

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

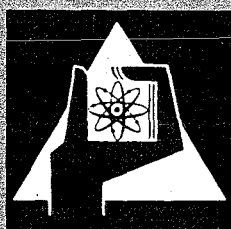
Mai 1972

KFK 1614

Institut für Angewandte Systemtechnik und Reaktorphysik

Einführung in das Problem „Kraftverkehr und Umwelt“

G. Halbritter



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Mai 1972

KFK-1614

Institut für
Angewandte Systemtechnik und Reaktorphysik

Einführung in das Problem "Kraftverkehr und Umwelt"

Günter Halbritter

Gesellschaft für Kernforschung mbH Karlsruhe

Zusammenfassung

Diese Arbeit stellt eine vorläufige Beurteilung der Immissionsbelastung in der BRD durch den Kraftverkehr (PKW) im Zeitraum von 1970 - 1985 dar. Es wurden nur die primären Abgasprodukte Kohlenmonoxid, Stickoxid und Kohlenwasserstoffe berücksichtigt. Aus errechneten jährlichen Emissionsmengen erhalten wir unter Berücksichtigung der chemischen Abbauraten und der meteorologischen Bedingungen mittlere Schadstoffkonzentrationen. Das Verhältnis dieser Schadstoffkonzentrationen zu den Immissionsgrenzwerten ergibt sog. Schadensfunktionswerte (Konzept nach Jansen, Jordan und Schikarski), die eine Aussage über die relative Schadenswirkung gestatten. Diese Schadensfunktionswerte wurden als Jahresmittelwerte für die Gesamt-BRD und als 4-Tages-Mittelwerte für ein typisches Ballungszentrum (1000 qkm = Fläche des Ruhrgebietes) bei Normalwetterlage und Inversion errechnet. Nach Analyse verschiedener Antriebsarten bezüglich ihrer Emissionen, wurde ein Schadensfunktionsvergleich zwischen Verbrennungsmotor- und Elektromotoralternative durchgeführt. Für die Zukunft ergibt sich eine wesentliche Verbesserung der Immissionsbelastung nur, wenn ein auf Elektroantrieb umgestellter Kraftverkehr seine Energie aus Kernkraftwerken bezieht. Da die Infrastrukturkosten für die Einführung des Elektroverkehrs sehr groß sind, wird als Zwischenlösung ein sog. Hybridkomponentenantrieb vorgeschlagen d.h. ein Elektrofahrzeug, das in Stadtverkehr aus Batterien gespeist wird (1. Komponente), größere Strecken werden nach kurzfristigem Zubau eines gemieteten Ladeaggregates (2. Komponente) zurückgelegt.

Die atmosphärischen Reaktionen der Emissionsstoffe wurden nur qualitativ behandelt, eine quantitative Abschätzung der Schadenswirkung kann erst nach intensiven Modellstudien der vorkommenden Reaktionsprozesse geschehen.

Abstract

This study is a preliminary estimation of the air pollution in Western Germany caused by car traffic during 1970 - 1985. Only the primary emissions are taken into account: carbon monoxide (CO), nitric oxide (NO) and hydrocarbons (HC). The average concentrations of these pollutants are determined from the calculated annual emissions and from the average life times of these products in air. The calculated ratios of the average concentrations to the maximum permissible concentrations MPC are the relative "Body burden functions" (concept of Jansen, Jordan and Schikarski). These functions are calculated as annual average values for Western Germany and 4-day average values for a typical industrial region (1000 km² = area of the Ruhrregion) at normal meteorological and inversion conditions.

The emissions of different types of propulsions of vehicles are analysed. The "Body burden functions" of internal combustion car traffic and electrical car traffic are compared. This study demonstrates that an essential improvement of air quality can be achieved only, if traffic converted to electrical cars gets its energy from nuclear power plants. The electrical propulsion needs a tight net of charge stations which makes the introduction of electrical traffic costly. Therefore a "hybrid component propulsion" is proposed. Short distances are covered by an electrical engine driven by battery power (1. component). To cover larger distances, which anyway happens only occasionally, the car is provided with an internal combustion engine and a generator (2. component). The car is to be design ad in such a way that the installation of the additional aggregate can be performed quickly and eventually on leasing basis. The photochemical reactions in the atmosphere are only treated qualitatively. A quantitative estimation of the effects of these products can be given after model studies of possible reaction processes.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Emissionsstoffe von Kfz und deren Wirkungen	3
2.1 Kohlenmonoxid	3
2.2 Kohlenwasserstoffe	5
2.3 Stickoxide	5
2.4 Feststoffe (Blei)	6
3. Reaktionen der Emissionsstoffe (photochem.Smog) und deren Wirkungen	7
3.1 Anorg.photochem. Mechanismus	7
3.2 Org.photochem. Mechanismus	7
3.2.1 Ozon- und atomarer Sauerstoff - CH - Reaktionen	9
3.2.2 Reaktionen von Singulett-sauerstoff mit CH	11
3.3 Kinetisches Modell des photochem.Smogs	15
4. Beitrag der Raffinerien zu den Gesamtemissionen	18
5. Abschätzung der zukünftigen Entwicklung von Emissions- und Immissionsbelastung durch den Kfz-Verkehr mit primären Abgasprodukten	19
6. Analyse der Motortypen und Abgasreiniger	28
6.1 Ottomotor	28
6.1.1 Bisherige Bestimmungen und erfolgte Maßnahmen der Abgasreduktion	29
6.1.2 Geplante gesetzliche Bestimmungen und geplante Maßnahmen der Automobilindustrie	31
6.2 Dieselmotor	34
6.3 Wankelmotor	35
6.4 Elektroantrieb	37
6.4.1 Bisherige Entwicklung von Elektromobilen	37
6.4.2 Entwicklungsarbeiten an geeigneten Stromspeichern	40
6.4.3 Folgerungen für weitere Entwicklungsarbeiten	50

6.5 Dampftrieb	51
6.6 Stirlingmotor	51
6.7 Hybridtrieb	
7. Beurteilung der verschiedenen Antriebssysteme für Kfz bezüglich Transportleistung, Wirtschaftlichkeit und Umweltfreundlichkeit und Versuch einer Präferenzordnung	55
8. Schlußfolgerung, Modelle für Experimente und Maßnahmen	63

1. Einleitung

Seit einigen Jahren ist auch in der BRD ein Bewußtseinswandel gegenüber dem Kraftfahrzeug im Gange. In dem Prestigesymbol der Fünfziger- und frühen Sechzigerjahre erkennt man immer mehr einen belastenden Faktor für unsere Umwelt. Dieser Reflexionsprozeß begann im "Mekka des industriellen Fortschritts" in Los Angeles in Californien bereits in den Fünfzigerjahren und setzte sich zum Teil mit beträchtlicher Phasenverschiebung in anderen Industriestaaten fort. Die Automobilabgase wurden im Gegensatz zu Industrieemissionen erst sehr spät als Schadensfaktor erkannt, da es sich bei ihnen meist um farb- und geruchlose Gase handelt. Heute steht nun zumindest ein statistischer Zusammenhang zwischen Bronchialerkrankungen, Augenreizungen usw. und Autoabgasen bzw. deren Folgeprodukten fest (1).

Eine systemanalytische Untersuchung der Umweltbelastung aus dem Kraftverkehr und der Versuch, alternative Konzepte zum bisherigen Pkw zu beurteilen, müßte eigentlich immer integrierter Teil einer Verkehrsgesamtanalyse und einer Beurteilung aller möglichen und realisierbaren Verkehrskonzepte sein. Eine solche Analyse ist uns bisher nicht möglich. Alle Aussagen haben daher nur Berechtigung unter Annahme der Hypothese, daß der Individualverkehr im bisherigen oder gar gesteigerten Umfang sinnvoll zur Lösung der Verkehrsprobleme beiträgt. Die vorliegende Arbeit stellt einen ersten Entwurf für die Behandlung des Themas "Kraftverkehr und Umwelt" dar, sie soll Aspekte aufzeigen, unter denen dieses Thema zu bearbeiten ist. Es gilt, Beurteilungskriterien für Kfz zu finden. Als Ziel wird angestrebt, über das Umweltverhalten genauso präzise Aussagen zu machen, wie über Wirtschaftlichkeit und Transportleistung. Dabei muß die Relativität der Schadensstandards berücksichtigt werden. Aufbauend auf die erarbeiteten Kriterien ist eine Analyse der vorhandenen oder technisch realisierbaren Antriebssysteme möglich. In der Präferenzsynthese muß sich der Versuch einer Beurteilung anschließen.

Vorliegende Arbeit skizziert in dem geschilderten systemtechnischen Zyklus offene Fragestellungen und ungelöste Probleme. Die Notwendigkeit, diese Arbeit bis zur Gewinnung fundierter Beurteilungskriterien für Handlungsalternativen fortzuführen wird durch die bisherige Verkehrsentwicklung besonders in Ballungsgebieten und vollzogene falsche Maß-

nahmen, wie das später näher erwähnte Verkehrsfinanzgesetz von 1955, das die damals vorhandenen Elektrofahrzeuge von den Straßen verschwinden ließ, unterstrichen.

In Kap. 2 werden die in Verbrennungsmotoren freiwerdenden Emissionstoffe bezüglich Eigenschaften und Wirkungen zusammengestellt. Kap. 3 und 4 stellen eine Literaturstudie über die Reaktionen der Emissionstoffe, deren Wirkungen und dem Beitrag der Raffinieren zu den Gesamtemissionen dar. In Kap. 5 wird eine erste eigene Abschätzung der künftigen Entwicklung von Emissions- und Immissionsbelastung durch den Kfz-Verkehr mit primären Abgasprodukten d.h. ohne Berücksichtigung der Schadstoffreaktionen durchgeführt. Eine besondere Rechnung für die Ballungsgebiete zeigt, welches gefährliche Schadenspotential in diesen Räumen bereits wirkt. Kap. 6 ist wieder eine Literaturzusammenstellung über mögliche Abgasverbesserungen an Verbrennungsmotoren und umweltfreundliche Antriebsalternativen. Um die hohen Infrastrukturkosten für die Einführung des Elektroverkehrs zu senken, wird als eigene Alternative der sog. Hybridkomponentenantrieb vorgeschlagen, ein Fahrzeugsystem, das im Stadtverkehr als reines Elektrofahrzeug betrieben wird, bei Überlandverkehr jedoch um eine Generatorkomponente zum Hybridfahrzeug erweitert werden kann. In Kap. 7 wird eine Beurteilung verschiedener Antriebssysteme versucht. Anhand von Schadensfunktionen nach Jansen, Jordan und Schikarski wird der heutige Kraftverkehr mit Verbrennungsmotoren und seine zukünftige Entwicklung dem Elektroverkehr (Stromerzeugung durch Öl- und Kernkraftwerke) gegenübergestellt. Kap. 8 schließlich gibt einen Ausblick auf die Weiterführung der vorliegenden Arbeit.

2. Emissionsstoffe von Kfz und deren Wirkungen

2.1 Kohlenmonoxyd (CO)

Den gefährlichsten und wirksamsten Schadstoff aus Autoabgasen stellt CO dar. CO entsteht durch unvollständige Verbrennung im Motor, besonders bei Luftmangel (fettes Gemisch). CO-Emission tritt im Kfz daher besonders im Leerlauf, beim Beschleunigen und im Schiebetrieb (Motorbremsung) auf. An Luft und bei Lichteinwirkung wird CO zu CO₂ oxidiert. Wie Dimitriades und Whisman (2) nachwiesen, gilt folgende Reaktionsgleichung für die CO bzw. CO₂-Konzentration

$$-\frac{d(\text{CO})}{dt} = \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = k(\text{CO})$$

Die Absorptionsrate von CO hängt also von der CO-Konzentration ab, was eine exponentielle Abnahme des CO-Betrages in der Atmosphäre ergibt. Die relative Absorptionsrate ist konstant und wurde in (2) zu 0,1 % pro Stunde Bestrahlungszeit bestimmt. Für einen 24-Studentag erhält man dann eine mittlere Rate von 0,05 % pro Stunde. Diese mittlere Rate ergibt eine mittlere CO-Lebensdauer von 2000 Stunden oder 0,23 Jahren. Andere Autoren publizierten erheblich abweichende mittlere Lebensdauern von 0,1 Jahren (Weinstock, 1969) bis 2,7 Jahren (Robinson und Robins, 1968). Es wird angenommen, daß die Oxidation von CO durch ein Oxidationsmittel verursacht wird, das in gleichbleibender Konzentration vorliegen muß. In (2) wird nachgewiesen, daß als Oxidationsmittel weder atomarer Sauerstoff im Grundzustand (³P) noch Ozon allein in Frage kommen. Es bleibt zu untersuchen, inwieweit organische Radikale, angeregte Sauerstoffatome (¹D) sowie molekularer Sauerstoff im Singulettzustand als Oxidationsmittel eine Rolle spielen.

Ungeklärt ist weiterhin die Frage, ob CO-Radikalreaktionen an der Umwandlung von atmosphärischen Schadstoffen in photochemischem Smog beteiligt sind.

Die gefährliche Wirkung des CO besteht darin, daß es sich Hämoglobin anlagert (COHb) und so den Sauerstofftransport des Hämoglobins im Blutkreislauf des Körpers unterbindet. Wie Abb. 1 aus (3) zeigt, stellt sich für jede CO-Konzentration nach einer von der physischen

Aktivität der einzelnen Person abhängigen Zeitdauer ein Gleichgewicht des COHb-Gehaltes ein. Nach (3) sind CO-Konzentrationen von 50 - 100 ppm in Großstadtzentren nicht ungewöhnlich.

In der BRD beträgt die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) während eines 8-Studentages 50 ppm. Ein Immissionsgrenzwert ist im Augenblick in der VDI-Kommission "Reinhaltung der Luft" in Diskussion. In den USA beträgt der Immissionsgrenzwert für das 8-Stunden-Mittel 9 ppm und für das 1-Stunden-Mittel 35 ppm.

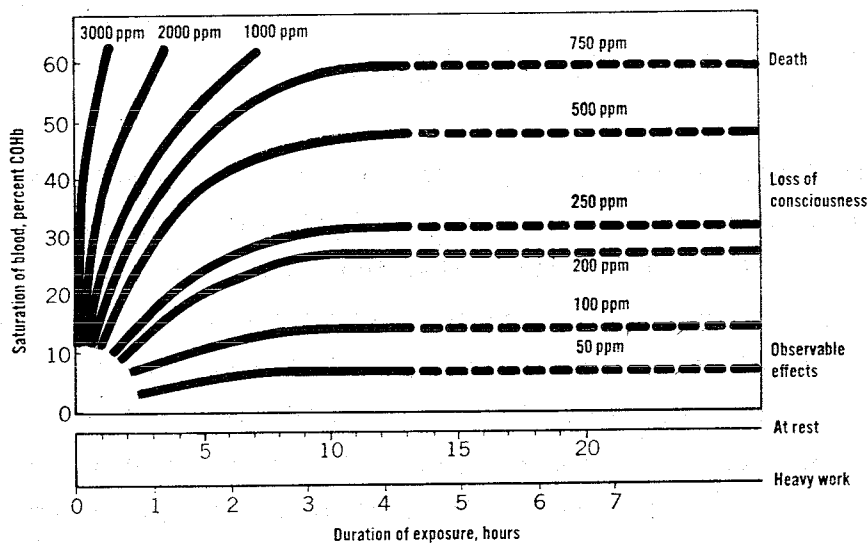


Abb. 1 COHb-Konzentration im menschlichen Blut als Funktion des CO-Gehaltes der Atmosphäre der Expositionsdauer und der physischen Aktivität.

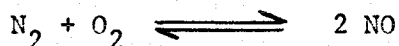
2.2 Kohlenwasserstoffe (CH)

Eine weitere Schadstoffgruppe stellen die unverbrannten oder aus Tank, Vergaser und Kurbelgehäuse entweichenden Kohlenwasserstoffe dar. In der gleichen Weise wie beim CO hängen auch die CH-Emissionen vom Kraftstoff-Luft-Verhältnis des Motors und damit von der jeweiligen Betriebsart (Beschleunigen usw.) des Kfz's ab.

Bei den emittierten CH handelt es sich sowohl um paraffinische und olefinische als auch um aromatische Kohlenwasserstoffe. Ihre schädigende Wirkung liegt hauptsächlich in der Tatsache, daß sie Reaktionsprodukte für die Bildung des photochemischen Smogs darstellen (Kap. 3). Der Immissionsgrenzwert in den USA beträgt für CH 0,24 ppm bei maximal 3 Stunden Dauer.

2.3 Stickoxyde (NO_x)

Während der Verbrennung verbinden sich O₂ und N₂ in einer Gleichgewichtsreaktion zu NO



NO reagiert mit weiteren O₂ zu NO₂ und in geringerem Maße auch zu anderen NO_x-Produkten (N₂O₄, N₂O₅). Die Hauptfaktoren für steigende NO_x-Produktion sind die Verbrennungstemperatur, die Zeitdauer des Verbrennungsvorgangs und der Betrag an Überschußluft der Verbrennung. Das Maximum der NO_x-Emission liegt knapp unter dem stöchiometrischen Luft-Kraftstoff-Verhältnis (~14:1).

Zur Zeit besteht noch Unklarheit über die akute Toxizität der NO_x (1). Es sind jedoch verschiedenartige Symptome für NO- und NO₂-Vergiftungen bekannt. NO reagiert mit Hämoglobin zu Methämoglobin, NO hat im Vergleich zu O₂ die 30000-fache Affinität zu Hämoglobin. Es ist noch nicht geklärt, ob auch NO₂ zu Methämoglobinbildung führt (1).

