheren Werten, falls über lange Zeit unter niedrigen Laststufen H_2SO_4 im Nachbehandlungssystem und auch in der gesamten Abgasleitung eingelagert wurde. So könnten bestimmte Orte, wie z.B. von Nutzfahrzeugen stark frequentierte Bergstraßen oder Autobahnauffahrten viel stärker mit Schwefelsäure belastet sein als ein entsprechendes Stück Landstraße ohne Steigung.

Eines der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit ist der Nachweis des Einflusses von Schwefelsäure auf Bildung und Wachstum von Aerosolen der Nukleationsmode, auch bei dem heute in Deutschland maximal erlaubtem Kraftstoff-Schwefelgehalt von weniger als 10 mg S/kg. Ein Zusammenhang wurde anhand früherer Messungen vermutet ([Arn06]) und konnte nun erstmals durch quantitative Schwefelsäuremessungen in Verbindung mit parallelen Aerosolmessungen direkt belegt werden. Nukleation wurde in diesem Fall nur bei Volllast beobachtet. Die Mittelwerte der Schwefelsäure-Konzentration der Volllaststufen einer Messreihe, ergaben mit den korrespondierenden Werten der Gesamtpartikel-Anzahlkonzentration und der Gesamtpartikel-Volumenkonzentration der Nukleationsaerosole einen linearen Zusammenhang für alle Tage mit DPF (auch mit NExBTL als Kraftstoff). Das bedeutet, dass die Schwefelsäure wahrscheinlich nicht nur verantwortlich für die Bildung, sondern auch für die Massenzunahme der komplett volatilen Teilchen war. Das ist in diesem Fall, im Gegensatz zur Nachbehandlung nur mit einem Oxidationskatalysator (2.), auch plausibel, da mit dem Partikelfilter fast alle H_2SO_4 -Senken in Form von Rußpartikeln und präexistenten Kernen aus dem Abgas entfernt werden. Schwefelsäure verfügt, vor allem in Kombination mit Wasserdampf, über einen so geringen Dampfdruck, dass sie bei der Verdünnung und Abkühlung des Abgases, binär nukleieren und neue Aerosole bilden kann. Natürlich schließt ein linearer Zusammenhang nicht aus, dass auch organische Verbindungen am Wachstum beteiligt sind, wenn sie sich proportional zu H_2SO_4 verhalten. Dafür kommen die von der Firma MAN gemessenen HC nicht infrage, diese wurden durch das ATS fast komplett entfernt, wohingegen viele, der mit CIMS gemessenen organischen Säuren, mit H_2SO_4 korreliert waren. Ein Beitrag der OS ist also nicht auszuschließen, und das macht es umso dringlicher, herauszufinden um welche Substanzen es sich handelt. Leider ist es bisher nicht gelungen, den Nukleationsprozess auch quantitativ nachzuvollziehen. Das liegt vor allem daran, dass die Nukleation in der ersten Verdünnungsstufe des Aerosol-Messaufbaus stattfindet. Der Prozess läuft unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen ab, alle die Nukleation beeinflussenden Parameter (wie die Temperatur) ändern sich ortsabhängig und erschweren die Modellierung. Außerdem gibt es keine Informationen über mögliche Memory-Effekte von H_2SO_4 in der porösen Verdünnungsstufe.

Bei den vorliegenden Messungen mit einem Partikelfilter wurden geringere Nukleationspartikel-Konzentrationen gemessen als unter gleichen Bedingungen ohne Abgasnachbehandlung (mindestens um einen Faktor von ca. 3), aber aufgrund des linearen Zu-

sammenhangs kann man davon ausgehen, dass mit 8 mal schwefelreichem Kraftstoff (wie er bis Ende 2008 in Deutschland erlaubt war und noch in vielen Ländern benutzt wird) auch entsprechend mehr Nukleationspartikel erzeugt würden. Dann ist die Anzahlkonzentration vergleichbar und die schädliche Wirkung der Partikel hängt nur noch von ihrer Zusammensetzung und Größe ab. Selbst mit dem verwendeten Dieseldieselkraftstoff wurde, aufgrund der STR-Effekte, noch nicht die maximale H_2SO_4 -Konzentration im Abgas erreicht und somit auch noch nicht die maximale Anzahl-Konzentration der Nukleationspartikel gemessen. Die im Fall DOC + DPF gebildeten Aerosole waren komplett volatil und um den Faktor 4 kleiner als die ohne Nachbehandlung durch heterogene Kondensation gewachsenen Partikel. Es ist im Moment noch nicht erforscht, Partikel welcher Größe sich letztendlich schädlicher auswirken.

Dass die Korrelation zwischen H_2SO_4 und Partikelzahl bzw. -Volumen nur für die "eingefahrenen" Vollastpunkte gut erfüllt war, resultierte wahrscheinlich aus zusätzlichen STR-Effekten im Aerosolmesssystem, zumindest legt das die vergleichende Interpretation der Messreihen nahe. Mit dem ebenfalls fabrikneuen POC als ATS konnte bei gleichem FSC keine Nukleation beobachtet werden, passend zu maximalen Konversionseffizienzen von nur $(0.2 \pm 0.07)\%$ (niedriger als ohne Abgasnachbehandlung). Bei einem FSC von 36 mg/kg hingegen, war ein Zusammenhang zwischen Nukleationsaerosolen und Schwefelsäure wieder zu beobachten, wobei er aufgrund verschiedener Komplikationen (Entfernung der Gesamtpartikelmasse nur zu 70 %, Ausbildung von zwei Nukleationsmoden) nicht so eindeutig war.

Als Fazit der vorliegenden Arbeit kann festgehalten werden, dass auch im Hinblick auf die Verringerung der Gesamtpartikel-Anzahl- und -Volumenkonzentration der Nukleationsaerosole, der Einsatz der kombinierten Abgasnachbehandlung mit DPF und auch mit POC, zumindest für den konventionellen schwefelarmen Kraftstoff, nicht in Frage zu stellen ist, vor allem weil ohne Abgasnachbehandlung ebenfalls neue Nukleationspartikel gebildet werden. Die fast vollständige Entfernung oder zumindest erhebliche Verminderung der recht gut lungengängigen, u.a. aus krebserregenden PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) aufgebauten Rußpartikel, ist ohne Zweifel ein wichtiger Schritt zur Verringerung der negativen Auswirkungen des Strassenverkehrs auf die Gesundheit der Anwohner, wobei die Verwendung der geschlossenen Filter vorzuziehen ist. Allerdings wurden bisher noch nicht die speziellen Auswirkungen der durch Schwefelsäure neu gebildeten volatilen Nukleationspartikel auf den Menschen untersucht, diese könnten, aufgrund ihrer Größe (die maximale Deposition im Alveolartrakt erfolgt für Partikel mit 10 nm Durchmesser) und eventuell aufkondensierter organischer Verbindungen, extrem schädlich sein. Um die Entwicklung der Partikelemissionen im Hinblick auf die immer breitere Anwendung von Abgasnachbehandlungssystemen für Dieselfahrzeuge überwachen zu können, ist die Umstellung der Abgasnormen auf die Gesamtpartikel-Anzahl- oder -Volumenkonzentration in der Gesetzgebung unumgänglich. Um den quantitativen Einfluss der Schwefelsäure und vor allem der bisher noch unidentifizierten organischen Säuren auf die Nukleationsprozesse bei der Verdünnung des Dieselabgases noch besser zu verstehen, sollte die CIMS-Messung weiter optimiert und die bisher durchgeführten Experimente noch ausgeweitet werden:

Dringend nötig ist die Identifikation zumindest der prominentesten organischen Säuren, die mit CIMS im Abgas nachgewiesen wurden, möglichst über den gesamten Massenbereich. Neben der direkten Erkenntnis könnte so auch die größte Unsicherheit der

H₂SO₄-Auswertung minimiert werden, die bisher recht ungenau ermittelte, relative Diskriminierung der Massenlinien im Spektrum im Vergleich zu der Linie mit der besten Nachweissensitivität.

Weiterhin könnte die Schwefelsäuremessung mit CIMS durch die Entwicklung einer Eichquelle verbessert werden, die dem Abgas entsprechende H₂SO₄-Konzentrationen erzeugt, möglichst auch bei ähnlichen Temperaturen. Damit würde auch die nur ungenau bekannte Diskriminierung der dominanten Nachweislinie im Fall hoher Schwefelsäurekonzentrationen (auf $m/z = 195$ amu) den Gesamtmessfehler nicht mehr auf bis zu 60 % erhöhen.

Bei weiteren Messkampagnen an einem Teststand, sollten die Messläufe unter Vollast über eine noch längere Zeit andauern, bis auch wirklich die maximale Schwefelsäure im Abgas gemessen wird. Das gilt insbesondere für fabrikneue Nachbehandlungssysteme.

Zusätzlich wäre ein anschließendes Ausheizen des Abgasnachbehandlungssystems und der gesamten Leitung auf mindestens 500°C sinnvoll, um auch den Anteil chemisch gebundener Schwefelsäure im System bestimmen zu können.

Wichtig für das quantitative Verständnis und die Modellierung der Nukleationsprozesse am Teststand ist die Bestimmung von Wandverlusten, bzw. Speichereffekten der Schwefelsäure und der zum Teil wahrscheinlich sehr klebrigen organischen Verbindungen im Aerosol-Messaufbau, vor allem auch in der Ageing Chamber (in der die Nukleationsaerosole zu detektierbarer Größe heranwachsen), sowie die Bestimmung des Anteils der Schwefelsäure, der an die Umwelt verloren geht.

Ein nächster wichtiger Schritt ist die Übertragung der Messergebnisse am Teststand auf die Umwelt (das gilt insbesondere für die Aerosolmessungen). Dafür müssten in Zukunft idealerweise parallele CIMS- und Aerosolmessungen hinter einem fahrenden Diesel-LKW durchgeführt werden.

Anhang A

Zeitreihen

A.1 GSA und Organische Verbindungen

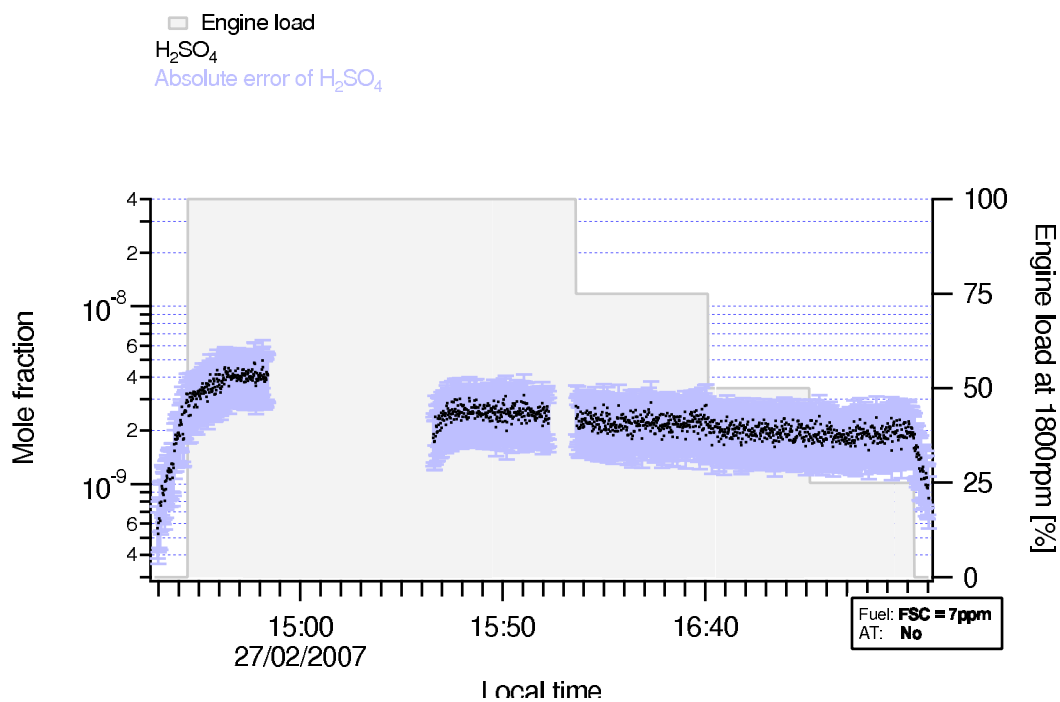


Abbildung A.1: Zeitreihe der Schwefelsäure-Molfraktion vom 27. Feb 2007 - Abgasnachbehandlung: keine

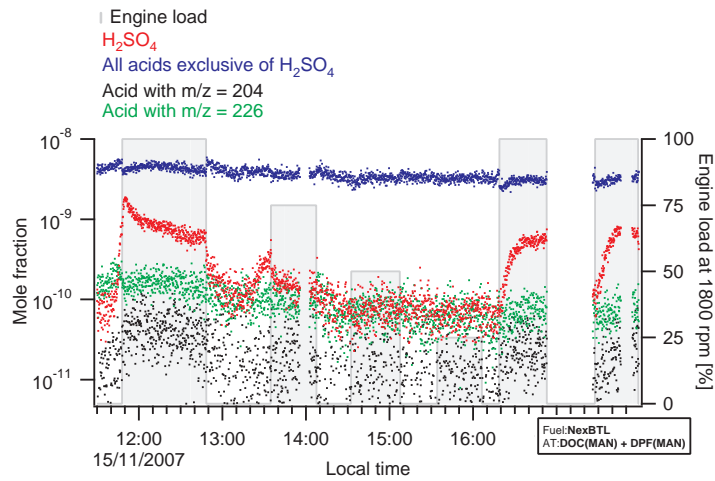


Abbildung A.2: Zeitreihen der Molfraktionen vom 15.11 2007 (Messparameter in **Tab 5.4**). Rot: [H₂SO₄], Blau: [SumX], Schwarz: [204], Grün: [226].

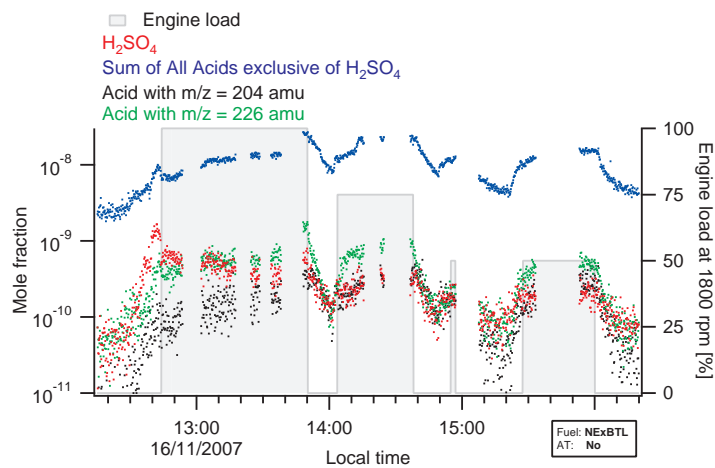


Abbildung A.3: Zeitreihen der Molfraktionen vom 16.11 2007 (Messparameter in **Tab 5.4**). Rot: [H₂SO₄], Blau: [SumX], Schwarz: [204], Grün: [226].

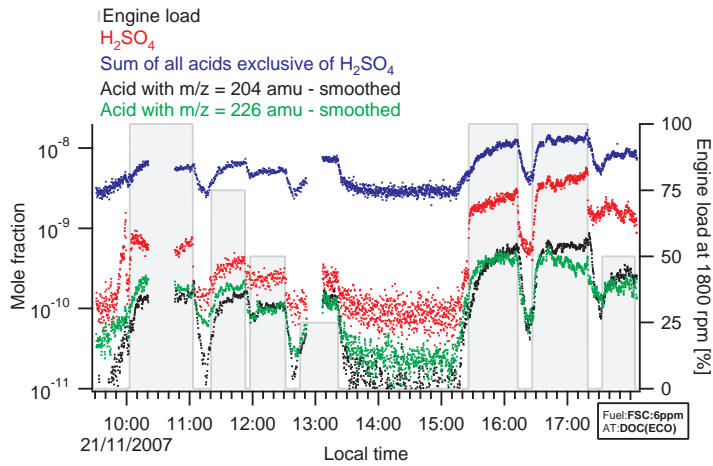


Abbildung A.4: Zeitreihen der Molfraktionen vom 21.11.2007 (Messparameter in **Tab 5.4**). Rot: [H_2SO_4], Blau: [SumX], Schwarz: [204], Grün: [226].

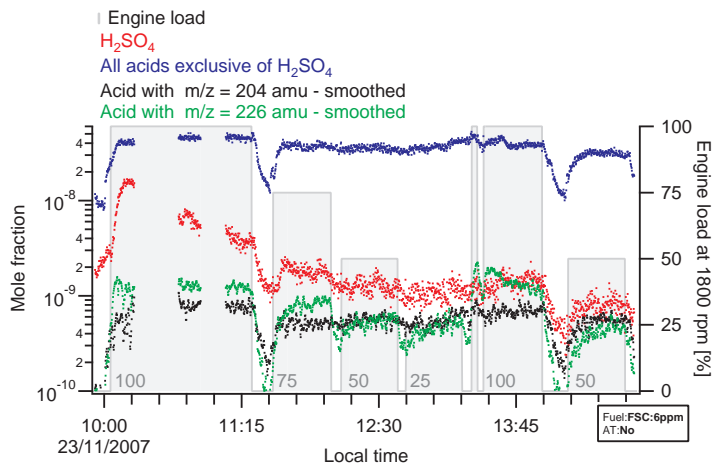


Abbildung A.5: Zeitreihen der Molfraktionen vom 22.11.2007 (Messparameter in **Tab 5.4**). Rot: [H_2SO_4], Blau: [SumX], Schwarz: [204], Grün: [226].