Der Immissionsgrenzwert (MIK) beträgt in der BRD 0,55 ppm während eines ganzen Jahres. Nach ADAC-Motorwelt (5/71) wurde dieser Wert in der Münchner Innenstadt bereits zeitweilig überschritten. In den USA wurde der Immissionsgrenzwert auf 0,05 ppm festgesetzt.

2.4 Feststoffe

Bei den emittierten Feststoffen handelt es sich sowohl um organische wie anorganische Partikel mit hohem Molekulargewicht. Den bedeutendsten Teil der Feststoffemissionen machen Bleipartikel aus, die von Bleitetraäthyl (TEL) bzw. Bleitetramethyl (TML) herrühren. Diese Substanzen werden dem Benzin als sog. Antiklopfmittel zugesetzt, um detonationsartige Verbrennung im Zylinder zu verhindern. 70 % bis 80 % des Bleis werden emittiert, der Rest schlägt sich im Verbrennungsraum nieder.

Zwar wurde bisher noch kein ursächlicher Zusammenhang zwischen Bleigehalt im Benzin und gesundheitlichen Schädigungen nachgewiesen. Sicherlich ist der augenblickliche Bleigehalt in der Luft zu gering, um klinische Symptome einer Bleivergiftung zu erzeugen, doch ist bekannt, daß Blei im Organismus gespeichert wird und so Langzeitwirkungen auftreten können.

Inhalierbare Pb-Partikel verbleiben zu 50 % im Körper und werden in den Knochen deponiert. Bei hohem Kalzium-Stoffwechsel, so bei fiebrigen Erkrankungen oder bei einer Kortison-Behandlung, kann dieses Blei freigesetzt werden und zu Vergiftungen führen. Auch werden durch Blei die sog. Lungenfresszellen (Phagozyten) zerstört, die inhalierte Aerosole absorbieren.

Die augenblickliche Bleikonzentration in der Luft beträgt zwischen $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, diese Werte dürften jedoch keinesfalls mit dem geltenden MAK-Wert ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$) verglichen werden, da es sich bei den Kfz-Bleiemissionen um feinkörnige, lungengängige Partikel handelt. In Rußland beträgt der MAK-Wert $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In den USA liegt der Immissionsgrenzwert für Feststoffe bei $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahresmittel und $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im 24-Stundenmittel. Letzterer Wert darf nur einmal im Jahr überschritten werden.

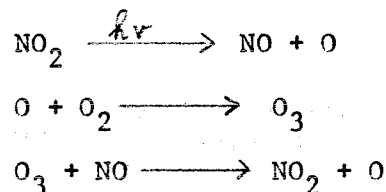
Seit Beginn 1972 darf der Bleigehalt des Benzins in der BRD nur 0,4 g/l und ab 1976 nur noch 0,15 g/l betragen.

3. Reaktionen der Schadstoffe (photochemischer Smog) und deren Wirkungen

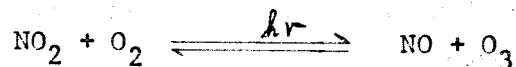
Die Beurteilung der Schadenswirkung von Kfz-Abgasen wäre erheblich einfacher, wenn die Emissionen unter atmosphärischen Bedingungen nicht noch weitere Reaktionen ausführten. Diese Folgeprozesse sind noch weitgehend ungeklärt. Man bemüht sich aber im Augenblick besonders in den USA, in sog. Smogsimulatoren atmosphärische Reaktionen zu analysieren.

3.1 Anorganisch-photochemischer Mechanismus

Durch thermische Oxidation von NO entsteht NO₂. NO₂ ist ein starker UV-Absorber und spaltet bei Wellenlängen unterhalb 4000 Å in NO und O. O reagiert in der Atmosphäre überwiegend mit O₂ zu Ozon (O₃). O₃ oxidiert NO zu NO₂, womit der Kreislauf geschlossen ist.



Der gesamte Kreisprozeß läßt sich durch folgende Formel ausdrücken



In dieser dynamischen Gleichgewichtsreaktion wird das NO₂ schneller aufgebaut als zerstört. Stephens schätzte für diesen Prozeß eine O₃-Konzentration im pphm-Bereich ab (4).

3.2 Organisch-photochemischer Mechanismus

Tatsächlich werden jedoch in verschmutzter Luft O₃-Konzentrationen von einigen Zehntel ppm gemessen. Die Störung obigen Gleichgewichts erklärt sich durch das Vorliegen organischer Verbindungen (CH) in der Atmosphäre. Wie auch Laborversuche zeigen (Bild 2), wird NO beinahe vollständig zu NO₂ oxidiert. O₃, welches vorher in Gleichgewichtskonzentrationen vorliegt, wird nach dem Verschwinden von NO in erheblich höherer Konzentration aufgebaut (5).

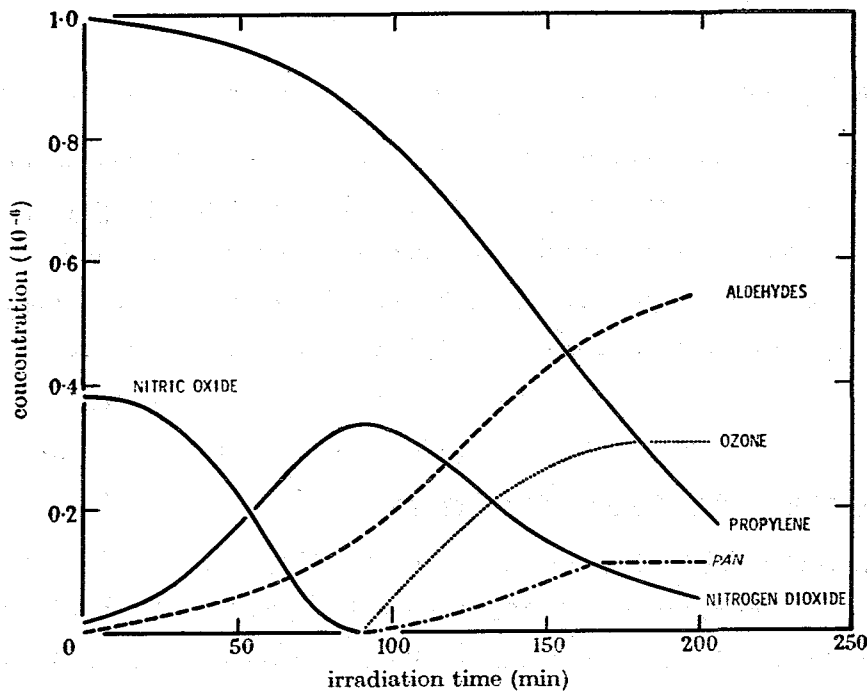


Abb. 2 Typische Konzentrationsänderungen in einer photochemischen Smogreaktion (PAN-Peroxyacetylnitrat) nach (24).

Als Reaktionen für die Oxidation von NO in Gegenwart von CH und für die Oxidation von CH kommen folgende Prozesse in Frage: O_3 bzw. $O - CH$ - Reaktionen, Singulett $O_2 - CH$ - Reaktionen, Aldehyd und Keton-CH-Reaktionen (6).

Eine andere ungeklärte Frage ist das Vorliegen einer Überschussrate für das Verschwinden von CH. Diese Überschussrate ergibt für Olefine einen Faktor zwei bis drei und für aromatische CH einen Faktor zwanzig bis dreißig. Auffallend ist weiterhin, daß das Verhältnis oxidiertes NO zu verschwundenem CH ungefähr 16 : 1 beträgt. Beide Tatsachen lassen auf Reaktionsketten für den Photooxidationsprozeß schließen. Haagen-Smit und Wayne berichten in (7) über eine fünfmal so hohe Produktionsrate für NO_2 gegenüber der Photo-dissoziationsrate für NO_2 und damit auch gegenüber der Erzeugungsrate für O. Wie später noch näher gezeigt wird, kann der Kettenstart nur durch atomaren Sauerstoff bewirkt werden. Da der größte Teil des atomaren Sauerstoffs mit O_2 Ozon bildet, ergibt sich eine minimale Kettenlänge für den Oxidationsprozeß von NO mit ungefähr 160.

3.2.1 O₃ und O - CH - Reaktionen

Der oben bereits erwähnte Start der Kettenphotooxidation der CH in Gegenwart von NO₂ durch atomaren Sauerstoff und nicht durch O₃ ergibt sich aus einer gefundenen 1 : 1 Stöchiometrie für O₃ - CH - Reaktionen (6). Obwohl die Ratenkonstante für O₃ - CH - Reaktionen um einen Faktor 10⁴ - 10⁵ niedriger ist als die für O - CH - Reaktionen, spielen O₃ - CH - Prozesse doch eine wichtige Rolle, da die O₃-Konzentration um einen Faktor 10⁴ bis 10⁶ höher liegt, als die O-Konzentration (5). Haagen-Smit und Wayne stellten in (7) drei Modelle verschiedener Autoren für die Kettenprozesse zusammen, im Kommentar werden sie jedoch als "highly speculative" bezeichnet.

Modell I (Saltzman):

Inorganic

1. NO₂ + hν = NO + O
2. O + O₂ = O₃
3. 2NO + O₂ = 2NO₂
4. O₃ + NO = O₂ + NO₂
5. O₃ + 2NO₂ = N₂O₅ + O₂
6. O + H₂O (g) = 2HO·

Generation of organic free radicals

7. O₃ + olefins = products
8. O + RH = R· + OH·
9. OH· + RH = R· + H₂O

Organic chain reactions

10. R· + O₂ = RO₂·
11. RO₂· + O₂ = RO· + O₃
12. RO· + RH = ROH + R·
13. RO₂· + RH = ROOH + R·
14. 2RO₂· = 2RO· + O₂

Consumption of organic free radicals

15. 2RO· = aldehyde + alcohol
 16. RO· + NO = RONO
 17. RO₂· + NO = RO₂NO
= RO· + NO₂
-

Modell II (Leighton):

-
1. $\text{NO}_2 + h\nu = \text{NO} + \text{O}$
 2. $\text{O}_2 + \text{O} + M = \text{O}_3 + M$
 3. $\text{O}_3 + \text{NO} = \text{O}_2 + \text{NO}_2$
 4. $\text{O} + \text{C}_4\text{H}_8 = \text{CH}_3\cdot + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}\cdot$
 5. $\text{CH}_3\cdot + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}_2\cdot$
 6. $\text{CH}_3\text{OO}\cdot + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_3$
 7. $\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO} = \text{CH}_3\text{ONO}$
 8. $\text{CH}_3\text{ONO} + h\nu = \text{CH}_3\text{O}^*\cdot + \text{NO}$
 9. $\text{CH}_3\text{O}^*\cdot + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{CO} + \text{HOO}\cdot$
 10. $\text{HOO}\cdot + \text{C}_4\text{H}_8 = \text{H}_2\text{CO} + (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{H}\cdot$
 11. $\text{H}\cdot + \text{O}_2 = \text{HO}_2\cdot$
 12. $\text{HOO}\cdot + \text{NO} = \text{OH}\cdot + \text{NO}_2$
 13. $\text{OH}\cdot + \text{C}_4\text{H}_8 = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CH}_3\cdot$
 14. $2\text{HOO}\cdot = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
 15. $2\text{OH}\cdot = \text{H}_2 + \text{O}_2$
-

Modell III (Wayne):

-
1. $\text{NO}_2 + h\nu = \text{NO} + \text{O}$
 2. $\text{O} + \text{O}_2 + M = \text{O}_3 + M$
 3. $\text{O}_3 + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{O}_2$
 4. $\text{OI} + \text{O} = \text{OIO}^*$
 5. $\text{OIO}^* + \text{O}_2 = \text{OIO}_3^*$
 6. $\text{OI} + \text{O}_3 = \text{OIO}_3^*$
 7. $\text{OIO}_3^* = \text{Aldehyde} + \text{RO}\cdot + \text{RCO}\cdot$
 8. $\text{RO}\cdot + \text{O}_2 + \text{NO} = \text{RO}_2\cdot + \text{NO}_2$
 9. $\text{RCO}\cdot + \text{O}_2 = \text{RCO}_3\cdot$
 10. $\text{RCO}_3\cdot + \text{NO} = \text{RCO}_2\cdot + \text{NO}_2$
 11. $\text{RO}_2\cdot + \text{NO} = \text{RO}\cdot + \text{NO}_2$
 12. $\text{RCO}_2\cdot + \text{NO} = \text{RCO}\cdot + \text{NO}_2$
 13. $\text{OI} + \text{RO}_2\cdot = \text{OIO}^* + \text{RO}\cdot$
 14. $\text{OI} + \text{RCO}_2\cdot = \text{OIO}^* + \text{RCO}\cdot$
 15. $\text{Aldehyde} + \text{RO}\cdot = \text{RCO}\cdot + \text{ROH}$ (alcohol)
 16. $\text{RO}\cdot + \text{NO}_2 = \text{RONO}_2$ (alkyl nitrate)
 17. $\text{RCO}_3\cdot + \text{NO}_2 = \text{RCO}_3\text{NO}_2$ (peroxyacyl nitrate)
 18. $\text{RO}\cdot + \text{RCO}\cdot = \text{Ketone} + \text{alcohol}$
-

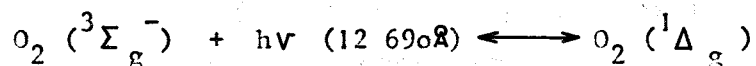
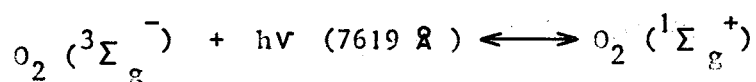
O1 bezeichnet ein Olefinmolekül

In Modell I ist zu erwähnen, daß Hydrooxylradikale (HO^\bullet), welche durch H-Abstraktion des CH durch atomaren Sauerstoff entstehen, an der weiteren Radikalbildung beteiligt sind. Weiterhin setzen hier Produktradikale die weitere Kettenbildung durch H-Abstraktion von anderen CH-Molekülen fort. Leighton schlägt in Modell II eine O-Olefin-Reaktion für die Bildung von organischen Radikalen vor. Atomarer Sauerstoff bricht die Doppelbindung auf und teilt das Molekül in zwei Bruchstücke.

3.2.2 Reaktionen von Singulett-Sauerstoff mit Kohlenwasserstoffen

Zur Erklärung der Überschußrate für das Verschwinden von HC müssen auch Reaktionen von elektronisch angeregten Sauerstoffmolekülen (Singulett-Sauerstoff) mit Kohlenwasserstoffen in Betracht gezogen werden. Die Höhe dieses Beitrages zur Überschußrate ist noch sehr umstritten. Es existieren mehrere Modelle über die Entstehung von Singulett-Sauerstoff. Über den quantitativen Anteil dieser Modelle bei der Singulett-Sauerstoffproduktion ist bisher noch wenig bekannt. Der Grundzustand von Sauerstoff ist der Triplettzustand $\text{O}_2 ({}^3\Sigma_g^-)$.

Die im Bereich des sichtbaren Lichts bzw. im Bereich der infraroten Strahlung vorkommenden direkten Übergänge



finden sehr selten statt, da es sich um verbotene magnetische Dipol-WW handelt.

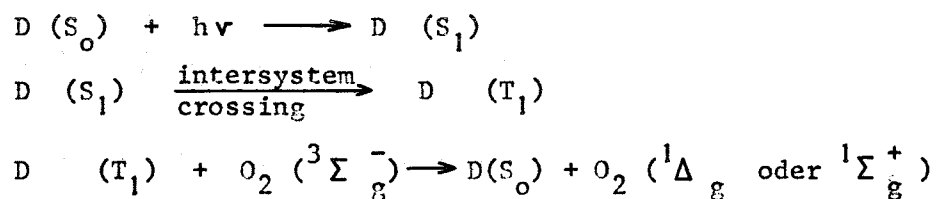
Das spektroskopische Symbol Δ bezeichnet dabei die Besetzung eines einzigen Orbitals mit zwei Elektronen, bei Σ befinden sich die beiden Elektronen in getrennten Orbitalen.

elektronische Zustände des Sauerstoffmoleküls	Besetzung der höchsten Orbitale	Energie oberhalb dem Grundzustand
Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$)	$\uparrow \quad \uparrow$	
1. angeregter Zustand ($^1\Delta_g$)	$\uparrow\downarrow$	0,98 eV
2. angeregter Zustand ($^1\Sigma_g^+$)	$\uparrow \quad \downarrow$	1,63 eV

Nach Pitts (8) haben $^1\Sigma$ und $^1\Delta$ -Zustände lange bzw. sehr lange Lebensdauern von 10 sec und 45 min. Die Anregungsenergie kann nicht nur durch Strahlung, sondern durch den sog. Quench-Prozeß abgegeben werden. Beim Quench-Prozeß wird die Anregungsenergie in Schwingungs- und Rotationsenergie des Moleküls umgewandelt.

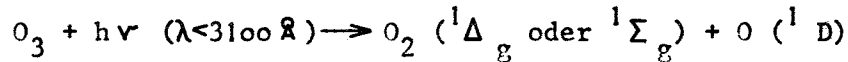
Da der direkte Absorptionsprozeß keine nennenswerten Konzentrationen von 1O_2 (Abkürzung für beide Singulettzustände $^1\Delta$ und $^1\Sigma$) liefert, wurden noch andere Entstehungsprozesse vermutet.

Pitts (8) beschreibt einen Energieübertragungsprozeß über sog. Donormoleküle D

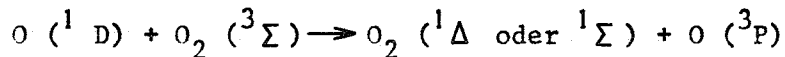


Als Donormoleküle kommen aromatische Verbindungen Aldehyde und Ketone in Frage, die die Sonnenstrahlung jenseits der atmosphärischen Schwelle von 3000 Å absorbieren. Zuverlässige Reaktionsraten für diesen Prozeß konnten bisher noch nicht angegeben werden.