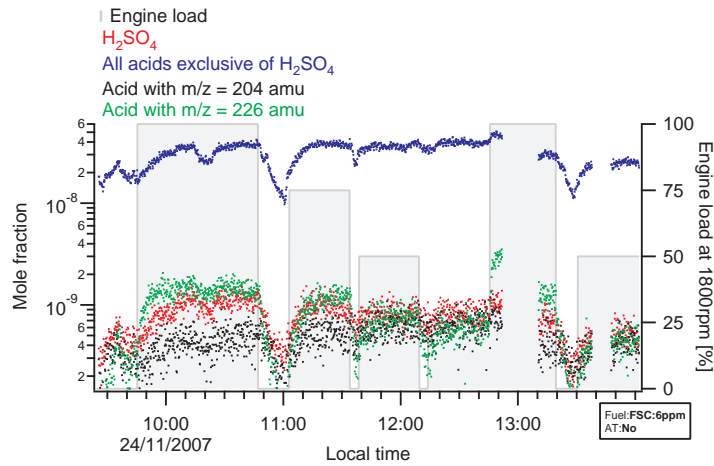


Abbildung A.6: Zeitreihen der Molfraktionen vom 24.11.2007 (Messparameter in **Tab 5.4**).
 Rot: [H_2SO_4], Blau: [SumX], Schwarz: [204], Grün: [226].

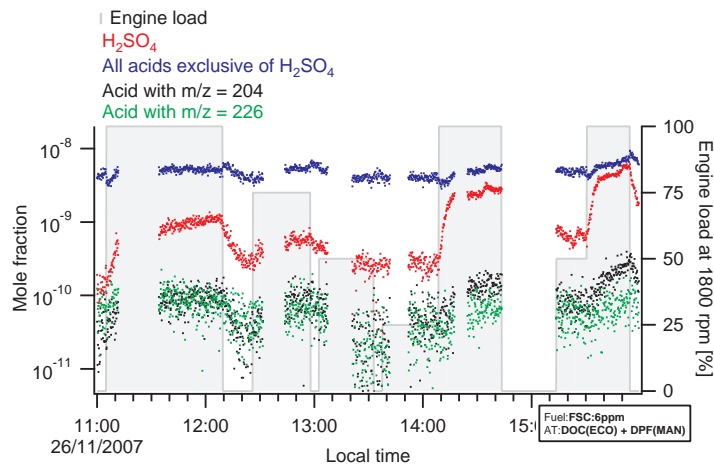


Abbildung A.7: Zeitreihen der Molfraktionen vom 26.11.2007 (Messparameter in **Tab 5.4**).
 Rot: [H_2SO_4], Blau: [SumX], Schwarz: [204], Grün: [226].

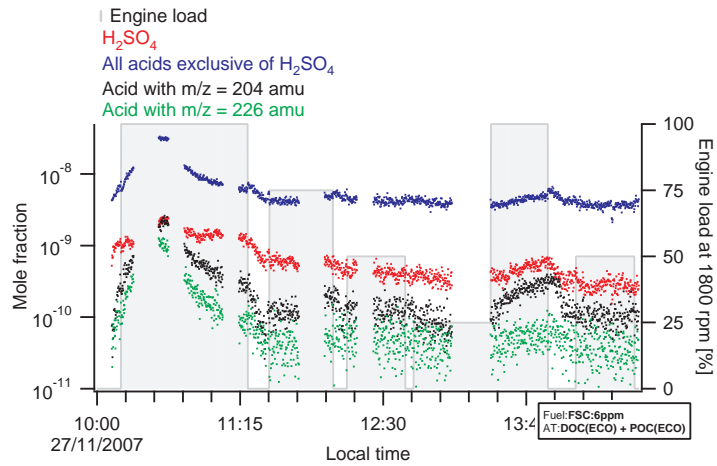


Abbildung A.8: Zeitreihen der Molfraktionen vom 27.11.2007 (Messparameter in **Tab 5.4**). Rot: $[H_2SO_4]$, Blau: $[SumX]$, Schwarz: $[204]$, Grün: $[226]$.

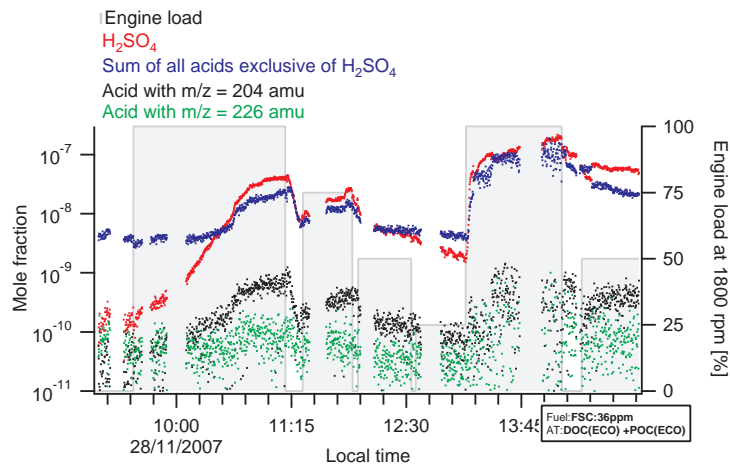


Abbildung A.9: Zeitreihen der Molfraktionen vom 28.11.2007 (Messparameter in **Tab 5.4**). Rot: $[H_2SO_4]$, Blau: $[SumX]$, Schwarz: $[204]$, Grün: $[226]$.

A.2 Aerosole

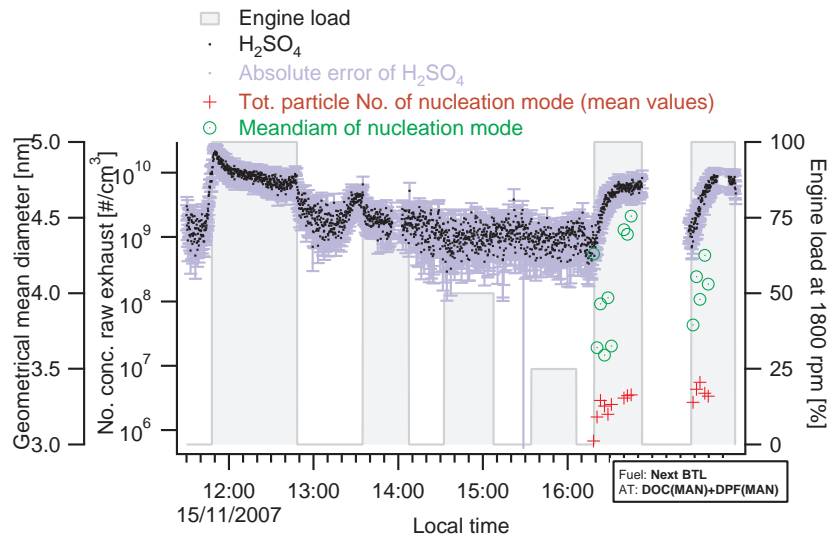


Abbildung A.10: 15.11.07: Zeitreihe der H₂SO₄-Anzahlkonzentration im Abgas (schwarze Linie), sowie Zeitreihen der Gesamtkonzentration (rote Symbole) und des durchschnittlichen geometrischen Durchmessers (grüne Symbole) der Partikel der Nukleationsmode. (Messparameter in **Tab 5.4**).

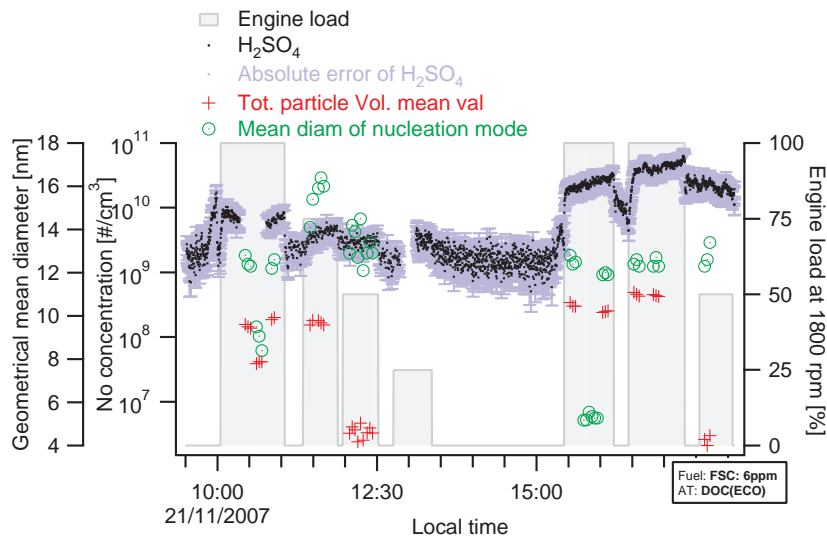


Abbildung A.11: 21.11.07: Zeitreihe der H₂SO₄-Anzahlkonzentration im Abgas (schwarze Linie), sowie Zeitreihen der Gesamtkonzentration (rote Symbole) und des durchschnittlichen geometrischen Durchmessers (grüne Symbole) der Partikel der Nukleationsmode. (Messparameter in **Tab 5.4**).

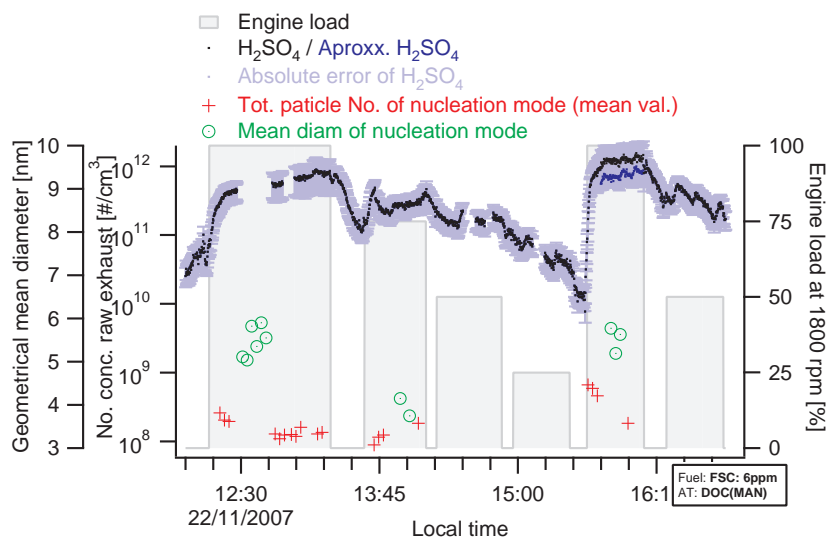


Abbildung A.12: 22.11.07: Zeitreihe der H₂SO₄-Anzahlkonzentration im Abgas (schwarze Linie), sowie Zeitreihen der Gesamtkonzentration (rote Symbole) und des durchschnittlichen geometrischen Durchmessers (grüne Symbole) der Partikel der Nukleationsmode. (Messparameter in **Tab 5.4**).

A.3 Weitere Abbildungen mit Schwefelsäure

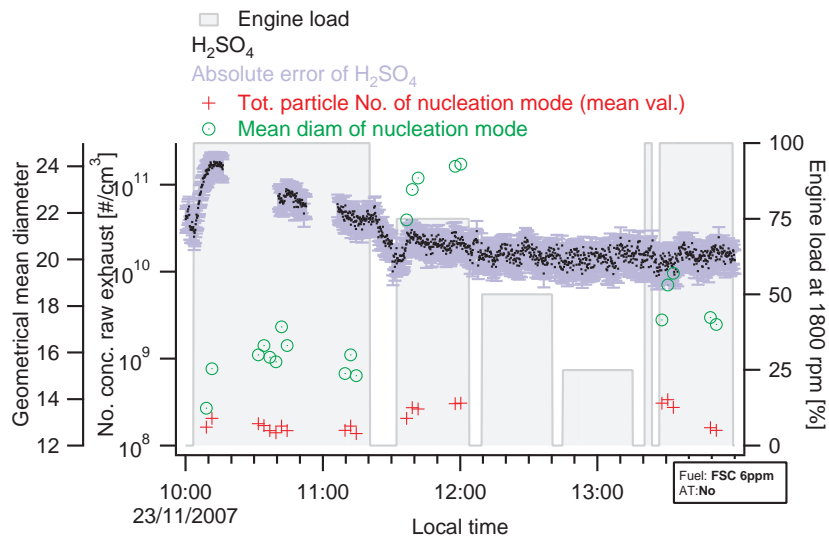


Abbildung A.13: 23.11.07: Zeitreihe der H_2SO_4 -Anzahlkonzentration im Abgas (schwarze Linie), sowie Zeitreihen der Gesamtkonzentration (rote Symbole) und des durchschnittlichen geometrischen Durchmessers (grüne Symbole) der Partikel der Nukleationsmode. (Messparameter in **Tab 5.4**).

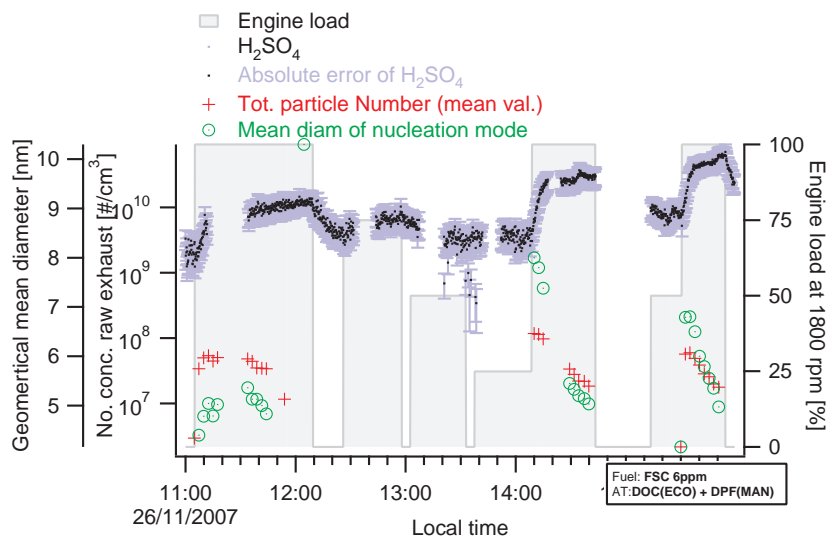


Abbildung A.14: 26.11.07: Zeitreihe der H_2SO_4 -Anzahlkonzentration im Abgas (schwarze Linie), sowie Zeitreihen der Gesamtkonzentration (rote Symbole) und des durchschnittlichen geometrischen Durchmessers (grüne Symbole) der Partikel der Nukleationsmode. (Messparameter in **Tab 5.4**).

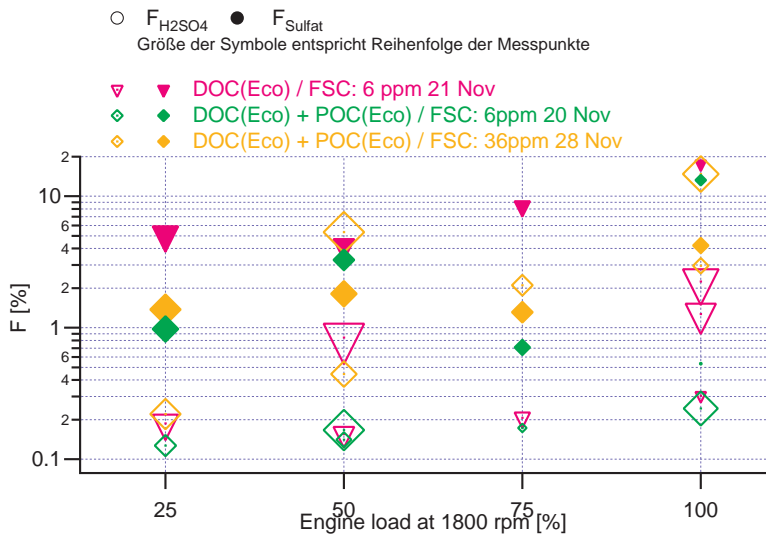


Abbildung A.15: Vergleich von $F_{H_2SO_4}$ mit F_{Sulfat} vom 20.11.07 ($DOC_E + POC_E$), 21.11.07 (DOC_E) und 19.11.07 ($DOC_E + POC_E$, DK: FSC: 36 mg/kg).

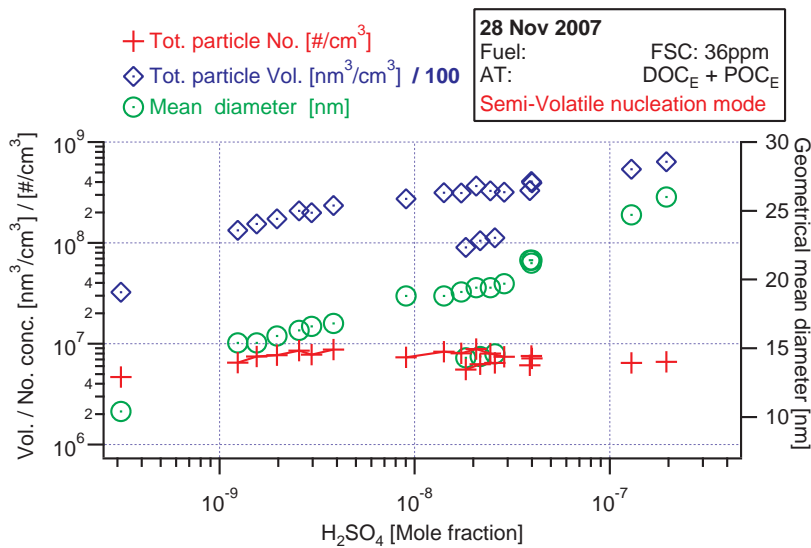


Abbildung A.16: N_{tot} , V_{tot} und Diam der Partikel der semivolatilen Nukleationsmode als Funktion der Schwefelsäure im Abgas vom 28.11.07 ($DOC_E + POC_E$, FSC: 36 ppm).