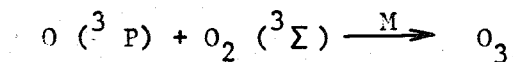
Einen dritten Erzeugungsvorgang für $^1\text{O}_2$ stellt die Photodissoziation von O_3 im Hartley-Band (2000 - 3100 Å) dar



Bei Anwesenheit von Sauerstoff im Grundzustand schließt sich folgende Reaktion an



Ozon wird durch die sehr schnelle Reaktion



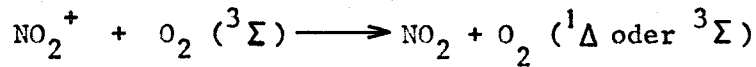
zurückgewonnen.

Altshuller schätzt in (5) den Beitrag von $^1\text{O}_2$ bei atmosphärischen Reaktionen ab. Danach berechnete Kummler eine $^1\text{O}_2$ -Konzentration von $3,2 \cdot 10^{-14}$ Mol/Liter bei einer O_3 -Konzentration von $2 \cdot 10^{-8}$ Mol/Liter. Die Reaktionsrate von $^1\text{O}_2$ mit verschiedenen Olefinen schwankt zwischen $1,7 \cdot 10^8$ l/(Mol sec.) (Kummler, Bortner u.a.) und 10^6 l/(Mol sec.) (Abschätzung von Pitts nach Meßwerten von Arnold mit TME).

Im letzten Fall liegt die $^1\text{O}_2$ -Äthylen-Reaktionsrate zwischen der O-Äthylen- ($1,7 \cdot 10^8$ Liter/(Mol sec.) und der O_3 -Äthylen-Reaktionsrate ($2 \cdot 10^3$ l/(Mol sec.)). Bei einer $^1\text{O}_2$ -Konzentration von 10^{-14} Mol/Liter ist der Beitrag von $^1\text{O}_2$ -Olefin-Reaktionen 10^3 mal kleiner als der von O_3 -Olefin-Reaktionen. Nach Altshuller deutet daher das bisherige Datenmaterial nicht auf eine bedeutende Rolle von $^1\text{O}_2$ bei der Photooxydation von Olefinen und Aromaten hin. Dies gilt zumindest für Laboruntersuchungen und es bleibt die Frage, inwieweit diese auf atmosphärische Bedingungen übertragen werden können.

In einer neueren Arbeit von Jones und Bayes (9) wurde als weitere Quelle für die $^1\text{O}_2$ -Produktion die Photoreaktionen von NO_2 massenspektrometrisch nachgewiesen. Wie bereits in Kap. 3.1 beschrieben, findet bei Einstrahlung el.-magn. Wellen unterhalb 3850 Å Photodissoziation von NO_2 statt. Einstrahlung größerer

Wellenlänge führt zur Absorption der Energiequanten und Bildung des elektronisch angeregten Zustandes NO_2^+ . Die Anregungsenergie wird dann auf O_2 -Moleküle übertragen.

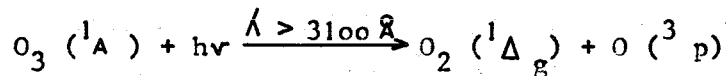


Jones und Bayes schätzten bei 0,1 bis 1,0 ppm NO_2 -Konzentration eine Produktionsrate für ${}^1\text{O}_2$ zwischen 0,05 und 0,5 ppm/h ab.

Als Gleichgewichtskonzentration erhielten sie dann 10^{-5} ppm (10^8 Moleküle/cm³), was ungefähr $4 \cdot 10^{-13}$ Mol/l entspricht.

Sie gingen dabei allerdings von der sehr kurzen mittleren Lebenszeit für $\text{O}_2 ({}^1\Delta)$ von 0,09 sec. aus, ein sehr kleiner Wert im Vergleich zur reinen Strahlungslebensdauer von $\text{O}_2 ({}^1\Delta)$ von 45 min.

Neuere Berechnungen von Crutzen, Jones und Wayne (11) ergaben, daß ein großer Teil $\text{O}_2 ({}^1\Delta_g)$ durch Photolyse von O_3 oberhalb 3100 Å in dem spin-verbotenen Prozeß



erzeugt wird. Der Anteil des durch diesen Prozeß erzeugten $\text{O}_2 ({}^1\Delta)$ ist eine Funktion des Zenitwinkels der Sonne, der geographischen Höhe sowie der Jahreszeit. Bei der von Kummeler angegebenen O_3 -Konzentration von $2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Mol}}{1}$ ergab sich eine $\text{O}_2 ({}^1\Delta)$ -Konzentration von $\sim 10^{-13} \frac{\text{Mol}}{1}$, wobei 80 % des $\text{O}_2 ({}^1\Delta)$ von Strahlung mit $\lambda > 3100 \text{ \AA}$ erzeugt wurde. Dieser Wert gilt für Mittagszeit und Frühling, Rayleigh-Streuung der Sonnenstrahlung wurde nicht berücksichtigt. Eine experimentelle Bestätigung dieser Berechnungen für niedrige geographische Höhe und große Zenitwinkel steht noch aus.

3.3 Kinetisches Modell der photochemischen Smogbildung

Da es sich bei der Smogbildung um einen komplizierten Kettenprozeß (Kap. 3.2.1) handelt und experimentell meist nur Einzelreaktionen nachgewiesen werden können, ist es notwendig, um quantitative Aussagen über die Wirkungen der Emissionstoffreaktionen zu machen, ein kinetisches Modell des Smogbildungsprozesses aufzustellen. Hazbun, Cramer und Myers haben bereits ein solches Modell entwickelt (12) und gingen dabei im wesentlichen von dem in Kap. 3.2.1 beschriebenen Reaktionsmodell (3. Modell) von Wayne aus. Es ergibt sich ein Differentialgleichungssystem der folgenden Art:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (\text{NO}_2) = & -k_1 \psi (\text{NO}_2) + k_3 (\text{NO}) (\text{O}_3) + k_7 (\text{NO}) (\text{XO}_2^{\cdot}) \\ & + k_8 (\text{NO}) (\text{XO}^{\cdot}) - k_{10} (\text{NO}_2) (\text{XCO}^{\cdot}) - (\text{NO}_2) \cdot \psi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (\text{NO}) = & k_1 \psi (\text{NO}_2) - k_3 (\text{NO}) (\text{O}_3) - k_7 (\text{NO}) (\text{XO}_2^{\cdot}) \\ & - k_8 (\text{NO}) (\text{XO}^{\cdot}) + \Gamma_n - (\text{NO}) \cdot \psi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (\text{O}_3) = & k_2 (\text{O}_2) (\text{M}) (\text{O}^{\cdot}) - k_3 (\text{NO}) (\text{O}_3) + k_{12} (\text{O}_2) (\text{XO}^{\cdot}) \\ & - k_{13} (\text{HC}) (\text{O}_3) - (\text{O}_3) \cdot \psi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (\text{HC}) = & -k_4 (\text{HC}) (\text{O}^{\cdot}) - k_9 (\text{HC}) (\text{XO}^{\cdot}) - k_{13} (\text{HC}) (\text{O}_3) \\ & + \Gamma_c - (\text{HC}) \cdot \psi \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt} (\text{XR}) = k_5 (\text{O}_2) (\text{CHO}^{\cdot}) + k_{13} (\text{HC}) (\text{O}_3) - k_6 \psi (\text{XR}) - (\text{XR}) \cdot \psi$$

Hierbei bezeichnen die k_i die Reaktionsratenkonstante für die i -ten Reaktionen des Wayneschen Schemas. X^* bezeichnet sowohl Alkoxy (RO^*) als auch Acyl (RCO^*)-Radikale. XR steht für Aldehyde, Ketone oder Alkohol.

M bezeichnet einen dritten Reaktionsteilnehmer, der als Katalysator auftritt. Atmosphärische Diffusion sowie Ablagerungseffekte werden durch die zeitabhängige Funktion Ψ berücksichtigt.

Γ_c und Γ_n sind Erzeugungsfunktionen für HC und NO. Die Sonneneinstrahlung wird durch den Faktor \mathcal{J} dargestellt, der eine Funktion des Zenitwinkels und damit der Zeit ist.

Für den Gleichgewichtsfall erhält man die Konzentrationen für die fünf freien Radikale X^* , XO^* , XO_2^* , O^* und HCO^+ . Substitution der erhaltenen Ausdrücke ergibt ein variiertes Gleichungssystem. Unbekannte Ratenkonstanten werden durch Regressionsanalyse von experimentellen Daten gewonnen.

Bei gegebenen Anfangsbedingungen können dann die tageszeitlichen Konzentrationsprofile der fünf Substanzen (XR, HC, O_3 , NO und NO_2) berechnet werden. Wie die Diagramme zeigen, besteht, außer in dem scharfen Abfall der HC-Konzentration bei den berechneten Konzentrationen, befriedigende qualitative Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationswerten.

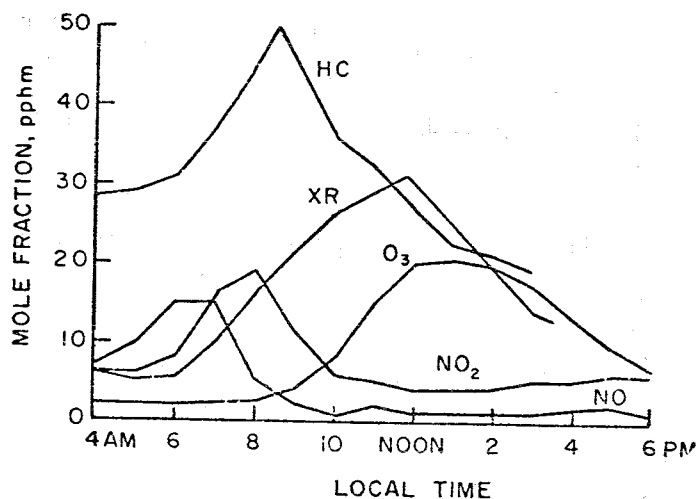


Abb. 3 Gemessene Schadstoffkonzentrationen in Los Angeles (aus (12))

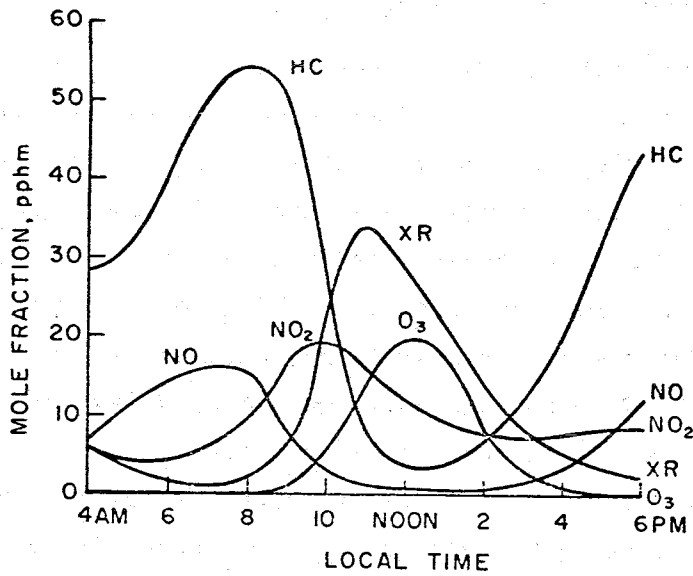


Abb. 4 Berechnete Schadstoffkonzentrationen für Los Angeles (aus (12))

Zur Beurteilung der Wirkungen von Schadstoffreaktionen wäre es sinnvoll, obiges Modell durch weitere Reaktionen (z.B. Singulett-Sauerstoff) zu verfeinern und bei mitteleuropäischen Sonneneinstrahlungsverhältnissen die Auswirkungen verschiedener HC- bzw. NO-Ausgangskonzentrationen auf die Konzentrationen der Folgeprodukte durchzutesten.

Sehr aufschlußreich dürfte die Prüfung der theoretischen Ergebnisse im Smogsimulator sein. Das Experiment im Simulator kann besonders zur Klärung von Einzelreaktionen beitragen, während Messungen in der natürlichen Atmosphäre sicherstellen müssen, daß das theoretische Modell die Wirklichkeit hinreichend beschreibt.

Erst nach Klärung des qualitativen und quantitativen Reaktionsablaufs der Schadstoffe ist eine relevante Aussage über Standards möglich.

4. Beitrag der Raffinerien zu den Gesamtemissionen

Bei einer Betrachtung der Gesamtemission aus dem Kfz-Verkehr muß auch der Beitrag der Raffinerien berücksichtigt werden. Raffinerien sind starke Quellen für Schwefeldioxid-, Schwefelwasserstoff-, Kohlenmonoxid- sowie einer großen Anzahl Kohlenwasserstoff-Emissionen. Die zu verarbeitende Grundsubstanz Rohöl ist ein Gemisch von zahlreichen organischen Verbindungen, paraffinischen, naphthenischen als auch aromatischen Kohlenwasserstoffen, es kommen jedoch auch organische Schwefel- und Stickstoffverbindungen vor. Der Schwefelgehalt der Rohöle liegt zwischen 0,1 bis 3 %. Die Verarbeitung des Rohöls geschieht durch die fraktionierte Destillation. Der Schwefelgehalt steigt dabei mit dem Siedepunkt des Fraktionsproduktes an, so enthält bei einem Rohöl mit 1,79 % Schwefelanteil die Benzinfraktion 0,05 % und die Dieselölfraction 0,89 % Schwefel. Meist werden die Destillatfraktionen katalytisch entschwefelt. Der dabei entstehende Schwefelwasserstoff wird dann nach dem Claus-Verfahren zu elementarem Schwefel oxydiert. Die Katalysatoren müssen ein bis zweimal jährlich durch Erhitzen in sauerstoffhaltiger Luft regeneriert werden. Das dabei entstehende Schwefeldioxid wird durch die Raffinerieschornsteine abgeführt. An die Destillation und Entschwefelung schließt sich das "Reforming" der Benzinfraktion an. Man versteht darunter eine Erhöhung der Klopfestigkeit des Benzins durch katalytische Umwandlung von unverzweigten bzw. wenig verzweigten Kohlenwasserstoffen in stark verzweigte sowie aromatische. Hier treten bei der ebenfalls zweimal jährlich stattfindenden Regeneration der Katalysatoren stark Kohlenmonoxid enthaltende Abgase auf. Beim "Fluid Bed Cracking"-Verfahren, dem katalytischen Abbau großer Kohlenwasserstoffmoleküle aus Schwerdestillaten zu Benzin, entstehen durch die häufig notwendige Katalysatorreinigung neben Kohlenmonoxid auch übelriechende Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Über den quantitativen Betrag der bei den Katalysatorregenerationen freiwerdenden Schadstoffe wird bisher wenig ausgesagt.

Eine weitere Abgasquelle stellen die verschiedenen Feuerungsanlagen einer Raffinerie dar. Der Brennstoffverbrauch einer Raffinerie beträgt etwa 5 % ihres Durchsatzes an Rohöl (13).

5. Abschätzung der zukünftigen Entwicklung von Emissions- und Immissionsbelastung durch den Kfz-Verkehr

Eine Abschätzung der Entwicklung von Emissions- und Immissionsbelastung durch den Kfz-Verkehr wurde für die primären Schadstoffe Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide durchgeführt. Grundlage für diese Abschätzung bildeten die Shell-Studie über die Entwicklung des Kfz-Verkehrs (14) und die für Europa geltenden bzw. in den USA geplanten Emissionsgrenzwerte (15). Die Shell-Studie prognostiziert eine Abflachung der Steigerungsrate des Pkw-Bestandes. Auf der Basis von 1970 (13,95 Mio Pkw) wird der Pkw-Bestand bis 1985 (19,90 Mio Pkw) um 43 % anwachsen. Noch schwächer wird der Zuwachs der Verkehrsmenge (Pkw-Bestand x Jahresfahrleistung in km) sein, hier wird die Steigerungsrate, bedingt durch die Zunahme weniger gefahrener Zweitwagen, nur 29 % betragen. Mit Hilfe der Verteilung der Lebensalter von Pkw (16) wurde aus dem Gesamt-Pkw-Bestand die jährliche Neuzulassungsrate errechnet. Nur für diese Neuzulassungen gilt der jeweilige Emissionsgrenzwert. Bei den Berechnungen der jährlichen Gesamtemission der Schadstoffe wurde ein mittlerer Verbrauch von 10 l/100 km für Pkw zugrunde gelegt. Der Standard 28 g CO/km und 1,6 g CH/km entspricht den seit Herbst 1971 geltenden nationalen Vorschriften, die den im Europatest vorgesehenen Begrenzungen äquivalent sind.

Die Emissionsmenge NO (g/km) wurde einer amerikanischen Veröffentlichung entnommen (15). Bisher ist noch kein Emissionsgrenzwert festgesetzt, für die USA ist dies ab 1976 geplant. Die durch die Reduktion von CO seit Inkrafttreten der CO-Standards eingetretene Erhöhung der NO-Emission (siehe Kap. 6.1) wurde nicht berücksichtigt, da über den genauen Betrag keine Daten vorliegen.

Emissionsmengen (g/km) für CO und CH⁺) von Fahrzeugen mit Baujahren

+) Der Basiswert für CH (Wert bei Fehlen von Schadstoffbegrenzenden Maßnahmen) wurde für 1960 festgelegt, da zu diesem Zeitpunkt die ersten Kfz-Hersteller bereits Maßnahmen zur Verminderung der CH-Emission ergriffen. Für die Jahre zwischen 1960 und 1972 wurden Interpolationswerte zwischen Basiswert und ab 1972 geltenden Grenzwert angenommen.

vor 1972 wurden ebenfalls (15) entnommen.