Anhang B

Randdaten

B.1 MAN

B.2 Fragmentierungsstudien

Datum	ATS DK/FSC	Laststufe [%] bei 1800 U/min	HC±1% [ppm V]
15.11.2007	DOC _M + DPF _M NExBTL	100	0
		75	0
		50	0
		25	0
16.11.2007	NoA NExBTL	100	8
		75	5
		50	4
		25	5
19.11.2007	DOC _M + DPF _M Conv./6 mg/kg	100	0
		75	-
		50	1
		25	1
20.11.2007	DOC _E + POC _E Conv./6 mg/kg	100	0
		75	0
		50	0
		25	0
21.11.2007	DOC _E Conv./6 mg/kg	100	1
		75	1
		50	1
		25	1
22.11.2007	DOC _M Conv./6 mg/kg	100	0
		75	0
		50	0
		25	0

Tabelle B.1: Am Teststand von MAN gemessene Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Laststufe

Datum	ATS DK/FSC	Laststufe [%] bei 1800 U/min	HC $\pm 1\%$ [ppm V]
23.11.2007	NoA Conv./6 mg/kg	100	11
		75	9
		50	9
		25	12
24.11.2007	NoA Conv./6 mg/kg	100	12
		75	11
		50	11
		25	14
26.11.2007	DOC _E + DPF _M Conv./6 mg/kg	100	1
		75	1
		50	1
		25	1
27.11.2007	DOC _E + POC _E Conv./mg/kg	100	1
		75	0
		50	0
		25	0
28.11.2007	DOC _E + POC _E Conv./36 mg/kg	100	1
		75	0
		50	0
		25	0

Tabelle B.2: Am Teststand von MAN gemessene Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Laststufe

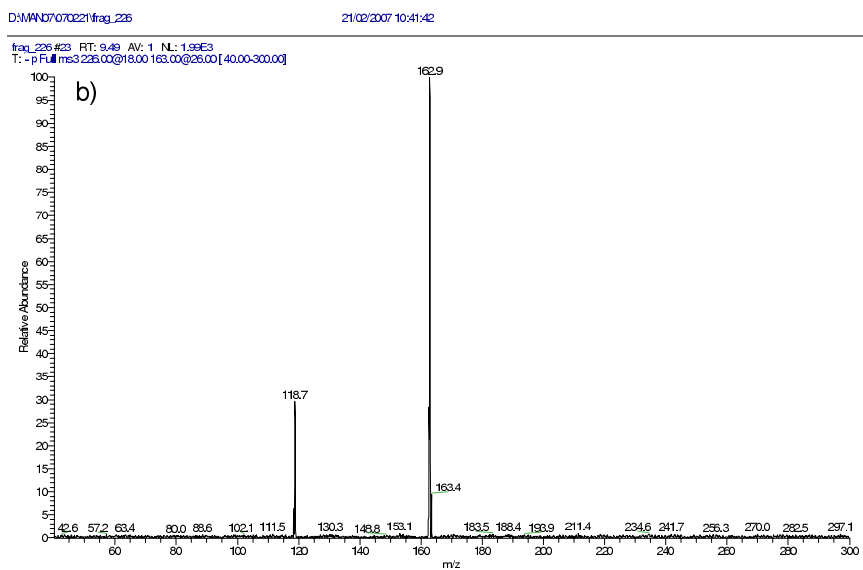
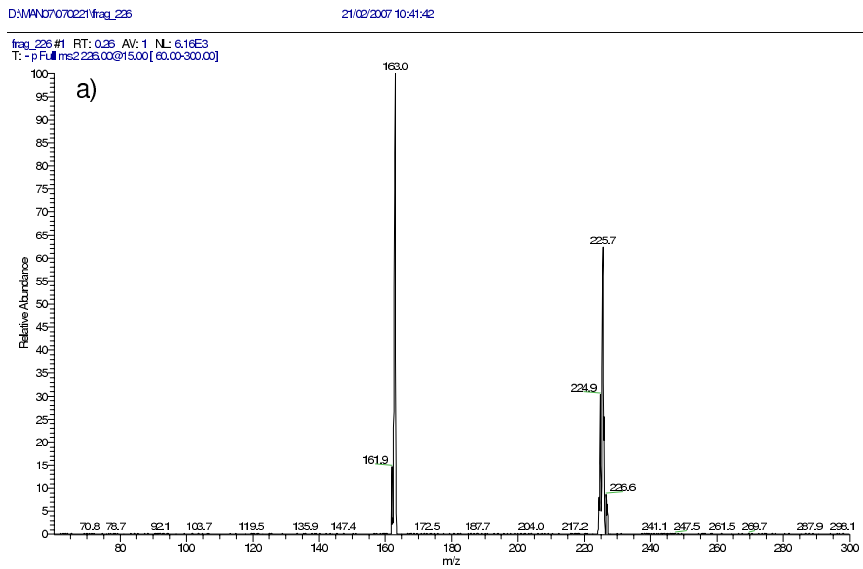


Abbildung B.1: Fragmentspektren aus der Fragmentierung der Linie auf $m/z = 226$ amu und des primären Fragments auf der Linie $m/z = 163$.

Literaturverzeichnis

- [App00] J. Appel, H. Bockhorn, and M. Frenklach, Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons., *Combust. Flame* **121** (2000) 122–136.
- [Arn80] F. Arnold and R. Fabian, First measurements of gas phase sulfuric acid in the stratosphere, *Nature* **283** (1980) 55–57.
- [Arn85a] F. Arnold and R. Hauvk, Lower stratospheric trace gas detection using aircraft-borne active chemical ionization mass spectrometry., *Nature* **315** (1985) 307–308.
- [Arn85b] F. Arnold and G. Knop, Nitric acid vapor measurements in the troposphere and lower stratosphere by chemical ionization mass spectrometry., *Planet. Space Sci.* **33** (1985) 983986.
- [Arn98] F. Arnold, T. Stilp, R. Busen, and U. Schumann, Jet engine exhaust chemiion measurements: implications for gaseous SO₃ and H₂SO₄, *Atmospheric Environment* **32** (18) (1998) 3073–3077.
- [Arn06] F. Arnold, L. Pirjola, H. Aufmhoff, T. Schuck, T. Lähde, and K. Hämeri, First gaseous sulfuric acid detection in automobile exhaust: Implications for volatile nanoparticle formation, *Atmospheric Environment* **40** (2006) 70977105.
- [Auf04] H. Aufmhoff, *Atmosphärische gasförmige Vorläufer von Aerosol und Ozon: Messungen mit CIMS-Methoden auf einem Flugzeug und am Boden*, Dissertation, Universität Heidelberg (D), 2004.
- [Bar01] C. H. Bartolomev, Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Cat A* **212** (2001) 17–60.
- [Bau06] T. Bauach, K. Schänzlin, and L. Diehl, Sauberes Abgas durch Keramiksensoren, *Physik Journal* **5** (2006) 35–38.
- [Boc94] H. Bockhorn. *Soot Formation during Combustion*. Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [Cla91] A. D. Clarke, J. N. Porter, and E. R. Lovejoy, Aerosol Size Distribution, Composition and CO₂ Backscatter at Mauna Loa Observatory, *Journal of Geophysical Research* **96** (1991) 5237–5247.
- [Coo89] B. J. Cooper and J. E. Thoss, Role of NO in Diesel Particulate Emission Control, *SAE Tech. Pap. Ser.* **890404** (1989) .

- [Cow93] L. T. Cowley and R. J. a. J. Stradling, The influence of composition and properties, *SAE Technical Paper Series No. 932732* (1993) .
- [Cru08] B. Crüts, L. van Etten, H. Törnquist, A. Blomberg, S. T., N. L. Mills, and P. J. Borm, Exposure to diesel exhaust induces changes in EEG in human volunteers, *Particle and Fibre Toxicology* **5:4** (2008) .
- [Cur99] J. Curtius, *Aerosol-Schwefelsäure in der Atmosphäre und im Nachlauf von Düsenflugzeugen: Entwicklung und Einsatz einer neuartigen, flugzeuggetragenen Massenspektrometersonde*, Dissertation, Universität Heidelberg (D), 1999.
- [Cur01a] J. Curtius and F. Arnold, Measurement of aerosol sulfuric acid 1. Experimental setup, characterization, and calibration of a novel mass spectrometric system, *Journal of Geophysical Research* **106** (2001) 31965–31974.
- [Cur01b] J. Curtius, K. D. Froyd, and E. R. Lovejoy, Cluster Ion Thermal Decomposition (I): Experimental Kinetics Study and ab Initio Calculations for $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_x(\text{HNO}_3)_y$, *Journal of Physical Chemistry A* **105** (2001) 10867–10873.
- [Die08] Die Plattform für Kfz-Technik,
<http://www.kfztech.de/kfztechnik/motor/grundlagen/motor-funktion.htm>, 2008.
- [Doy61] G. J. Doyle, Self-Nucleation in the Sulfuric Acid-Water System, *Journal of Chemical Physics* **35** (1961) 795–799.
- [Dyb04] M. Dybdahl, L. Risom, J. Bornholdt, H. Autrup, S. Loft, and H. Wallin, Inflammatory and genotoxic effects of diesel particles in vitro and in vivo., *Mutation research* **562** (2004) 119–131.
- [Eco08] Ecocat,
<http://www.ecocat.com/?page=businessareas&id=4>, 2008.
- [Eru99] D. R. der Europäischen Union, Ed. *Richtlinie zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Emission gasförmiger Schadstoffe und luftverunreinigender Partikel aus Selbstzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und die Emission gasförmiger Schadstoffe aus mit Erdgas oder Flüssiggas betriebenen Fremdzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und zur Änderung der Richtlinie 88/77/EWG des Rates*, Europäisches Parlament, 1999.
- [Eur99] D. R. der Europäischen Union, Ed. *Richtlinie vom 22. April 1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft*, Europäisches Parlament, 1999.
- [Eur03] D. R. der Europäischen Union, Ed. *Richtlinie 2003/17/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 3. März 2003 zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG über die Qualität von Otto- und Dieselmotoren*, Europäisches Parlament, 2003.
- [Fen79] C. P. Fenimore, Studies of Fuel-Nitrogen in Rich Flame Gases, *Proceedings of the Combustion Institute* **17** (1979) 661.

- [Fie05] V. Fiedler, M. Dal Maso, M. Boy, H. Aufmhoff, J. Hoffmann, T. Schuck, W. Birmili, M. Hanke, J. Uecker, F. Arnold, and M. Kulmala, The contribution of sulphuric acid to atmospheric particle formation and growth: a comparison between boundary layers in Northern and Central Europe, *Atmospheric Chemistry & Physics* **5** (2005) 1773–1785.
- [Fin00] B. J. Finlayson-Piits and J. N. Pitts. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, San Diego, 2000.
- [Fre] A. Frenzel and F. Arnold, *Sulphuric acid cluster ion formation by jet engines: implications for sulphuric acid formation*.
- [fvv97] *Harnstoff-SCR, FVV Forschungs-bericht, Heft 650*. Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen, Frankfurt, 1997.
- [fvv292] *Instationär-SCR, FVV Forschungs-bericht, Heft 506*. Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen, Frankfurt, 1992.
- [Gar04] E. Garshick, F. Laden, J. Hart, B. Rosner, T. Smith, and D. W. Dockery, Lung Cancer in Railroad Workers Exposed to Diesel Exhaust, *Environmental Health Perspectives* **112** (2004) No. 15.
- [Gef] Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, <http://www.dguv.de/bgia/stoffdatenbank>.
- [Gei05] M. Geiser, B. Rothen-Rutishauer, N. Kapp, S. Schürch, W. Kreyling, H. Schulz, M. Semmler, V. im Hof, J. Heyder, and P. Gehr, Ultrafine Particles Cross Cellular Membranes by Nonphagocytic Mechanisms in Lungs and Cultured Cells, *Environmental Health Perspectives* **113** (2005) No. 11.
- [Gie05] B. Giechaskiel, L. Ntziachristos, Z. Samaras, V. Scheer, R. Casati, and R. Vogt, Formation potential of vehicle exhaust nucleation mode particles on-road and in the laboratory., *Atmospheric Environment* **39** (2005) 3191–3198.
- [Gro04] J. H. Gross. *Mass Spectrometry*. Springer, Berlin/Heidelberg, 2004.
- [Han99] M. Hanke, *Development of a Novel Method for Measuring Atmospheric Peroxy Radicals: calibration, Aircraft-Bourne Measurements and Speciated Measurements of HO₂ and RO₂*, Dissertation, Universität Heidelberg (D), 1999.
- [Har92] A. Harrison, Chemical Ionization Mass Spectrometry., *CRC Press, 2 edition* **47** (1992) 295–308.
- [Hec99] R. M. Heck and R. J. Farrauto, Catalytic air pollution controle: commercial technology., *John Wiley* **010116** (1999) .
- [Heire] H. Heitmann and F. Arnold, Composition measurements of tropospheric ions., *CRC Press, 2 edition* **306** (Nature) 747–751.
- [Hin82] W. C. Hinds. *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. John Wiley and Sons, New York, 1982.

- [Hou01] J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguera, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C. A. Johnson, Eds. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001.
- [How81] J. S. Howitt and M. R. Montiert, Cellular Ceramic Diesel Particulate Filter, *SAE Tech. Pap. Ser.* **810114** (1981) .
- [Hun98] E. P. L. Hunter and S. G. Lias, Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **27** (1998) 413–656.
- [Ins08a] Institut für Umweltphysik,
<http://www.iup.uni-heidelberg.de/institut/studium/lehre/Atmosphaerenphysik/>,
2008.
- [Ins08b] Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH),
<http://www.ikm.uni-karlsruhe.de/1674.php>, 2008.
- [Jac88] E. Jacob, Erfassung und Vermeidung von Schadstoffen bei der Stickoxidverminderung in Abgasen., *BMFT-Abschlussbericht* **294** (1988) 61–62.
- [Jac89] E. Jacob, G. Emmerling, A. Dring, M. Graf, U. Harris, and H. B., NO_x-Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystemen (Gesteuerter Diesel-Katalysator, GD-KAT)., *19. Wiener Motorensymposium* (1989) .
- [Jac90] E. Jacob, Vorrichtung zur katalytischen NO_x-Reduktion Europäisches Patent, EP 0 487 886, 1990/94, EP 0 555 746, 1992/97, *MAN Nutzfahrzeuge AG* (1990).
- [Jac00] E. Jacob, A. Driing, U. Graf, M. Harris, and B. Hupfeld, GD-KAT: Abgasnachbehandlungssystem zur simultanen Kohlenstoffpartikel-Oxidation und NO_x-Reduktion für Euro 4/5-Nfz-Dieselmotoren., *21. Internationales Wiener Motorensymposium, VDI Fortschrittberichte* **420** (2000) 311–329.
- [Jac02] F. Jacquot, V. Logie, J. F. Brillhac, and P. Gilot, Kinetics of the oxidation of carbon black by NO₂ - Influence of the presence of water and oxygen, *Carbon* **40** (2002) 335–343.
- [Kes92] J. Keskinen, K. Pietarinen, and M. Lethimäki, Electrical low pressure impactor, *J. Aerosol Sci.* **23** (1992) 353–360.
- [Kie00] A. Kiendler, S. Aberle, and F. Arnold, Negative chemiions formed in jet fuel combustion: new insights from jet engine and laboratory measurements using a quadrupole ion trap mass spectrometer apparatus., *Atmospheric Environment* **34** (2000) 2623–2632.
- [Kie02] A. Kiendler and F. Arnold, Unambiguous identification and measurement of sulfuric acid cluster chemiions in aircraft jet engine exhaust., *Atmospheric Environment* **36** (2002) 1757–1761.
- [Kit98] D. B. Kittelson, Engines and Nanoparticles: A Review, *Journal of Aerosol Science* **29** (1998) 575–588.

- [Kit02] T. Kitamura, T. Ito, J. Senda, and H. Fujimoto, Mechanism of smokeless diesel combustion with oxygenated fuels based on the dependence of the equivalence ratio and temperatur on soot particle formation., *Int. J. Engine Research* **3(4)** (2002) 223–248.
- [Kit06] D. Kittelson, W. Watts, J. Johnson, C. Rowntree, M. Payne, S. Goodear, C. Warrens, H. Preston, U. Zink, M. Ortiz, C. Goersmann, M. Twigg, A. Walker, and R. Caldow, Onroad evaluation of two diesel exhaust after-treatment devices., *Journal of Aerosol Science* **37** (2006) 1140–1151.
- [Kor99] P. Korhonen, M. Kulmala, A. Laaksonen, Y. Viisanen, R. McGraw, and J. H. Seinfeld, Ternary nucleation of H_2SO_4 , NH_3 , and H_2O in the atmosphere, *Journal of Geophysical Research* **104** (1999) 26349–26354.
- [Kor08] I. Koren, V. J. Martins, L. A. Remer, and H. Afargan, Smoke Invigoration Versus Inhibition of Clouds over the Amazon, *Science* **321** (2008) 946–949.
- [Kul00] M. Kulmala, L. Pirjola, and J. M. Mäkelä, Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles, *Nature* **404** (2000) 66–69.
- [Lav70] G. A. Lavoie, J. B. Heywood, and J. C. Keck, Experimental and Theoretical Study of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion Engines, *Combustion Science and Technology* **1** (1970) 313–326.
- [Lee98] R. Lee, J. Pedley, and C. Hobbs, Fuel quality impact on heavy duty diesel emissions: a literature review, *SAE Technical Paper Series No. 982649* (1998) .
- [Lee03] S.-H. Lee, J. M. Reeves, J. C. Wilson, D. E. Hunton, A. A. Viggiano, T. M. Miller, J. O. Ballenthin, and L. R. Lait, Particle Formation by Ion Nucleation in the Upper Troposphere and Lower Stratosphere, *Science* **301** (2003) 1886–1889.
- [Lee06] D. Lee, A. Miller, D. Kittelson, and M. Zachariah, Particle Formation by Ion Nucleation in the Upper Troposphere and Lower Stratosphere, *Journal of Aerosol Science* **37** (2006) 88–110.
- [Lem07] M. Lemmetty, H. Vehkamäki, A. Vitranen, M. Kulmala, and J. Keskinen, Homogeneous ternary H_2SO_4 - NH_3 - H_2O nucleation and diesel exhaust: a classical approach., *Aerosol and Air Quality Research* **7** (2007) 489–499.
- [Lia88] S. Lias, J. Bartmess, J. Liebmann, J. Holmes, R. Levin, and W. Mallard, Gas-phase ion and neutral thermochemistry, *Journal of Physical Chemistry Ref. Data* **17(Supl1)** (1988) .
- [Lov01] E. R. Lovejoy and J. Curtius, Cluster Ion Thermal Decomposition (II): Master Equation Modeling in the Low-Pressure Limit and Fall-Off Regions. Bond Energies for $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_x (\text{HNO}_3)_y$, *Journal of Physical Chemistry A* **105** (2001) 10874–10883.
- [Mac96] R. MacKinven and M. Hublin, European programme emissions, fuels and engine technologies - objectives an design, *SAE Technical Paper Series No. 961065* (1996) .