Die nochmalige Reduzierung der Standards auf etwa 10 % der jetzigen Werte (2,67 g CO/km und 0,29 g CH₄/km), sowie die Einführung eines NO-Standards (0,6 g NO/km), entspricht geplanten USA-Bestimmungen ab 1976.

Für das Jahr 1970 wurde die Fahrleistung pro Jahr aus dem Gesamtbenzinverbrauch unter Annahme von 10 l/100 km Durchschnittsverbrauch für alle Pkw errechnet. Diese Fahrleistung wurde auch für die vorausgehenden Jahre angenommen, während für die folgenden Jahre die sich aus der Shellstudie (14) ergebenden Interpolationswerte gewählt wurden.

In Tab. 1 - 3 sind Gesamt-Pkw-Bestand und mittlere Fahrleistung (km/Jahr), spezifische Emissionen (g/km) sowie jährliche Gesamtemissionen der einzelnen Schadstoffe im Zeitraum von 1969 - 1985 zusammengestellt. In Tab. 3 wird dabei zwischen Schadstoffemissionen auf der Basis der Emissionsgrenzen von 1971 und der angenommenen Verschärfung der Emissionsgrenzen ab 1976 unterschieden.

Tab. 1: Gesamt-Pkw-Bestand (aus 15) und mittlere Fahrleistungen (km/Jahr) bei Annahme eines durchschnittlichen Benzinverbrauchs von 10 l/100 km (Basiswert 1970: 19.1 · 10⁹ l Benzinverbrauch)

Jahr	Anzahl Pkw (. 10 ⁶)	mittlere Fahrleistung (km/Jahr)
1969	12,6	13800
1970	13,9	13800
1971	15,1	13706
1972	15,7	13612
1973	16,3	13518
1974	16,8	13425
1975	17,4	13331
1976	17,7	13231
1977	18,0	13132
1978	18,4	13033
1979	18,8	12933
1980	19,1	12834
1981	19,3	12751
1982	19,4	12668
1983	19,6	12586
1984	19,7	12503
1985	19,9	12420

Tab. 2: Zusammenstellung der spezifischen Emissionen für Pkw der Baujahre 1960 bis 1985

Baujahr	Spezifische Emission (g/km)		
	CH	CO	NO
1960	10,0	46,0	3,3
1961	9,3		
1962	8,6		
1963	7,9		
1964	7,2		
1965	6,5		
1966	5,8		
1967	5,1		
1968	4,4		
1969	3,7		
1970	3,0	42,6	0,6
1971	2,3	42,6	
1972	1,6	28,0	
1973	1,6	28,0	
1974	1,6	28,0	
1975	1,6	28,0	
1976	0,29	2,67	
1977			
1978			
1979			
1980			
1981	0,29	2,67	
1982	0,29	2,67	
1983			
1984			
1985			

Tab. 3: Jährliche Gesamtemission von Schadstoffen auf der Basis der Emissionsgrenzen von 1971 und verschärften Emissionsgrenzen ab 1976

Jahr	Schadstoff (10^6 t/Jahr)					
	CO		CH		NO	
	Emissionsgrenzen 1971	Emissionsgrenzen 1976	Emissionsgrenzen 1971	Emissionsgrenzen 1976	Emissionsgrenzen 1971	Emissionsgrenzen 1976
1969	8,0	8,0	1,2	1,2	0,57	0,57
1970	8,8	8,8	1,2	1,2	0,64	0,64
1971	9,3	9,3	1,1	1,1	0,68	0,68
1972	9,3	9,3	1,1	1,1	0,70	0,70
1973	9,2	9,2	0,98	0,98	0,73	0,73
1974	9,1	9,1	0,90	0,90	0,75	0,75
1975	9,0	9,0	0,83	0,83	0,77	0,77
1976	8,7	8,2	0,76	0,73	0,77	0,72
1977	8,5	7,5	0,69	0,63	0,78	0,67
1978	8,3	6,7	0,63	0,55	0,79	0,62
1979	8,1	5,9	0,58	0,47	0,80	0,57
1980	7,9	5,2	0,54	0,40	0,81	0,52
1981	7,7	4,5	0,50	0,33	0,81	0,47
1982	7,5	3,8	0,47	0,28	0,81	0,42
1983	7,4	3,2	0,45	0,23	0,81	0,37
1984	7,2	2,6	0,43	0,20	0,81	0,32
1985	7,2	2,2	0,42	0,16	0,81	0,28

Abb. 5 zeigt die Emissionsmengen aller drei Schadstoffe im Diagramm

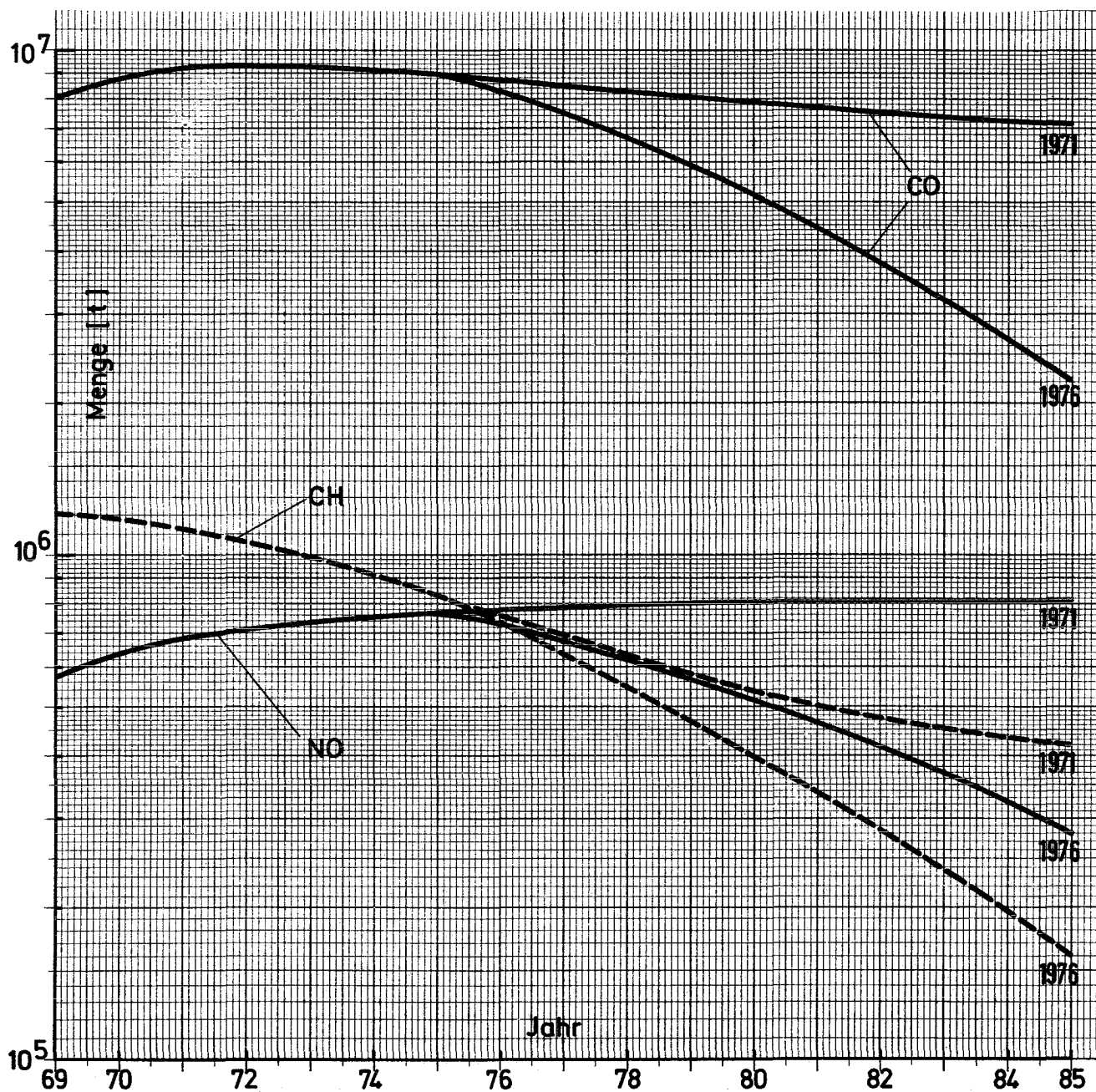


Abb. 5 Emissionsmengen der primären Schadstoffe aus dem Kraftverkehr auf der Basis der Emissionsgrenze von 1971 und verschärften Emissionsgrenzen ab 1976.

Wie man aus dem Diagramm ersieht, verursachte der Individualverkehr mit Pkw ein kontinuierliches Anwachsen der CO-Emission bis auf über 9 Mio t im Jahre 1971. Die inzwischen eingetretenen Emissionsbegrenzungen werden im wesentlichen nur zu einer Stagnation dieses hohen Pegels führen, der weiter anwachsende Individualverkehr führt zu keiner Entlastung. Verbessern werden sich die Verhältnisse erst ab 1976, falls es gelingen sollte, tatsächlich die in den USA geforderten Grenzwerte auch bei uns in Westeuropa durchzusetzen. Nur bei Kohlenwasserstoffen führt der gesetzlich festgelegte Emissionsgrenzwert bereits zur Abnahme der Schadstoffbelastung. Die NO-Emissionen werden bis zur Einführung eines Standards weiter anwachsen.

Sehr interessant ist es, nun aufgrund der gewonnenen Emissionsdaten Schadensfunktionen für die Schadstoffe aufzustellen, d.h. die in der BRD emittierte Menge pro Jahr ins Verhältnis zu setzen zu dem Immissionsgrenzwert. Diese Definition der Schadensfunktion nach Jansen, Jordan und Schikarski (17) schließt ein, daß über der Fläche BRD ein 2 km in die Troposphäre hineinreichender Raum als wesentlich für alle Wechselwirkungsprozesse der Emissionsstoffe berücksichtigt wird. Da die Immissionsgrenzwerte in der BRD teilweise noch strittig sind, so für CO, wurden die für die USA geltenden Werte gewählt. Der 24-Stunden Mittelwert für CO beträgt dort 10 mg CO/m^3 (9 ppm), die maximale 3-Stunden-Konzentration für CH $0,16 \text{ mg CH/m}^3$ (0,24 ppm) und der Jahresmittelwert für NO_x $0,1 \text{ mg NO}_x/\text{m}^3$ (0,05 ppm). Bemerkenswert ist, daß die Werte für CO und CH nur einmal im Jahr überschritten werden sollen. Der Jahresmittelwert für NO_x stellt eine fünffache Erhöhung des natürlichen Untergrundes dar. Da die Schadensfunktionen Mittelwerte über längere Zeiträume darstellen (Jahresmittelwerte bei Gesamt-BRD-Schadensfunktionen in Tab. 5 und 4-Tage-Mittel bei Ballungsraumschadensfunktionen in Tab. 6), Immissionszeiten

aber oft nur als Stundenwerte angegeben sind, wurden die Immissionskonzentrationen entsprechend einer statistischen Theorie von Wippermann (30) in Langzeitwerte (> 1 Tag) umgerechnet. Diese Theorie berücksichtigt weder medizinische noch biologische Aspekte. Dimitriades und Whisman (2) bestätigen für CO ein exponentielles Abbaugesetz, dies wurde auch für den Abbau von CH und NO_x angenommen. In (2) wird die mittlere Lebensdauer von CO mit 0,3 Jahren angegeben. Für CH und NO_x ergeben sich mittlere Lebenszeiten von etwa 1 bzw. 2 Tagen aus dem Abbaudiagramm in (11).

Tab. 4:

	mittlere Lebensdauer (Jahre)	Max.Immissionskonz. (AQS-Werte) (mg/m ³)	Max.Immissionskonz. (Langzeitwerte) (mg/m ³)
CO	0,3	10,0 (24-h-Mittelwert)	8,8
CH	0,003	0,16 (3-h-Mittelwert)	0,094
NO _x	0,005	0,1 (Jahresmittelwert)	0,1

Tab. 5 zeigt die Schadensfunktionen für die gesamte BRD. Die Werte für 1980 und 1985 wurden unter der Annahme errechnet, daß 1976 geschilderte verschärfte Abgasbestimmungen in Kraft treten. Messungen von Geogii und Jost (31) für Stoffe mit kurzer mittlerer Lebenszeit, wie SO₂ und NO₂, zeigen, daß die Konzentrationsverteilung dieser Stoffe mit der Höhe stark abnimmt. Es ergibt sich ein Korrekturfaktor (~3), mit dem die über die Höhe von 2 km gemittelte Konzentrationsverteilung multipliziert werden muß. Diese Korrektur wurde für Kohlenwasserstoffe und Stickoxide durchgeführt.

Tab. 5: Schadensfunktionen für Gesamt-BRD (Jahresmittelwerte)

	1970	1975	1980	1985
CO	0,60	0,61	0,35	0,15
CH	0,23	0,16	0,08	0,03
NO _x	0,21	0,25	0,17	0,09
Gesamt	1,04 +X	1,02 +X	0,60 +X	0,27 +X

Die unbekannte Größe X bezeichnet die in Kap. 3 behandelten und bei der Schadenszusammenstellung nicht berücksichtigten sekundären Reaktionsprodukte.

Noch ungünstiger fallen die Schadensfunktionen für einen angenommenen Ballungsraum (1000 qkm = Fläche des Ruhrgebietes) aus. Da in Ballungsräumen, die 3 % der Fläche der BRD ausmachen, 30 % der Autoabgase abgegeben werden, erhöht sich hier die Abgasproduktion um den Faktor 10. Die Werte in Tab. 6 stellen jeweils 4-Tage-Mittelwerte für Normal- und Inversionswetterlage dar. Bei der Normalwetterlage wird eine mittlere Windgeschwindigkeit von 2 m/sec angenommen. Durch diese erfolgt der Antransport von Gleichgewichtsschadstoffkonzentrationen, die sich während langer Zeiten (1 Jahr) innerhalb der BRD einstellen, in den Ballungsraum und der Abtransport der erhöhten Schadstoffkonzentrationen aus dem Ballungsraum.

Tab. 6: Schadensfunktionen (4-Tage-Mittelwerte) für Ballungsraum (Werte in Klammern sind Spitzenwerte am Ende der Inversionswetterlage).

	1970		1975		1980		1985	
	N	I	N	I	N	I	N	I
CO	0,60	0,69 (0,79)	0,62	0,71 (0,81)	0,36	0,41 (0,47)	0,15	0,17 (0,19)
CH	0,48	1,71 (2,20)	0,34	1,21 (1,55)	0,16	0,58 (0,74)	0,07	0,24 (0,31)
NO _x	0,34	1,28 (1,84)	0,42	1,54 (2,22)	0,28	1,04 (1,50)	0,15	0,57 (0,82)
Gesamt	1,42+X	3,68+X (4,83+X)	1,38+X	3,46+X (4,58+X)	0,80+X	2,03+X (2,71+X)	0,37+X	0,98+X (1,32+X)

N = Normalwetterlage, I = Inversionswetterlage

Diese Schadensfunktionsprognose zeigt, daß auch 1985, selbst bei Inkrafttreten verschärfter Abgasbestimmungen ab 1976, längere Inversionswetterlagen zu Schadstoffkonzentrationen nur der primären Schadstoffe führen, die die Immissionsgrenzwerte überschreiten. Zu betonen ist noch, daß die Ballungsraumwerte mittlere Werte über eine angenommene Fläche von 1000 qkm sind, innerhalb der Cities steigen Schadensfunktionswerte noch erheblich.

6. Analyse der Motortypen und Abgasverbesserungsverfahren

Dem Versuch einer Beurteilung der verschiedenen Antriebsarten für Kfz bezüglich Transportleistung, Wirtschaftlichkeit und Umweltfreundlichkeit muß eine Analyse der vorhandenen und möglichen Motortypen bzw. der Abgasverbesserungsverfahren vorausgehen. Neben den heute fast ausschließlich verwandten Otto- und Dieselmotoren, werden wir auch den bereits in Produktion befindlichen Wankelmotor untersuchen. Hinzu kommen einige bisher noch nicht existierende Antriebsarten, die weitgehend abgasfrei betrieben werden können. Es sind dies der Elektroantrieb, der Dampfantrieb, der Stirlingmotor sowie der Hybridantrieb (Verbundsystem verschiedener Motoren).

6.1 Ottomotor

Kennzeichen des Ottomotors ist die Fremdzündung und Betrieb mit einem etwa stöchiometrischen Kraftstoff-Luft-Verhältnis (Luftverhältnis 1).

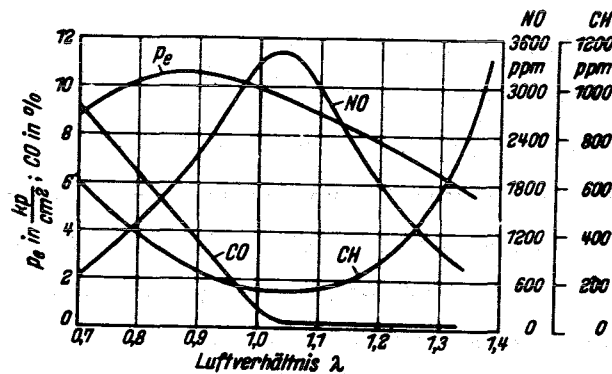


Abb. 6 Schadstoffe im Abgas eines Ottomotors aus (25)

Abb. 6 zeigt die Schadstoffkomponenten CO, CH und NO über dem Luftverhältnis λ nach Ref. (25). Dieses Diagramm zeigt bereits das ganze Dilemma des Ottomotors. Bei einem Luftverhältnis etwas über 1, bei dem optimale Verbrennung stattfindet, was sich durch Minima im CO- und CH-Ausstoß zeigt, liegt das Maximum der NO-Produktion. Der bisher in der Abgasreduktion eingeschlagene Weg bestand hauptsächlich in der Veränderung des Luftverhältnisses zu größeren Werten von λ hin (magerere Vergasereinstellung), CO- und CH-Reduktion wurde dadurch erreicht, die NO-Emissionen jedoch wurden noch vergrößert. NO entsteht bei

allen Verbrennungsvorgängen bei Anwesenheit von O_2 und N_2 , die Reaktionsmenge steigt mit wachsender Temperatur und wachsendem Druck.

6.1.1 Bisherige Bestimmungen und erfolgte Maßnahmen der Abgasreduktion

Die deutschen und europäischen Bestimmungen zur Abgasreduktion orientieren sich hauptsächlich an bereits früher in den USA erlassenen Vorschriften (siehe Kap. 5). Sie sind in der Verordnung zur Änderung der StVZO § 47 Abs. 1 Satz 2 vom 26.6.1970 und in den Anlagen XI, XII, XIII und XIV niedergelegt.

Die in Anlagen XI und XII festgelegten Vorschriften gelten für die seit 1.7.1969 erstmals in den Verkehr gekommenen Kfz. Anlage XI "Prüfung der Kfz mit Ottomotoren auf den Gehalt an Kohlenmonoxid (CO) im Abgas bei Leerlauf" begrenzt die CO-Emission bei betriebswarmem Motor auf 4,5 Volumenprozent.

In Anlage XII "Prüfung des Gasaustritts aus dem Kurbelgehäuse bei Kraftfahrzeugen mit Ottomotor" ist der Grenzwert für die ins Freie gelangenden CH auf 0,15 % des Kraftstoffverbrauchs festgesetzt. Beide Vorschriften erstrecken sich auf Pkw mit über 250 cm^3 Hubraum, sowie sonstige Kfz mit mehr als 800 cm^3 Hubraum.

Eine noch weitgehendere Begrenzung der Schadstoffemissionen trat am 1.10.1971 in Kraft. Anlage XIII StVZO "Prüfung der Abgase von Kraftfahrzeugen mit Ottomotoren bei verschiedenen Betriebszuständen" bzw. Anlage XIV "Harmonisierte Maßnahmen gegen Verunreinigung der Luft durch Abgase von Kraftfahrzeugmotoren mit Fremdzündung" bestimmen Grenzwerte für CO- und CH-Emission. Diesen Anlagen liegt ein Prüfzyklus zugrunde, der das durchschnittliche Fahrverhalten eines Kfz in europäischen Großstädten repräsentieren soll. Dieser Europatest-Zyklus wird auf einem Rollenprüfstand simuliert, um objektive Vergleichsdaten zu erhalten. Übernahme der gesetzlichen Bestimmungen aus den USA hätte die meteorologischen Verhältnisse und die Verkehrsbedingungen in Europa nicht hinreichend berücksichtigt.

Tabelle 7: Emissionsgrenzwerte, bezogen auf 100 verbrauchten Kraftstoff gemäß Anlage XIII StVZO

Grenzwerte	je Prüfung höchstens zugelassene Masse an	
	Kohlenmonoxid g	Kohlenwasserstoff g
bei der Prüfung zur Erteilung einer allgemeinen Betriebserlaubnis	25	1,5
bei der Nachprüfung der laufenden Fertigung	35	2,0

Anlage XIII stellt die nationalen Prüfbedingungen dar. Es wird keine Hubraumstaffelung noch Unterteilung der Kfz nach zulässigem Gesamtgewicht berücksichtigt.

Tabelle 8: Emissionsgrenzwerte nach dem Europatest. Werte in Klammern gelten bei Nachprüfung aus der laufenden Serie.

Bezugsmasse <i>M</i> des Fahrzeugs kg	je Prüfung höchstens zugelassene Masse an	
	Kohlenmonoxid g	Kohlenwasserstoff g
$M \leq 750$	100 (120)	8,0 (10,4)
$750 < M \leq 850$	109 (131)	8,4 (10,9)
$850 < M \leq 1020$	117 (140)	8,7 (11,3)
$1020 < M \leq 1250$	134 (161)	9,4 (12,2)
$1250 < M \leq 1470$	152 (182)	10,1 (13,1)
$1470 < M \leq 1700$	169 (203)	10,8 (14,0)
$1700 < M \leq 1930$	186 (223)	11,4 (14,8)
$1930 < M \leq 2150$	203 (244)	12,1 (15,7)
$2150 < M$	220 (264)	12,8 (16,6)

Anlage XIV ist praktisch eine Zusammenfassung von Anlage XI, XII und XIII unter dem Aspekt der Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedsstaaten der europäischen Gemeinschaft.

Die bisherigen gesetzlichen Bestimmungen konnten weitgehend durch technisch relativ einfache Maßnahmen erreicht werden. Bei der CO-Emission wurde dies durch eine mit Abgastestern kontrollierte Vergasereinstellung erreicht. Die neu entwickelten Abgasvergaser (Umluft- und Umgemisch-Vergaser) bringen grundsätzlich keine Verbesserung der CO-Emission, sondern gewährleisten hauptsächlich, daß ein im Werk bereits eingestellter niedriger Abgaswert über lange Motorlaufzeiten erhalten bleibt. Dies wird durch einen konstruktiven Trick

erreicht, der Zweiteilung des Leerlaufsystems in das Leerlaufgrundsystem und das Leerlaufkorrektursystem. Die Leerlaufgrundeinstellung wird im Werk vorgenommen und soll möglichst nicht verändert werden, die Leerlaufkorrektur geschieht durch Hinzu- oder Abschalten des sog. Umgemisch oder Umluftsystems. Die CH-Emissionen wurden durch die Kurbelgehäuseentlüftung (Blow-By) auf den gesetzlich vorgeschriebenen Wert reduziert.

6.1.2 Geplante gesetzliche Bestimmungen und geplante Maßnahmen der Automobilindustrie

In Europa sind bisher noch keine konkreten Initiativen für eine erweiterte Verschärfung der Abgasverordnungen erkennbar. In den USA liegt bereits die sog. "Muskie-Bill" vor, die ab 1975 eine Verminderung des CO und des HC in Autoabgasen um 96 % und 97 % verlangt gegenüber den unkontrollierten Werten des Jahres 1968. Erstmals sollen auch die Stickoxide (NO_x) erfaßt werden, sie sollen 1975 um 25 % niedriger sein als 1970 und 1976 sogar um 90 % (Kap. 5). Die deutsche und europäische Automobilindustrie wird sich allein schon aus Exportgründen an diesen Daten orientieren müssen.

Zur Erfüllung dieser Bestimmungen sind grundsätzlich zwei Wege möglich, Verbesserung und Kontrolle des Verbrennungsablaufs und der Gemischaufbereitung oder Nachverbrennung der Schadstoffe auf entweder thermischem oder katalytischem Weg. Eventuell müssen beide Verfahren kombiniert werden. In vielen Arbeiten wird im Augenblick die Reaktionskinetik des Verbrennungsprozesses in Hubkolbenmotoren untersucht. So weist Caretto (18) auf den in fremdgezündeten Motoren sich einstellende Temperaturgradienten hin. In Bereichen hoher Temperatur stellt sich fast eine Gleichgewichtskonzentration für NO ein, in Gebieten niedriger Temperatur jedoch wird kein Gleichgewichtszustand erreicht. Gasturbinen mit kontinuierlicher Verbrennung erreichen niemals Gleichgewichtskonzentrationen von NO. Blumberg und Kummer untersuchten in einem Computerprogramm (19) die NO-Bildung in Abhängigkeit der Variablen Kraftstofftyp, Luftverhältnis, Feuchtigkeitsgehalt und Temperatur der Einlaßluft, % Abgasrückführung,

Eingangsdruck, Drehzahl, Verdichtungsverhältnis sowie Dauer und zeitliche Position der Verbrennung innerhalb des Arbeitstaktes. Sie erhielten als kritische Parameter für die NO-Bildung: Dauer und zeitliche Position der Verbrennung innerhalb des Arbeitstaktes. Reduktion von NO kann durch Verlängerung oder durch Verschiebung des Verbrennungsintervalls zu späteren Zeiten hin erreicht werden. Große Reduktionen von NO allerdings bei wesentlicher Steigerung des spezifischen Verbrauchs werden durch Reduzierung der Spitzentemperaturen bei der Verbrennung erreicht. Diese Reduzierung kann durch Verdünnung des Kraftstoff-Luftgemisches mit Zusatzluft oder rückgeführten Abgasen geschehen, sie wird aber auch durch verstärkte Turbulenz in der Verbrennungskammer erreicht. Da rückgeführte Abgase keinen Sauerstoff enthalten, ist diese Methode günstiger als Verdünnung mit Zusatzluft. All diese Maßnahmen ziehen einen erhöhten Verbrauch oder Leistungsverlust nach sich. Kleine Verbesserungen der NO-Emission können durch Reduzierung der Einlaßlufttemperatur, erhöhte Drehzahl, Verringerung des Verhältnisses Pleuel/Kurbelwellenradius, sowie Erhöhung der Verdichtung bei leicht verspäteter Zündeneinstellung erreicht werden.

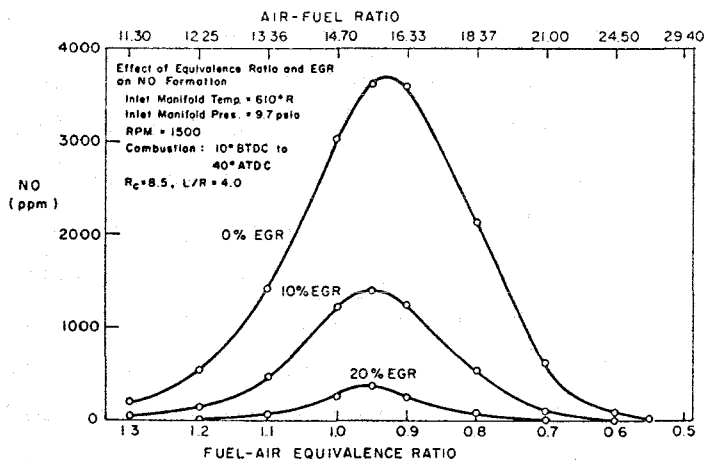


Abb.7 Einfluß der Abgasrückführung (EGR) auf die NO-Konzentration der Abgase als Funktion des Luftverhältnisses (Berechnungen aus (19))

Bisher ist nicht zu erwarten, daß diese konstruktiven Maßnahmen im und am Motor zu der gewünschten Abgasreduktion ausreichen. Bleibt also nur noch die katalytische oder thermische Umwandlung der Schadstoffe. Ideal wäre ein Einbettkatalysator, der gleichzeitig CO oxidiert und NO reduziert. Bisher ist jedoch ein solcher Katalysator nicht bekannt. Als Alternativen bleiben nur Zweibettkatalysatorsysteme die Reduktion von NO_x und Oxidation von CO getrennt durchführen und thermische Reaktoren zur Oxydation von CO und CH plus Abgasrückführung zur Verhinderung hoher NO_x -Konzentration. Es sind auch beliebige andere Kombinationen ebengenannter Abgasreiniger möglich.

Bei den Katalysatoren muß berücksichtigt werden, daß das Oxidationsbett erst nach einer gewissen Erwärmung voll effektiv ist und daher nach dem Kaltstart erhöhte Emissionen auftreten. Bisher existiert noch kein genügend wirksamer Reduktionskatalysator, der die für 1976 in den USA geforderten Grenzwerte erreicht (20).

Als beste Kombination hat sich bisher ein thermischer Reaktor plus Abgasrückführung und ein CH-CO-Oxidationskatalysator, der bei etwa 900°C arbeiten kann, erwiesen. Emissionen, die während einem Dynamometer-Test-Zyklus von Ford und Mobil Oil Comp. in USA gemessen wurden, ergaben 0,28 g HC pro Meile, 3,4 g CO pro Meile und 0,76 g NO_x pro Meile. Dieses Ergebnis wurde allerdings durch einen um 27 % höheren Kraftstoffverbrauch erkauft. Die hohen Temperaturen des thermischen Reaktors (etwa 900°C) ergaben bisher noch Werkstoffprobleme.

Nach Angaben des Präsidenten der Humble Oil, die bei einem Hearing in den USA im Mai 1970 vorgetragen wurden, ergaben sich für den Kfz-Besitzer folgende Kosten für die Abgasreinigung (FAZ vom 27.10.71).

Tab. 9

	vollkatalyt. Abgasnachbehandlung		Therm. Reaktor, Abgasrückführung plus Katalysator	
	ohne Pb-Kraftstoff	mit Pb-Kraftstoff	ohne Pb-Kraftstoff	mit Pb-Kraftstoff
Anlagekosten	DM 540,--	DM 540,--	DM 1260,--	DM 1260,--
laufende Kosten pro Jahr	DM 200,--	DM 424,--	DM 505,--	DM 730,--

Als mittlere Lebensdauer des Katalysators wurde bei Betrieb mit unverbleitem Benzin 50000 km angenommen, bei Betrieb mit verbleitem Kraftstoff 5000 km. Neben den Kosten für neue Katalysatorfüllungen tragen erhöhte Kraftstoffkosten (25 % Mehrverbrauch bei System mit therm. Reaktor und 5 % Mehrverbrauch bei reinen Katalysatorsystem) zu den laufenden Kosten bei.

6.2 Dieselmotor

Kennzeichen des Dieselmotors ist die Selbstzündung des Kraftstoff-Luftgemisches und der Betrieb mit Luftüberschuß. Dieselmotoren arbeiten mit schwer siedendem, aber bei niedrigen Temperaturen zündenden Kraftstoffen. Bei Vollast beträgt der Luftüberschuß in der Brennkammer 20 %, bei Teillast und Leerlauf entsprechend mehr. Dies ergibt eine sehr geringe CO-Emission, 0,2 % bei Vollast und 0,06 % bei Teillast. Die emittierten CH-Anteile sind bei Vollast sehr klein, können aber bei Leerlauf etwas höhere Beträge annehmen. Die Emission von NO ist bei Vollast allerdings sehr groß, da die Verbrennungstemperaturen sehr hoch sind, bei Teillast und im Leerlauf wird sie jedoch unbedeutend. Als weitere Emissionen kommen beim Dieselmotor Ruß und geruchintensive Stoffe (Aldehyde usw.) hinzu, deren Wirkungen bisher kaum untersucht wurden. Die Verwendung schwefelhaltiger Kraftstoffe führt noch zu gewissen SO₂-Emissionen.

Da bisher nur in den USA dem Abgasproblem hinreichende Aufmerksamkeit geschenkt wurde, dort der Dieselmotor aber kaum eine Rolle spielt, bestehen bisher noch keine gesetzlichen Regelungen für die Abgase von Dieselmotoren. Im Umweltprogramm der Bundesregierung wird jedoch auf die Vorbereitung einheitlicher Vorschriften zur Begrenzung der Emissionen von Ruß bei Dieselfahrzeugen innerhalb der europäischen Gemeinschaft hingewiesen.

Die Entwicklung des Dieselmotors vollzog sich bisher nur im Hinblick auf Steigerung des Wirkungsgrades, was in der Regel mit höheren Verbrennungstemperaturen verbunden ist. So verdrängte die direkte Einspritzung des Kraftstoffs in die Verbrennungskammer, unter Inkaufnahme größerer NO-Bildung, andere Motorkonzepte wie Vorkammer- und Wirbelkammerverfahren, bei denen weniger NO entsteht.

Abgesehen von geruchintensiven Stoffen, über deren Schadenswirkung bisher noch wenig bekannt ist, scheint der Dieselmotor prinzipiell bessere Voraussetzungen zum weitgehend schadstofffreien Betrieb zu haben als der Ottomotor.

6.3 Wankelmotor

Beim Wankelmotor handelt es sich um einen sog. Rotationskolbenmotor. Er arbeitet nach dem gleichen physikalischen Prinzip wie der Ottomotor, die durch die Explosion des Luft-Kraftstoffgemisches freiwerdende Arbeit wird jedoch nicht erst in translatorische, sondern sofort in Rotationsarbeit verwandelt. Die besonderen Vorzüge liegen in der hohen Leistung (Möglichkeit hoher Drehzahlen) bei geringem Gewicht, kleinem Bauvolumen, großer Laufruhe und geringen Ansprüchen an die Kraftstoffqualität (Betrieb mit unverbleitem Benzin). Prinzipiell findet in der langgestreckten, sichelförmigen Brennkammer ein unvollkommenerer Verbrennungsprozeß statt als beim Hubkolbenmotor, entsprechend sind auch die CH- und CO-Emissionen größer. Die schleppende Verbrennung sorgt aber für relativ geringe Spitzentemperaturen und damit für einen erheblich geringeren Anfall an NO, etwa $1/3$ bis $1/4$ des Wertes für Hubkolbenmotoren (21). Betrieb mit bleifreiem

Benzin und geringe NO-Emission reduzieren das Abgasproblem damit weitgehend auf die Beseitigung der CO- und CH-Emissionen. Auch zur Lösung dieses Problems bietet der Kreiskolbenmotor prinzipiell gute Möglichkeiten, da wie das Bild zeigt, die Abgastemperatur höher als beim Hubkolbenmotor ist und somit eine Nachverbrennung mit heißer Flamme in einer wärmeisolierten Auspuffleitung möglich ist.