- [Mar89] R. March and R. Hughes, Quadrupole Storage Mass Spectrometry., *John Wiley and Sons, New York* (1989) .
- [Mar97] R. March, An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry., *Journal of Mass Spectrometry* **32** (1997) 351–369.
- [May99] A. Mayer, U. Matter, G. Scheidegger, J. Czerwinski, M. Wyser, D. Kieser, and J. Weidhofer, Particulate traps for retro-fitting construction site engines - VERT: final measurements and implementation, *SAE Tech. Pap. Ser.* **010116** (1999) .
- [May02] A. Mayer, J. Czerwinski, L. F., and M. Wyser, VERT particulate trap verification, *SAE Tech. Pap. Ser.* **010435** (2002) .
- [Maz06] G. Mazarella, F. Ferraracio, M. V. Prati, S. Annunciata, A. Bianco, A. Mezzogiorno, G. Liguori, I. Angelillo, and M. Cazzola, Effects of diesel exhaust particles on human lung epithelial cells: An in vitro study, *Respiratory Medicine* **101** (2006) 1155–1162.
- [Mik01] P. Mikkanen, M. Moisio, J. Keskinen, J. Ristimäki, and M. Marjamäki, Sampling method for particle measurements of vehicle exhaust., *SAE Tech. Pap. Ser.* **No. 2001-01-0219** (2001) .
- [Mod05] M. S. Modgil, S. Kumar, S. N. Tripathi, and E. R. Lovejoy, A parameterization of ion-induced nucleation of sulphuric acid and water for atmospheric conditions, *Journal of Geophysical Research* **110** (2005) 19205.
- [Moh91] O. Möhler and F. Arnold, Flow Reactor and Triple Quadrupole Mass Spectrometer Investigations of Negative Ion Reactions Involving Nitric Acid, *Journal of Atmospheric Chemistry* **13** (1991) 33–61.
- [Mol02] k. Mollenhauer. *Handbuch Dieselmotoren*. Springer-Verlag, 2002.
- [Obe04] G. Oberdörster, Z. Sharp, V. Atudorei, A. Elder, R. Gelein, W. Kreyling, and C. Cox, Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain, *Inhalation Toxicology* **16** (2004) 437–445.
- [Obe05] G. Oberdörster, E. Oberdörster, and J. Oberdörster, Nanotoxicology: An emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles, *Inhalation Toxicology* **113** (2005) No. 7.
- [Oli01] J. G. J. Olivier and J. J. M. Berdowski. Global emission sources and sinks. In: J. Berdowski, R. Guicherit, and B. Heij, Eds., *The Climate System*, 33–78, A.A. Balkema Publishers/Swets & Zeitlinger Publishers, Lisse, The Netherlands, 2001.
- [Opr98] C. N. Opris and N. Johnson, A 2-D Computational Model Describing the Flow and Filtration Characteristics of a Ceramic Diesel Particulate Trap, *SAE Tech. Pap. Ser.* **980545** (1998) .
- [Pau55] W. Paul and M. Raether, Das elektrische MassenFilter., *Zeitschrift für Physik* **140** (1955) 262–273.

- [Pop02] C. Pope, R. Burnet, M. Thun, E. Calle, D. Krewski, K. Ito, and G. Thurston, Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-exposure to fine particulate air pollution., *The journal of American Medical Association* **287(9)** (2002) 1132–1141.
- [Pyy07] J. Pyykönen, M. Miettinen, O. Sippula, A. Leskinen, T. Rauneemaa, and J. Jokiniemi, Nucleation in a perforated tube diluter, *Aerosol Science* **38** (2007) 172–191.
- [Rae92] F. Raes, A. Saltelli, and R. van Dingenen, Modelling formation and growth of H₂SO₄-H₂O aerosols: uncertainty analysis and experimental evaluation, *Journal of Aerosol Science* **23** (1992) 759–771.
- [Rei94] T. Reiner and F. Arnold, Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via SO₃ + H₂O + M → H₂SO₄ + M: Measurement of the rate constant and product identification, *Journal of Chemical Physics* **101** (1994) 7399–7407.
- [Rei98] T. Reiner, O. Möhler, and F. Arnold, Improved atmospheric trace gas measurements with an aircraft-based tandem mass spectrometer: Ion identification by mass-selected fragmentation studies., *Journal of Geophysical Research* **103** (1998) 3130931320.
- [Rei00] J. Reimann, *Entwicklung und Aufbau einer Kalibrationsquelle für OH-, HO₂- und RO₂-Radikale*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (D), 2000.
- [Ris07] J. Ristimäki, K. Vaaraslahti, M. Lappi, and J. Keskinen, Hydrocarbon condensation in heavy duty diesel exhaust., *Environmental Science and Technology* **41** (2007) 6397–6402.
- [Roe79] W. Roedel, Measurement of sulphuric acid saturation vapor pressure. Implications for aerosol formation by heteromolecular nucleation., *Journal of Aerosol Sci.* **19** (1979) 375–386.
- [Roe00] W. Roedel. *Physik unserer Umwelt - Die Atmosphäre*. Springer, Berlin/Heidelberg, 3. Auflage, 2000.
- [Ron06] T. Rönkkö, A. Virtanen, K. Vaaraslahti, J. Keskinen, L. Pirjola, and M. Lappi, Effect of dilution conditions and driving parameters on nucleation mode particles in diesel exhaust: Laboratory and on-road study, *Atmospheric Environment* **40** (2006) 2893–2901.
- [Ron07] T. Rönkkö, A. Virtanen, J. Kannosto, J. Keskinen, M. Lappi, and L. Pirjola, Nucleation Mode Particles with a Nonvolatile Core in the Exhaust of a Heavy Duty Diesel Vehicle., *Environ. Sci. Technol.* **41** (2007) 6384–6389.
- [Ros08] D. Rosenfeld, U. Lohmann, G. B. Raga, C. O’Dowd, M. Kulmala, S. Fuzzi, A. Reisel, and M. O. Andreae, Flood or Drought: How Do Aerosols Affect Precipitation?, *Science* **321** (2008) 1309–1313.
- [Rota] D. Rothe, *Ölverbrauch des Teststandsmotors*.
- [Rotb] D. Rothe, *Technische Daten der Katalysatoren, die im Februar am Teststand von MAN-Nürnberg vermessen wurden*.

- [Rot06] D. Rothe, *Physikalische und chemische Charakterisierung der Rußpartikelemission von Nutzfahrzeugdieselmotoren und Methoden zur Emissionsminderung*, Dissertation, Technische Universität München, 2006.
- [Sam00] J. Samet, F. Dominici, F. Curriero, I. Coursac, and S. Zeger, Fine particulate air pollution and mortality in 20 US Cities, *New England Journal of Medicine* **343**(24) (2000) 1742–1749.
- [Sau04] Saurer Regen laut Peking außer Kontrolle, <http://www.spiegel.de/wissenschaft/natur/0,1518,330308,00.html>, 2004.
- [Sch05a] J. Schneider, N. Hock, S. Weimer, S. Bormann, U. Kirchner, R. Vogt, and V. Scheer, Nucleation particles in diesel exhaust: composition inferred from in situ mass spectrometer analysis, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 6153–6161.
- [Sch05b] W. Scholz, U. Mielicke, and D. Ahrens, Eds. *Emissionsmindernde Maßnahmen im Straßenverkehr Übersicht und Ansätze zur Bewertung (Aktualisierung März 2005)*, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 2005.
- [Sch06] T. Schuck, *Flugzeugmessungen troposphärischen Schwefeldioxids und Schwefelsäuremessungen im Abgas von Dieselmotoren*, Dissertation, Universität Heidelberg (D), 2006.
- [Sei98] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley and Sons, New York, 1998.
- [Shi99] J. P. Shi and R. M. Harrison, Investigation of Ultrafine Particle Formation during Diesel Exhaust Dilution, *Environmental Science and Technology* **33** (1999) 3730–3736.
- [Sor06] A. Sorokin, F. Arnold, and D. Wiedner, Formation and growth of sulfuric-water cluster ions: Experiments, modelling, and implications for ion-induced aerosol formation, *Atmospheric Environment* **40** (2006) 2030–2045.
- [Spe99] J. G. Speight. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Marcel Dekker, ISBN 0824702174, 1999.
- [Spe05] M. Speidel, *Atmospheric Aerosol Particle Formation: Aircraft-Based Mass Spectrometric Measurements of Gaseous and Ionic Aerosol Precursors*, Dissertation, Universität Heidelberg (D), 2005.
- [Spe06] M. Speidel, R. Nau, F. Arnold, and H. Schlager, Sulfur dioxide measurements in the lower, middle and upper troposphere: Deployment of a novel aircraft-based chemical ionization mass spectrometer with permanent in-flight calibration, *zur Veröffentlichung bei Atmospheric Environment eingereicht* (2006) .
- [Ste96] H. J. Stein, Diesel oxidation catalysts for commercial vehicle engines: strategies on their application for controlling particulate emissions., *Appl. Catalysis B: Environmental* **10** (1996) 69–82.