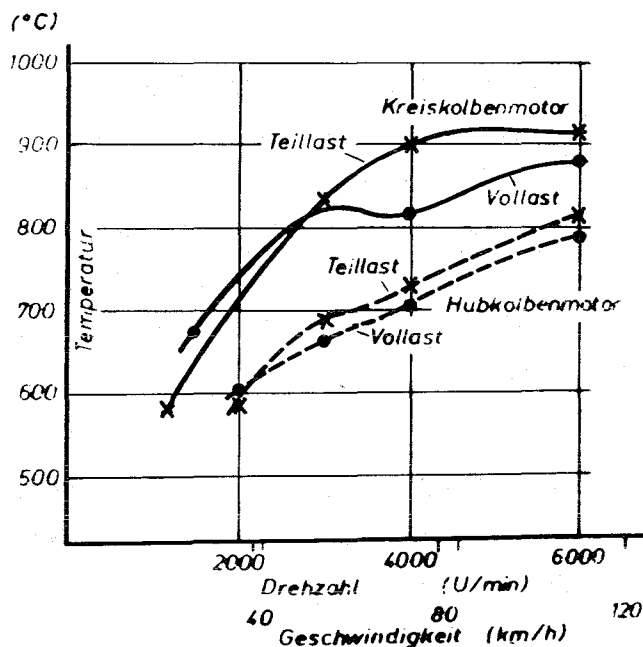


Abb.8 Abgastemperatur: Unterschied zwischen Hub- und Kreiskolbenmotor

Genau diesen Weg wählte Audi-NSU bei der Abgasentgiftung des Ro-80-Motors. Nach anfänglichen Versuchen mit Katalysatoren und Nachverbrennung in einem thermischen Reaktor konnten nach Veränderung der Zündverstellcharakteristik und Lufteinblastung an der heißesten Stelle am Auslaß der Brennkammer Verhältnisse zur Nachverbrennung in einer wärmeisolierten Auspuffleitung erreicht werden. Damit konnten die im Kalifornien- und Europatest geforderten Emissionswerte für CO und CH erheblich unterschritten werden. Nachdem Standfestigkeit des Wankelmotors durch Verwendung neuer Materialien für die Dichtleisten (Ferrotic-Leiste aus Eisen, Titan und Karbid gesintertem Hartmetall) erreicht wurde, gibt es im Augenblick nur noch produktionstechnische Schwierigkeiten, die einer Großserienproduktion im Wege stehen.

6.4 Elektroantrieb

6.4.1 Bisherige Entwicklung von Elektromobilen

Eigentlich handelt es sich bei Elektro- und Dampftrieb um Veteranen aus der Automobilgeschichte. So waren im Jahre 1900 von 4200 in den USA hergestellten Straßenfahrzeugen ca. 1600 Elektroautos, ca. 1700 Dampfautos und nur ca. 900 Benzinkraftwagen. Erst in der Folgezeit überholte der Benzinkraftwagen wegen seines größeren Fahrbereichs, seiner größeren Geschwindigkeit und der besseren Beschleunigung seine Konkurrenten. Noch vor dem letzten Weltkrieg lag die Zahl der in Deutschland hauptsächlich im Stadtbetrieb laufenden Elektro-Nutzfahrzeuge bei ca. 22000. Erst das im Jahr 1955 erlassene Verkehrs-Finanzgesetz beseitigte die vorher noch vorhandene Konkurrenzfähigkeit des Elektrofahrzeugs gänzlich. Dieses Gesetz bestimmt eine Versteuerung des Fahrzeugs nach dem Gesamtgewicht, also Fahrzeug- plus Batteriegewicht. Vom Umweltsichtspunkt muß dieses Gesetz heute als anachronistisch angesehen werden.

Durch Weiterentwicklung von Batterie und Motor - insbesondere Motorsteuerung (Impulssteuerung) - sind mit Elektroautos heute Geschwindigkeiten von weit mehr als 50 km/h und Beschleunigungen von $1,5 \text{ m/sec}^2$ (= 18,5 sec von 0 - 100 km/h) erreichbar,

So stellte General Motors einen Elektro-Personenwagen - Elektrovair II - mit 500 V Asynchronmotor 115 PS bei 13000 U/min vor. Das Fahrzeug hat eine Spitzengeschwindigkeit von 130 km/h und beschleunigt in 16 sec von 0 bis 95 km/h. Alle Vergleichsdaten zum Corvair mit Benzinmotor ersehen sie aus Tabelle 10 (aus 22)

Fahrzeugtyp	Corvair mit Benzinmotor	Corvair (Electrovair) mit Elektromotor
Gesamtgewicht	1180 kg	1540 kg
Gewicht des gesamten Antriebes	305 kg	560 kg
Beschleunigung von 0 bis 95 km/h	16 sec	16 sec
Maximale Geschwindigkeit	140 km/h	130 km/h
Fahrstrecke mit einer Tank- füllung bzw. Ladung	400 - 480 km	65 - 130 km

Tab. 10: Vergleichsdaten CORVAIR mit Benzin und Elektromotor

Als Stromspeicher dient eine Ag-Zn-Batterie mit einer Speicherkapazität von etwa 100 Wh/kg (Bleiakku 30 W h/kg). Neben dem höheren Gewicht, dem fehlenden Kofferraum (Platz für Batterien) bleibt der Hauptnachteil dieses Fahrzeugs die mangelnde Reichweite von 65 - 130 km.

In Deutschland arbeiten MAN, Bosch, RWE und Varta an einem Akkumulatorenbusprojekt. In dem 90-Personen-Omnibus wird ein Elektromotor von 108 KW eingebaut. Die maximale Geschwindigkeit soll 65 - 70 km/h, die maximale Beschleunigung $1,2 \text{ m/sec}^2$ betragen. Der Fahrbereich mit einer 180-zelligen Bleibatterie mit 280 Ah bei 5-stündiger Entladezeit liegt bei ca. 50 km.

Aufsehen erregte auch ein Elektro-Transporter der Firma Messerschmitt-Bölkow-Blohm GmbH (MBB), der in Zusammenarbeit mit den Firmen Bayer, Bosch und Varta auf Initiative und mit Förderung der RWE entwickelt wurde. Das Fahrzeug hat ein zulässiges Gesamtgewicht von 3100 kg, 870 kg Batteriegewicht und 1000 kg Nutzlast. Die Batteriespannung beträgt 144 V, die Kapazität 180 A h. Die max. Motorleistung ist 44 KW, damit kann eine Höchstgeschwindigkeit von 80 km/h und eine Beschleunigung von 0 - 50 km/h in 6,8 sec erreicht

werden. Die Reichweite liegt zwischen 60 bis 105 km. Das Fahrzeug wurde in selbsttragender Vollkunststoffbauweise ausgeführt, was erhebliche Vorteile ergibt bezüglich Korrosionssicherheit, raumsparender Integration elektrischer und fahrtechnischer Komponenten innerhalb der Bodengruppe, sowie Verlegung stromführender Verbindungen ohne Isolationsprobleme. Die Konzeption eines extremen Batteriewechselsystems und die Einrichtung von Wechselstationen für dieses Fahrzeug hat RWE übernommen.

Einen großen Vorteil, den fast alle Elektromobilkonzepte besonders im Stadtverkehr haben, stellt die Nutzstrombremsung mit Energierücklieferung an die Batterie dar. Nachdem die elektronische Impulssteuerung einen Einsatz von Elektromobilen bei verschiedenen Verkehrsverhältnissen möglich macht, bleibt als Nachteil nur noch die mangelnde Reichweite bzw. die mangelnde Speicherfähigkeit bisher eingesetzter Akkumulatoren. Der Bleiakкумуляtor mit 30 Wh/kg Energiedichte verspricht keine weitere Steigerungsmöglichkeit (23). Die bereits erwähnten Silberbatterien erreichen 100 Wh/kg, sind aber für Antriebsbatterien viel zu teuer.

6.4.2 Entwicklungsarbeiten an geeigneten Stromspeichern

Ausgehend von der Forderung, daß ein Elektrofahrzeug neben ausreichender Beschleunigungsleistung eine Reichweite von etwa 300 km haben müsse, ergeben sich für die spezifische Spitzenleistung mindestens 200 W/kg und für die Energiedichte mindestens 200 Wh/kg. Diese Werte können nur bei Kombination von Elementen hoher Elektronegativitätsdifferenz als Elektrodenmaterialien erreicht werden. Elemente mit der geringsten Elektronegativität sind die der Gruppen I A und II A des Periodensystems d.h. die Alkali- und Erdkalimetalle. Ihre geringe Elektronegativität d.h. die Eigenschaft, Elektronen abzugeben, macht diese Elemente zu geeigneten Anodenmaterialien. Elemente mit der größten Elektronenaffinität (hohe Elektronegativität) sind ideale Kathodenmaterialien, die sind die Elemente der Gruppen VI A und VII A d.h. in der Sauerstoff- und Hologengruppe. Große Elektronegativitätsdifferenz der Elektrodenmaterialien ergibt hohe Zellspannung (2-4 Volt) und damit hohe spezifische Leistung. Um hohe spezifische Energie zu erreichen, müssen gleichzeitig Elemente mit niedrigem spezifischem Gewicht gewählt werden, d.h. Elemente der Perioden 2 und 3. Es ergeben sich dann Kombinationen Li/S, Li/Cl₂, Li/Se und Na/S. Abb. 9 gibt einen Überblick über die Leistungsfähigkeit entsprechender Elektrodenkombinationen. Alkali-Fluor-Zellen wurden nicht berücksichtigt, da ihr Betrieb bisher noch zu große Probleme aufwirft.

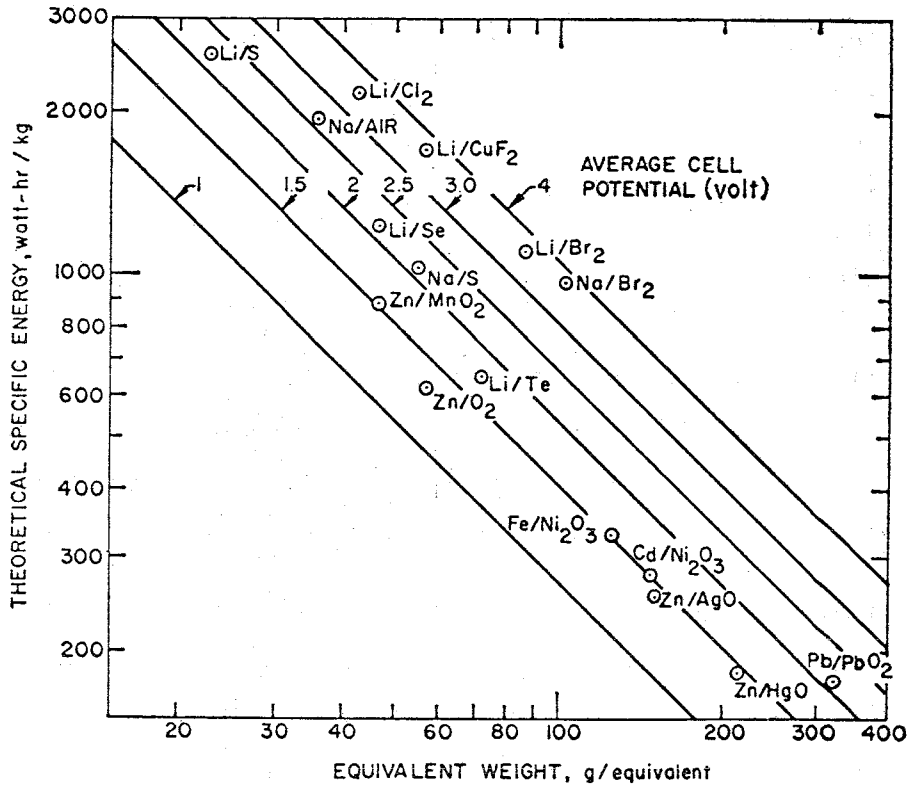


Abb. 9 Einfluß der Elektronegativitätsdifferenz (ausgedrückt durch die Zellspannung) und des spezifischen Gewichts auf die maximal theoretische spezifische Energie der verschiedenen Elektrodenkombinationen aus (26)

Um maximale spezifische Leistung zu erreichen, müssen weiterhin die elektronischen und elektrolytischen Widerstände der Zelle möglichst klein gehalten werden. Dies kann durch geschmolzene Salzelektrolyten erreicht werden, die einen viel geringeren Widerstand haben als Elektrolyte in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln (26). Geschmolzene Salzelektrolyte können allerdings erst oberhalb des Schmelzpunktes (zwischen 100°C und 650°C) betrieben werden. Diese hohen Temperaturen bringen den Vorteil größerer Austausch-Stromdichten mit sich und erlauben die Verwendung von Flüssigmetallelektroden. Viele Flüssigmetallelektroden haben Austauschstromdichten von mehreren Ampere/cm^2 , ein sehr hoher Wert im Vergleich zu 10^{-3} A/cm^2 für Wasserstoff- und 10^{-9} A/cm^2 für Sauerstoffelektroden. In Abb. 10 aus (26) sind die spezifische Leistung - spezifische Energie-Kurven der verschiedenen Zellenkonstruktionen zusammengestellt.

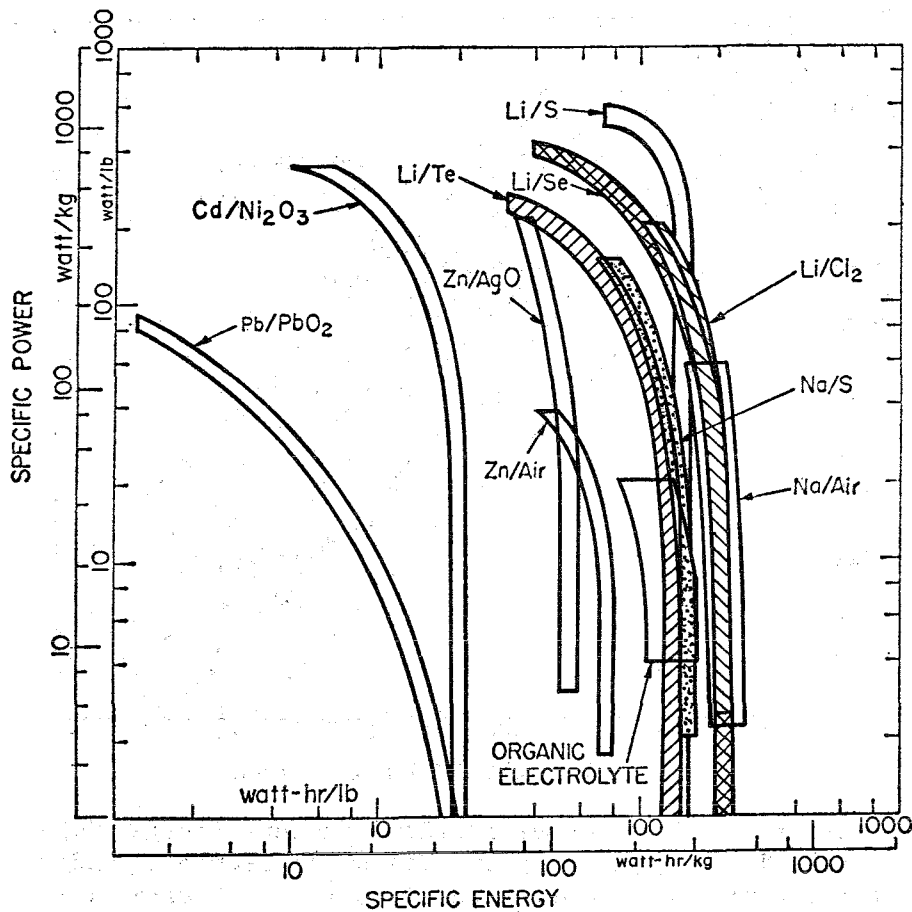


Abb. 10 Berechnete Zusammenhänge zwischen spezifischer Leistung und spezifischer Energie für verschiedene Stromspeicherkonzepte

Besonders zu betonen sind Entwicklungen für Hochenergiebatterien am Argonne-Nationallaboratorium in den USA (23). Es werden Li/S-, Li/P₄S₁₀- und Li/P₄S₃-Zellen bei Betriebstemperaturen von 325 - 400° C untersucht. Bei flüssigen Elektrolyten (geschmolzene Li-Halogensalze) wurden in Li/S-Zellen Kapazitätsdichten von 0,1 - 0,2 Ah/cm² bei Stromdichten von 0,5 A/cm² erreicht. Die technische Ausführung der Zelle wird von zwei Hauptfaktoren bestimmt, (1) niedrige Diffusionsrate der Reaktionsprodukte in der Schwefel-Elektrolytkontaktfläche und (2) die niedrige elektrische Leitfähigkeit von Schwefel. Durch eine Kathodenausführung besonders großer Oberfläche konnten daher sogar 0,5 Ah/cm² bei 0,5 A/cm² erreicht werden. Große Probleme bestehen noch in der mangelnden Korrosionsbeständigkeit

bisher bekannter Isolator- und Stromleitermaterialien. Bei den Leitermaterialien erreichten Molybdän, Chrom und Niob-Korrosionsraten, die eine Verwendung in Zellen mit einer Lebensdauer von mehr als 1000 Stunden möglich machen. Das Spannungs-Stromdichte-Diagramm (Abb. 11) zeigt das große Leistungspotential der Li/S-Zelle gegenüber anderen Batterie-konzepten.

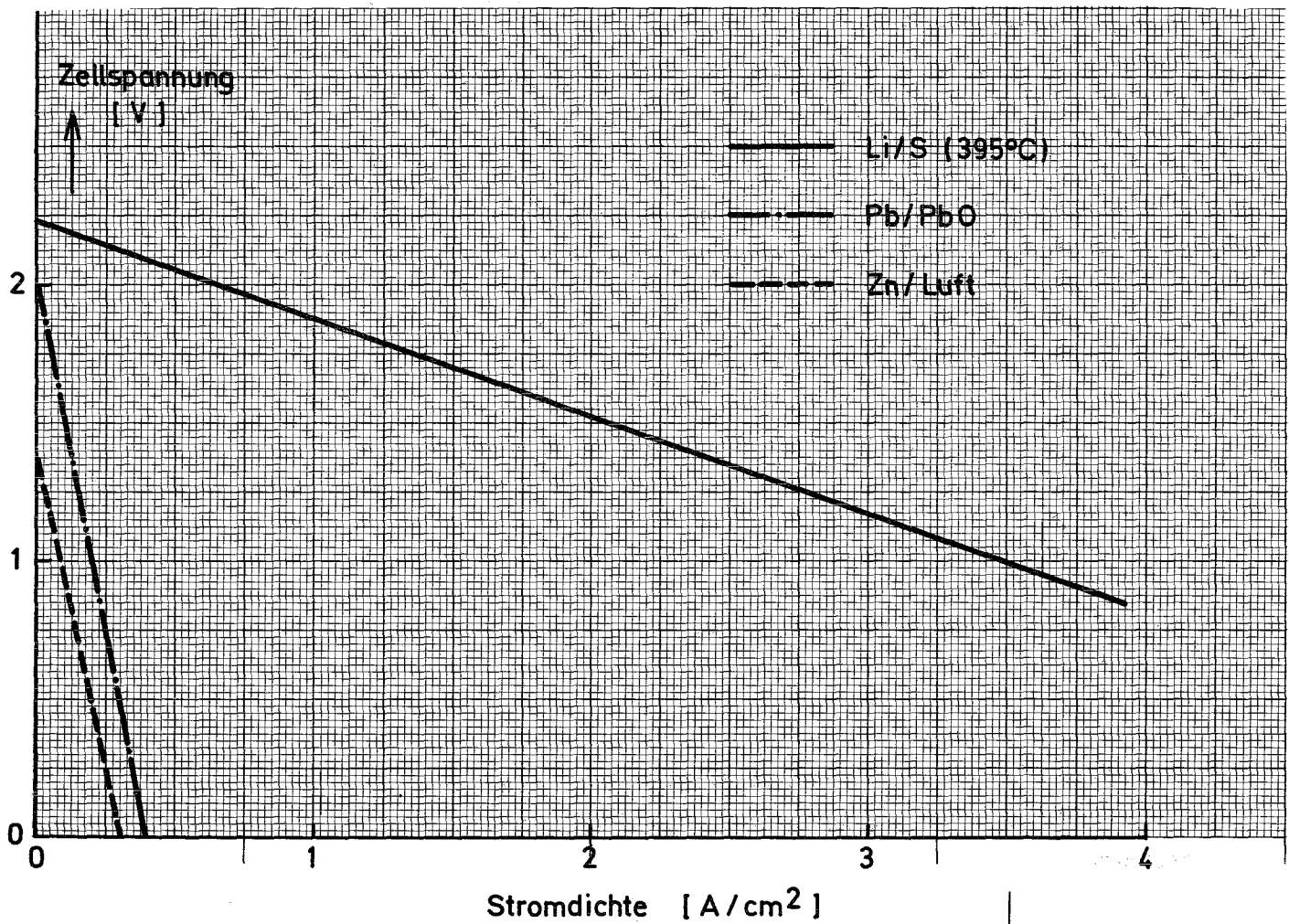
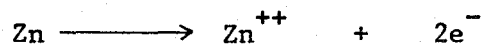


Abb. 11 Spannungs-Stromdichte-Diagramm für verschiedene Zellenkonzepte

Die für ein leistungsfähiges Kraftfahrzeug notwendige Energiedichte von 200 Wh/kg läßt sich in etwa auch mit Zink/Luft-Zellen erreichen. Dieser Zellentyp wird jedoch kaum die für den flüssigen Verkehrsablauf notwendige spezifische Leistung (z.B. bei Beschleunigung) erbringen. Da sich die Zink/Luft-Zelle jedoch in einem fortgeschritteneren Entwicklungsstadium befindet (24), wäre, solange noch kein einsatzfähiges Batterie-konzept existiert, das hohe Energiedichte mit hoher spezifischer Leistung vereint, die Kombination einer Hochenergiebatterie (große Kapazität - geringer Strom) mit einer Hochleistungsbatterie (kleine Kapazität - großer Strom) sinnvoll. Die Hochenergiebatterie (evtl. bereits Zn/Luft-Akku) deckt die Grundlast, die Hochleistungsbatterie (Blei-Akku) die Belastungsspitzen bei Beschleunigungen.

Bosch betreibt im Augenblick intensive Entwicklungsarbeit an Zink-Luft-Batterien (24), bei denen die Minusplatte aus porösem Zink mit einer positiven Luftelektrode kombiniert wurde. An der negativen Elektrode wird dabei metallisches Zink oxidiert



während an der positiven Elektrode Sauerstoff reduziert wird:



Die theoretische Energiedichte einer solchen Batterie liegt bei 1000 Wh/kg, praktisch kann man immerhin 120 Wh/kg erreichen.

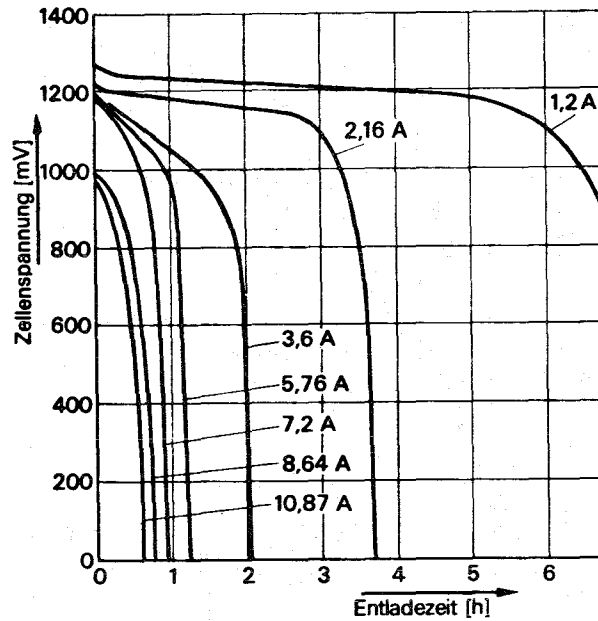


Abb. 12 Zeitlicher Verlauf der Zellenspannung einer Zink-Luft-Zelle für verschiedene Entladeströme aus (24)

Obiges Bild zeigt den zeitlichen Verlauf der Zellenspannung einer Zink-Luft-Zelle für verschiedene Entladeströme. Mit steigendem Entladestrom nimmt die Kapazität ab.

Der erreichte Entwicklungsstand der Zink-Luft-Batterien kann aus den Leistungskennlinien entnommen werden. Diese Leistungskurven $N(I)$ sind kennzeichnend für das Belastungsverhalten einer Zelle. Vergleicht man die Leistung bei Dauerstrom ($i \approx 20 \text{ mA/cm}^2$) mit der im Kurvenmaximum, so erhält man den Leistungsumfang, der die Überlastbarkeit angibt. Das erreichte Verhältnis Dauerleistung: Spitzenleistung $\approx 1 : 5$ konnte durch Reduzierung des inneren Widerstandes der Zellen erzielt werden (Abb. 13).

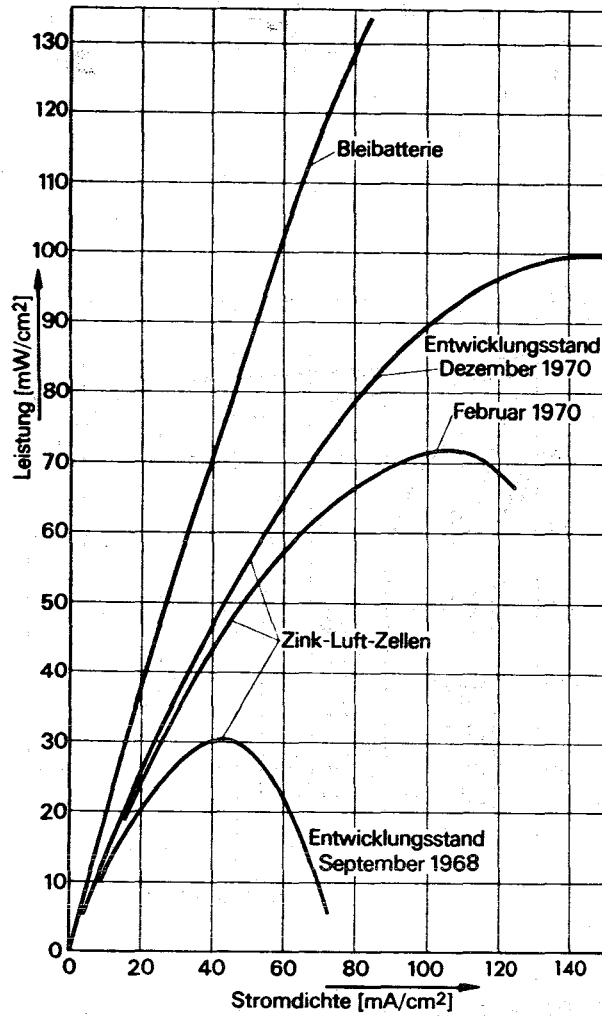
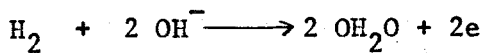
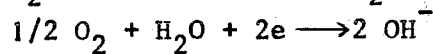


Abb. 13 Entwicklung der Zink/Luft-Zellen in den letzten Jahren an Hand der Leistungskennlinien aus (24)

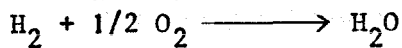
Einen weiteren positiven Aspekt für das Elektromobil stellt die intensive Entwicklungsarbeit an der Brennstoffzelle dar (24). Die Brennstoffzelle ist kein Energiespeicher im Sinne der bisher besprochenen Batterien, sondern sie erzeugt elektrische Energie aus einer chemischen Oxidationsreaktion. Als Brennstoffe kommen Wasserstoff, Kohlenstoff, Methan, Propan, Methanol oder Formaldehyd in Frage. Mit Wasserstoff ergibt sich folgende Reaktion



anodische Reaktion



kathodische Reaktion



Gesamtreaktion

Die dabei gewonnene freie Enthalpie G kann in der Brennstoffzelle, im Gegensatz zur Energieumwandlung in Wärmekraftmaschinen, prinzipiell vollständig in elektrische Energie umgewandelt werden.

Reaktionsgleichung	ΔG [kcal/Mol]	E_0 [V]	η_{th} [%]
$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2 O \text{ fl}$	- 56,69	1,23	83
$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2 H_2O \text{ fl}$	- 143,9	1,56	99
$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \text{ fl}$	- 124,7	1,35	93
$CH_3OH + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ $+ 2 H_2O \text{ fl}$	- 166,8	1,21	97
$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O \text{ fl}$	- 195,5	1,06	92
$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2$ $+ 4 H_2O \text{ fl}$	- 503,2	1,085	94

Tab. 11 Freie Enthalpie G , theoretische Zellenspannung E_0 und thermodynamischer Wirkungsgrad η_{th} für einige Zellenreaktionen. Aus (24)

Tabelle 11 stellt einige Reaktionen mit den dazugehörigen Werten für die freie Enthalpie ΔG und die sich ergebende Zellenspannung E_0 zusammen. Die angegebenen thermodynamischen Wirkungsgrade werden in der Praxis allerdings nie erreicht, da die Elektrodenreaktionen bei Stromfluß nicht mehr bei den theoretisch berechneten Potentialen ablaufen. Insbesondere stellen sich bei Stromfluß Polarisierungen ein, die die Brennstoffzellenreaktion hemmen.

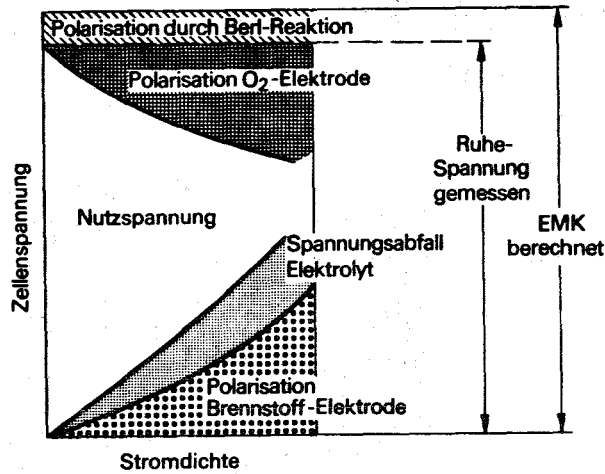


Abb. 14 Schema des Strom-Spannung-Diagrammes einer Brennstoffzelle. Die theoretisch mögliche maximale Spannung (EMK) kommt in der Brennstoffzelle nicht zustande, weil sowohl an der Brennstoff- als auch an der Sauerstoffelektrode die Reaktionen gehemmt sind. Die Nutzspannung der Zelle wird hierdurch verkleinert, und zwar um so mehr, je stärker die Zelle belastet wird; auch der ohmsche Widerstand des Elektrolyten setzt diese Spannung herab. Aus (24)

Die Polarisierungen lassen sich durch die Wahl eines Elektrolyten mit sehr guter Leitfähigkeit und einer Beschleunigung der Elektrodenreaktion (entweder durch höhere Arbeitstemperaturen oder durch sehr aktive Katalysatoren) vermeiden. Die Forschung konzentriert sich bisher auf wirkungsvolle Katalysatoren.

Reaktant	Ah/kg ¹⁾	kg/kWh ^{1,2)}	DM/kWh ^{1,2)}	Katalysator
H ₂ (250 atü)	26 800	0,03	0,63	} KOH: Ni, Co (stabilisiert) } H ₂ SO ₄ : WC
H ₂ flüssig	26 800	0,03	5,10	
N ₂ H ₄ · H ₂ O (80%ig)	1 715	0,37	2,13	} KOH: Ni, Co (stabilisiert)
N ₂ H ₄ · H ₂ O (24%ig)	515	1,24	1,89	
CH ₂ O (37%ig)	1 330	0,56	0,81	} H ₂ SO ₄ : WC; etwa 10 bis 50 mg/cm ² Platinmetall-Legierung
(CH ₂ O) _n	3 580	0,21	0,93	
CH ₃ OH	5 030	0,16	0,05	KOH: etwa 10 bis 50 mg/cm ² Platinmetall-Legierung
CH ₄ (Erdgas)	13 400	0,07	<0,01	} H ₂ SO ₄ : etwa 100 bis 200 mg/cm ² Platinmetall-Legierung
C ₃ H ₈	12 200	0,08	~ 0,01	
O ₂ (250 atü) ³⁾	3 360	0,24	0,19	} KOH: Ag } H ₂ SO ₄ : polymeres Fe-Phthalocyanin
O ₂ flüssig ³⁾	3 360	0,24	0,53	

1) Ohne Behälter oder Druckflasche
 2) Für 100%igen Wirkungsgrad bei theoretischer Zellenspannung
 3) Werte sind bezogen auf die Verbrennungsreaktion von H₂

Tab. 12 Kenngrößen für einige Brennstoffe und Sauerstoff sowie Katalysatoren für deren Umsatz. Aus (24)

Die Zusammenstellung der Reaktanten mit den zugehörigen Katalysatoren zeigt, daß nur Wasserstoff, Hydrazin und Formaldehyd an relativ billigen Katalysatoren umgesetzt werden können. Die kostenmäßig sehr günstig liegenden fossilen Brennstoffe wie Methan und Propan erfordern zu ihrer Umsetzung in Niedertemperaturzellen allerdings sehr teure Katalysatoren. Günstig erscheint der Betrieb von Brennstoffzellen mit Methanol. Es ergibt sich ein niedriger Energiepreis und ein einfacher Aufbau, da Methanol in wässrigen Elektrolyten löslich ist, brauchen die Elektroden nur in den Elektrolyten einzutauchen. Nachteile sind allerdings der sehr teure Katalysator und der Kalilauge-Verbrauch während der Reaktion durch Karbonatbildung. In der Praxis ergaben sich für eine Zelle, die bei maximaler Belastung von 100 W einen Wirkungsgrad von etwa 50 % hat, folgende Kosten pro kWh:

Methanol	0,24 DM
Sauerstoff	0,60 DM
Kalilauge	<u>1,20 DM</u>
	2,04 DM

Weiterentwicklung zu größerer Wirtschaftlichkeit ergeben sich als zwingendes Gebot. Versuche, den Sauerstoff nicht aus Druckflaschen, sondern auch der Luft zu entnehmen, sind bereits im Gange. Weiterhin beschäftigt man sich mit der Entwicklung edelmetallfreier Katalysatoren, die den Umsatz der Brennstoffe in saurerer Lösung möglich machen. Damit würde ein ständiger Verbrauch der Elektrolytflüssigkeit unterbleiben.

Nach (24) erscheinen Hoch- und Höchsttemperaturbrennstoffzellen (1000° C) für Transportprobleme problematisch. Dieser Einschätzung dürfte aber mehr die mangelnde Entwicklungskapazität der Industrie zugrunde liegen, als eine grundlegende Problematik. In diesen Hochtemperaturzellen ist die Umsetzung von flüssigem Motorentreibstoff, von Flüssiggases sowie von Industrie- und Erdgas möglich (27). Als Elektrolyt werden geschmolzene Salze oder feste, keramische Ionenleiter verwendet. Der Verwirklichung dieser Konzepte stehen aber noch viele ungeklärte Fragen im Wege, z.B. Korrosionsprobleme.