- [Ste05] D. Stern, Global sulfur emissions from 1850 to 2000, *Chemosphere* **58** (2005) 163–175.
- [Sto83] W. Stockwell and J. Calvert, The Mechanism of the HO-SO₂ Reaction, *Atmospheric Environment* **17** (1983) 2231–2235.
- [Stu] Stuttgart am Neckartor: aktuelle Feinstaubbelastung., <http://www.env-it.de/luftdaten/trsyear.fwd?comp=PM1>.
- [Su75] T. Su and M. T. Bowers, Ion-polar molecular collisions: The average quadrupole orientation theory, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **17** (1975) 309–319.
- [Su08] D. Su, A. Serafino, J. O. Müller, R. Jentoft, R. Schlögl, and F. S., Cytotoxicity and Inflammatory Potential of Soot Particles of Low-Emission Diesel Engines, *Environmental Sci. Technol.* **42** (2008) 1761–1765.
- [Suz08] K. Suzuki, T. Komatsu, M. Kubo-Irie, M. Tabata, K. Takeda, and Y. Nihei, Interaction between diesel exhaust particles and cellular oxidative stress., *Applied Surface Science* **255** (2008) 1139–1142.
- [Tan95] D. J. Tanner and F. L. Eisele, Present OH measurement limits and associated uncertainties, *Journal of Geophysical Research* **100** (1995) 2883–2892.
- [Tao04] F. Tao, V. L. Golovitchev, and J. Chomiak, A phenomenological model for the prediction of soot formation in diesel spray combustion., *Combust. Flame* **136** (2004) 270–282.
- [Tob01] H. Tobias, D. Beving, P. Ziemann, H. Sakurai, M. Zuk, P. McNurry, P. Zarling, R. Watylois, and D. Kittelson, Chemical analysis of diesel engine nanoparticles using a Nano-DMA/Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer., *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 2233–2243.
- [Tre07] D. Tree and K. Svensson, Soot processes in combustion engines, *Progress in Energy and Combustion Science* **33** (2007) 272–309.
- [Tsu95] K. Tsurutani, Y. Takei, Y. Fujimoto, J. Matsudeira, and M. Kumamoto, The effects of fuel properties and oxygenates on diesel exhaust emissions., *SAE Technical Paper Series No. 952349* (1995) .
- [Tul00] K. T. Tuli. Nuclear Wallet Cards. Tech. Rep., Brookhaven National Laboratory, National Nuclear Data Center, 2000.
- [Vaa04a] K. Vaaraslahti, A. Virtanen, J. Ristimäki, and J. Keskinen, Effect of After-Treatment Systems on Size Distribution of Heavy Duty Diesel Exhaust Aerosol, *SAE Technical Paper Series No. 2004-01-1980* (2004) .
- [Vaa04b] K. Vaaraslahti, A. Virtanen, J. Ristimäki, and J. Keskinen, Nucleation Mode Formation in Heavy-Duty Diesel Exhaust with and without a Particulate Filter, *Environmental Science and Technology* **38** (2004) 4884–4890.

- [Vaa05] K. Vaaraslahti, J. Keskinen, B. Giechaskiel, A. Solla, T. Murtonen, and H. Vesala, Effect of Lubricant on the Formation of Heavy-Duty Diesel Exhaust Nanoparticles., *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 8497–8504.
- [Vig82] A. A. Viggiano, A. Perry, A. D. L., F. E. E., and F. F. C., Stratospheric negative-ion reaction rates with H_2SO_4 ., *J. Geophys. Res.* **87** (1982) 7340–7342.
- [Vig97] A. A. Viggiano, J. V. Seeley, P. L. Munids, J. S. Williamson, and R. A. Morris, Rate Constants for the Reactions of $\text{XO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{X} = \text{C}, \text{HC}, \text{and N}$) and $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ with H_2SO_4 : Implications for Atmospheric Detection of H_2SO_4 , *Journal of Physical Chemistry* **101** (1997) 8275–8278.
- [Vog03] R. Vogt, V. Scheer, R. Casati, and T. Benter, On-Road Measurement of Particle Emission in the Exhaust Plume of a Diesel Passenger Car, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 4070–4076.
- [Vos94] K. Voss, B. Yvuz, C. Hirt, and F. R., Performance characteristics of a novel diesel oxidation catalyst., *SAE Tech. Pap. Ser.* **940239** (1994) .
- [Wah01] P. Wahlin, F. Palmgren, R. Van Dingenen, and F. Raes, Pronounced decrease of ambient particle number emissions from diesel traffic in Denmark after reduction of the sulphur content in diesel fuel, *Atmospheric Environment* **35** (2001) 3549–3552.
- [Wan90] S. Wang and R. Flagan, Scanning electrical mobility spectrometer, *Aerosol Sci. Technol.* **13** (1990) 230–240.
- [Wen03] M. Wentzel, H. Gorzawski, K. Naumann, H. Saathoff, and S. Weunbruch, Transmission electron microspicial and aerosol dynamical characterization of soot aerosols., *Journal of Aerosol Science* **34** (2003) 1347–1370.
- [Wid] M. Widmer, *Untersuchung der Schwefeloxidation auf NO-Oxidationskatalysatoren in Harnstoff-SCR-Systemen*, Diplomarbeit.
- [Woh00] K. Wohlfrom, *Messungen atmosphärischer Spurengase und Ionen mit flugzeuggetragenen Massenspektrometern: Neue Erkenntnisse für Ozon, Aerosole und den Einfluss des Luftverkehrs auf die Atmosphäre.*, Dissertation, Universität Heidelberg (D), 2000.
- [Wol98] A. Wollny, *Flugzeugmessungen atmosphärischer Spurengase mittels Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie: Methodische Untersuchungen zur Reaktionskinetik*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (D), 1998.
- [Wya93] M. Wyatt, W. A. Manning, S. A. Roth, M. Aniello, E. S. Andersson, and F. S. C. G., The design of flow-through diesel oxidation catalyst., *SAE Tech. Pap. Ser.* **930130** (1993) .
- [Yu01a] F. Yu, Chemiion evolution in motor vehicle exhaust: further evidence of its role in nano particle formation, *Geophys. Res. Lett.* **28** (2001) 4191–4194.
- [Yu01b] F. Yu, Chemiions and nanoparticle formation in diesel engine exhaust, *Geophys. Res. Lett.* **28** (2001) 4191–4194.

- [Zel46] A. Zeldovich, The Oxidation of Nitrogen in Combustions and Explosions, *Acta Physicochimica USSR* **21** (1946) 577.
- [Zel94] P. Zelenka, O. K., and E. Lox, Reduction of diesel exhaust emissions by using oxidation catalysts., *SAE Tech. Pap. Ser.* **940239** (1994) .

Danke

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Dem Direktorium des Max-Planck-Instituts für Kernphysik in Heidelberg, das mir gute Rahmenbedingungen bot.

Bei Prof. Dr. Frank Arnold für die Möglichkeit in seiner Forschungsgruppe zu arbeiten, für die interessante Themenstellung, die sehr gute Betreuung, anregende Diskussionen und die Begutachtung der Arbeit.

Bei Prof. Dr. Klaus Pfeilsticker für hilfreiche Kommentare und die Begutachtung der Arbeit.

Bei den Prüfern Prof. W. Krätschmer und Prof. H. Horner.

Bei den Technikern unserer Gruppe, die die erfolgreichen Messungen erst möglich gemacht haben: Ralph Zilly und Bernhard Preissler.

Bei allen Mitarbeitern des MPI-K, besonders bei Nicolas Hartwig, Theo Apfel und Rainer Heldner.

Bei allen beteiligten MAN-Mitarbeitern, darunter vor allem bei Dr. Dieter Rothe, der mir auch lange nach den Messungen unermüdlich weiter alle meine Fragen beantwortete, sowie den Technikern Tobias Fleischmann und Klaus Mohr.

Bei allen Arnold's Angels: Verena Fiedler, Anke Roiger, Anna Kuhlmann, und vor allem auch bei Tanja Schuck, Sabrina Ludmann und Tina Jurkat für das Korrekturlesen der Arbeit und die moralische Unterstützung...

...sowie bei den anderen Mitgliedern unserer Gruppe: Rainer Nau, Michael Speidel und vor allem bei Heinfried Aufmhoff.

Bei unseren finnischen Kollegen, die die Abgas-Aerosolmessungen bei MAN durchgeführt haben: Liisa Pirjola, Jorma Keskinen, Tero Lähde, und besonders bei Topi Rönkkö für die fruchtbare und angenehme Zusammenarbeit.

Bei meinen Eltern Ute und Herbert Reichl, die mein Studium ermöglichten und mich immer ermutigt haben.

Bei meinem Freund Martin Bauschke, für seine Unterstützung und vor allem dafür, dass er mich das letzte Jahr ertragen hat und immer noch da ist.