6.4.3 Folgerungen für weitere Entwicklungsarbeiten

Die kurze Skizzierung der Entwicklungsarbeiten an Stromspeichern zeigt, daß bei der Entwicklung von Hochenergiebatterien wie auch von Brennstoffzellen Probleme auftreten, die in den Bereich der Grundlagenforschung fallen. Eine Hauptursache für den mangelnden Erfolg der bisherigen Entwicklungen dürfte in den offengelassenen Grundlagenfragen liegen. Bei den Grundlagenfragen handelt es sich im wesentlichen um zwei Gruppen: 1. katalytische Reaktionen und 2. Werkstoffprobleme. Bei 1. handelt es sich um eine exaktere Klärung der an der Oberfläche von Katalysatoren sich vollziehenden physikalischen Prozesse. Die Katalysatorforschung muß aus dem Stadium des "Probierens" zur Aussage über exakte Vorgänge weiterentwickelt werden. Bei 2. geht es hauptsächlich um die Beherrschung von Technologien bisher nicht verwandter Materialien, z.B. flüssiges Lithium, flüssiges Natrium, geschmolzene Salze, bei sehr hohen Temperaturen. Die dabei auftretenden Korrosionsprobleme der Kontaktmaterialien können nur durch eine genaue Klärung der Festkörpereigenschaften gemeistert werden. Diese Grundlagenprobleme dürften am effektivsten im Rahmen eines Projektes mit den entsprechenden Leistungs- und Koordinierungskapazitäten zu lösen sein. Es muß auch darauf hingewiesen werden, daß einige Vorarbeiten z.B. Na-Technologie bereits innerhalb Kernforschungsprojektarbeit geleistet wurde. Dies mag auch der Grund für die Studien an Hochenergiebatterien am Argonne-Nationallaboratorium sein.

6.5 Dampfantrieb

Nach dem günstigen Abschneiden bezüglich Abgasunschädlichkeit bei dem California-Test 1965 ist auch der Dampfantrieb im Gespräch. Die Tabelle zeigt seine Emissionen im Vergleich zu Otto- und Dieselmotor:

	CH (g/km)	CO (g/km)	NO (g/km)
Dampfantrieb	0,39	1,75	0,63
Ottomotor	6,88	50,0	2,5
Dieselmotor	2,2	3,1	2,5

Weitere Vorteile des Dampfantriebs sind hohes Anfahrtdrehmoment, womit Kupplung und Schaltgetriebe überflüssig wird, hohe Lebensdauer, geringe Wartungsansprüche sowie Geräuscharmheit.

Solange allerdings kein anderer Wärmeübertrager als Wasserdampf gefunden wird, dürften die Nachteile der langen Anheizzeit sowie der Gefriergefahr im Winter (Frostschutz ist nicht verwendbar) einer Konkurrenzfähigkeit im Wege stehen. Die Firma Kinetics unternahm Versuche mit dem Wärmeübertrager Freon, einer Fluorverbindung, die auch als Kühlmittel in Kühlschränken verwendet wird. Freon befindet sich dabei in einem geschlossenen Kreislauf und wird immer wieder zurückgewonnen. Die Anheizzeit beträgt nur 15 sec.

6.6 Stirling-Motor

Noch günstigere Werte als der Dampfmotor erreichte der Stirlingmotor beim California-Test. Seine Emissionen lagen bei 0,063 g CH/km und 0,63 g CO/km. Weiterhin ist der Stirling-Motor sehr geräuscharm, hat einen dem Dieselmotor vergleichbaren Wirkungsgrad und einen konstanten Drehmomentverlauf über den ganzen mittleren Drehzahlbereich. Stirlingmaschinen sind allerdings relativ voluminös, schwer und teuer.

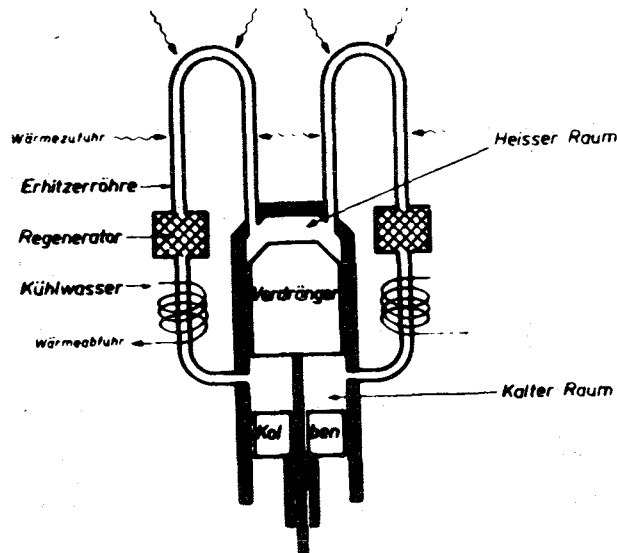


Abb. 15 Prinzip Heißluftmotor. Aus (22)

Wie die Prinzipskizze zeigt, befinden sich Wasserstoff oder Helium in einem geschlossenen Kreislauf und werden durch Oberflächenwärmetauscher abwechselnd erhitzt und abgekühlt. Im einzelnen geschieht dabei folgendes: In der Ausgangsstellung befinden sich die Verdränger in seiner höchsten und der Kolben in seiner tiefsten Lage. Der sich nach oben bewegende Kolben komprimiert dann das im kalten Raum befindliche Gas. Hat der Kolben seine höchste Stellung erreicht, so drückt der Verdränger das Gas durch den Kühler, Regenerator und Erhitzer in den heißen Raum des Zylinders. Das dabei expandierende Gas bringt Verdränger und Kolben in die tiefste Stellung. Während der nächsten Arbeitsperiode verbleibt der Kolben in seiner tiefsten Stellung, der Verdränger geht in die oberste Stellung zurück und drückt das im heißen Raum des Zylinders befindliche Gas durch Erhitzer, Regenerator und Kühler in den kalten Raum. Damit ist ein Kreislauf beschrieben. Die im Zylinder auftretenden maximalen Drücke betragen etwa 140 at. Der Regenerator, bestehend aus einer porösen Wärmespeichermasse, soll die Wärmeverluste möglichst klein halten.

In Verbindung mit einem elektrisch geheizten Wärmespeicher könnte der Stirlingmotor vollkommen abgasfrei betrieben werden. Als Wärmespeichermaterial kommt gesintertes Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Lithiumfluorid (LiF) in Frage.

6.7 Hybridbetrieb

Einen Kompromiß zwischen unbefriedigendem Fahrbereich des Elektromobils und mangelnder Abgasreinheit der Verbrennungsmotoren stellt die Kombination beider Antriebsarten im sog. Hybridbetrieb dar. Ein konventioneller Verbrennungsmotor (Otto- oder Dieselmotor), ein Wankelmotor oder ein Stirlingmotor treibt dabei einen Generator an, der ein Batteriesystem auflädt. Dieses Batteriesystem versorgt dann einen Elektromotor. Da der Verbrennungsmotor in dieser Betriebsart unter konstanter Last bei gleichbleibender Drehzahl läuft, kann er im Bereich des optimalen Wirkungsgrades und günstigster Verbrennung betrieben werden und damit auch im Bereich geringen Schadstoffanteils der Abgase. Das Hybridsystem kann dann im Stadtverkehr rein elektrisch gefahren werden und erst außerhalb des Stadtzentrums wird der Verbrennungsmotor zugeschaltet.

General Motors entwickelte ein Hybridsystem auf Opel-Kadett-Basis mit 8 PS-Stirling-Motor, Gleichstromgenerator und 5 kWh-Bleibatterie. Das Fahrzeug ist 500 kg schwerer als der Benzinwagen. Für eine Dauergeschwindigkeit von 50 km/h reicht die Stirlingmaschine allein aus, bei höherer Geschwindigkeit wird die Batterie mitentladen. Die Höchstgeschwindigkeit beträgt 90 km/h. Beschleunigung von 0 - 80 km/h in 10 sec. Verbrauch auf 100 km 6 - 8 l Dieselöl.

Die Firma Daimler-Benz AG entwickelte gemeinsam mit der Bosch GmbH und der Varta AG einen Stadtomnibus mit Hybridantrieb für 66 Personen. Ein Vorteil des elektrischen Antriebs, die bereits geschilderte Nutzbremmung, gilt auch für den Hybridantrieb.

Der große Vorteil des Hybridsystems besteht darin, daß es keine so großen infrastrukturellen Maßnahmen notwendig macht wie die allgemeine Einführung des Elektromobils (Batteriewechselstationen, Aufladestationen usw.). Ein häufiger Einwand gegen den Hybridantrieb sind die sehr hohen Anlagekosten. Diese hohen Kosten müßten sich durch Entwicklung eines Hybridkomponentensystems weitgehend vermeiden lassen. Unter Hybridkomponentensystem ist hierbei ein in Baukastenbauweise ausgeführtes Fahrzeug zu verstehen, dessen 1. Komponente im rein elektrischen Fahrzeugantrieb besteht, das aber durch Zu- und Abbau einer 2. Komponente, einem kompakten Aufladeantrieb (Aggregat bestehend aus Wankel-

motor plus Generator), verändert werden kann. Ein solches Fahrzeug ist eine echte Alternative für die große Zahl meist nur im Stadt- und Wohnung-Arbeitsplatzverkehr (60 km pro Tag) betriebenen Fahrzeuge, die aber doch einige Male im Jahr Langstrecken (600 km/pro Tag) zurücklegen. Für den Nahverkehr ist Komponente 1 voll ausreichend, für Langstrecken kann Komponente 2 im Leasingverfahren gemietet werden.

An diesem Fahrzeugkonzept müssten mehrere Firmen zusammen arbeiten. Verschiedene Firmen müssten verschiedene Komponenten beitragen, ein Verfahren das in der Flugzeugindustrie bereits gut funktioniert. Verschiedene Firmen könnten auch die gleiche Komponente in verschiedener Leistungsausführung auf den Markt bringen, nur müssten die Komponenten kompatibel sein.

7. Beurteilung der verschiedenen Antriebssysteme für Kfz bezüglich Transportleistung, Wirtschaftlichkeit und Umweltfreundlichkeit und Versuch einer Präferenzordnung

Es muß betont werden, daß jeder Aussage über Probleme des Verkehrs eigentlich eine Analyse des Gesamtverkehrsproblems zugrunde liegen sollte. So müßten Fragestellungen inwieweit Individualverkehr in Zukunft noch sinnvoll ist und ob er nicht durch Massenverkehrsmittel weitgehend ersetzt werden sollte oder Fragen, ob nicht durch optimale Raumplanung das Verkehrsproblem Wohnung-Arbeitsplatz weitgehend reduziert werden könnte, immer berücksichtigt werden. Diese sozioökonomischen Gesichtspunkte bleiben hier unberücksichtigt und die folgende Beurteilung gilt nur bei Annahme der Hypothese, daß der Individualverkehr in bisherigem oder gesteigertem Umfang die Transportprobleme eines großen Teils der Bevölkerung löst.

Die Beurteilung soll dabei formal an Hand eines Matrixschemas vor sich gehen, was die Übersichtlichkeit erhöht. Es soll nun eine Aussage bezüglich verschiedener Kriterien über Vorzüge (+) oder Nachteile (-) der verschiedenen Antriebsarten bezogen auf den Ottomotor (0) versucht werden. Es handelt sich hierbei um keine strenge Wertung, die auch gar nicht möglich wäre, sondern nur um Formalisierung und Veranschaulichung des Beurteilungsprozesses.

Dampfantrieb und Stirlingmotor wurden in dieses Schema nicht mit einbezogen, da zu ihrer Realisierung noch grundsätzliche technische Probleme zu lösen sind. Die anderen Antriebe lassen sich bereits jetzt grundsätzlich realisieren. Beim Elektroantrieb ist dabei die Trennung des Batteriesystems in ein Hochenergiesystem (große Kapazität, wozu heute bereits Zn-Luft-Zellen einsetzbar sind) und ein Hochleistungssystem (Pb-Zellen) vorzusehen. Beim Hybridkomponentenantrieb (Kap. 6.7) wird als 2. Komponente an ein Aggregat mit Wankelmotor gedacht, da sich so große bauliche Kompaktheit erreichen läßt.

Bezüglich der Kriterien ist zu erwähnen, daß mit Anlagekosten der Anschaffungspreis, die Verzinsung des Kapitals und die Abschreibung beschrieben werden. Unter Infrastrukturkosten fallen alle Aufwendungen, die zum Aufbau von Versorgungseinrichtungen, wie Batteriewechselanlagen, Aufladeeinrichtungen usw., notwendig sind.

Tab. 14	Wirtschaftlichkeit			Transportleistung		Umweltfreundlichkeit			
	Anlagekosten	laufende Kosten	Infrastrukturkosten	Kurzstrecke (60 km pro Tag)	Langstrecke (600 km pro Tag)	CO	CH	NO	Lärm
Ottomotor	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Dieselmotor	-	+	o	o	o	+	+	-	-
Wankelmotor	-	o	o	o	o	o	o	+	+
Elektroantrieb	-	+	---	o	---	+++	+++	+++	+++
Hybridantrieb	--	+	o	o	o	+	+	+	+
Hybridkomponentenantrieb	-	+	-	o	o	+	+	+	++

Eine formale Summation der + Zeichen bei Abzug der sich für jede Antriebsart ergebenden -Zeichen ergäbe eine klare Überlegenheit des Elektroantriebs, gefolgt vom Hybridkomponentenantrieb und Hybridantrieb. Dieses Ergebnis zeigt bereits die "relative" Bedeutung eines solchen Werteverfahrens. Aus dem Schema wird aber doch ersichtlich, daß der Hybridkomponentenantrieb zwar nicht bezüglich aller Kriterien der Umweltfreundlichkeit so positiv ist wie der reine Elektroantrieb, daß er aber bezüglich aller Umweltkriterien positive Merkmale auch gegenüber einem reinen Ottomotorantrieb aufweist. Das für den Hybridkomponentenantrieb wichtigste Kriterium, die geringen Infrastrukturmaßnahmen, schlagen in diesem Schema nicht genug durch. Für diesen Antrieb sind nur Leasingzentralen für die 2. Komponenten notwendig. Der Aufbau dieser Zentralen ist aber nicht sehr kapitalintensiv und wird sich ohne Einsatz staatlicher Mittel auf dem freien Markt vollziehen. Der Hybridkomponentenantrieb ist somit eine günstige Übergangslösung bis zur Entwicklung effektiver Stromspeicher, die ein reines Elektromobil für Kurz- und Langstrecke einsetzbar machen.

Es soll noch der Einwand diskutiert werden, daß die Umstellung des Kraftverkehrs auf Elektrofahrzeuge nur eine Verlagerung der Emissionen von den Einzelfahrzeugen auf die Kraftwerke bedeute. Dieses Argument läßt unberücksichtigt, daß, selbst wenn es so wäre, das Abgasproblem im wesentlichen ein Problem der Ballungsräume und speziell der Cities ist und eine Verlagerung der Emissionen bereits ein erster Schritt zur Lösung des Abgasproblems ist. Aber auch die absoluten Emissionsmengen - Stromerzeugung durch Ölkraftwerke angenommen - sind zumindest im Augenblick geringer. Dies rührt davon her, daß die Verbrennung in Kraftwerken kontinuierlich vor sich geht und laufend überwacht und geregelt wird, im Gegensatz zu den explosionsartig verlaufenden Verbrennungen im Verbrennungsmotor. Bei zunehmendem Einsatz von Kernkraftwerken würde die Emissionsbelastung aus dem Elektroverkehr noch geringer. Quantitativ kann dieser Tatbestand recht deutlich durch die in Kap. 5 bereits verwandten Schadensfunktionen ausgedrückt werden. In Tab. 15 sind alle wichtigen zur Errechnung der Schadensfunktionen notwendigen Daten zusammengestellt. Die spezifischen Kraftwerksemissionen (g Schadstoff pro kWh) wurden einer Zusammenstellung verschiedener Autoren in (28) entnommen. Die Steigerung des Verkehrsaufkommen stammt wieder aus der Shell-Studie (14). Für die Berechnung der dem Verkehrsaufkommen äquivalenten elektrischen Energie mußten die verschiedenen Wirkungsgrade der Verkehrssysteme berücksichtigt werden. Verbrennungsmotore haben Wirkungsgrade von etwa 25 %. Moderne Kraftwerke haben einen Wirkungsgrad von etwa 40 %, Batterien von ca. 80 % und Elektromotoren von ca. 75 %. Für das Elektroauto ergibt sich damit ein Wirkungsgrad von etwa 60 % und für das Gesamtsystem Energieerzeugung plus Elektroauto von etwa 24 %. Dabei wurde der Einfluß der Nutzbremmung auf den Wirkungsgrad des Elektromotors nicht berücksichtigt. In erster Näherung sind also Gesamtwirkungsgrad des Elektroautos und des PKW mit Verbrennungsmotor gleich.

Tab. 15

		1970	1975	1980	1985
Energie entsprechend Verkehrsaufkommen (TWh)		66	80	85	86
Emission von Ölkraftwerken entsprechend Verkehrsaufkommen (10^3 t)	SO ₂	492	592	631	633
	Staub	46	56	60	60
	NO _x	159	192	204	205
	Fluor	0.266	0.32	0.34	0.34

Tab. 16 und 17 zeigen die Entwicklung der Schadensfunktionen für die Gesamt-BRD (Jahresmittelwerte) und für Ballungszentren (4-Tage-Mittelwerte bei Inversions- und Normalwetterlage).

Tab. 16: Schadensfunktionen für Ölkraftwerke entsprechend den PKW-Verkehrsaufkommen für Gesamt-BRD (Jahresmittelwerte).

	1970	1975	1980	1985
SO ₂	0.35	0.43	0.45	0.46
Staub	0.05	0.06	0.07	0.07
NO _X	0.05	0.06	0.07	0.07
Fluor	0.01	0.02	0.02	0.02
Gesamt	0.46	0.57	0.61	0.62

Tab. 17: Schadensfunktionen für Ölkraftwerke entsprechend PKW-Verkehrsaufkommen in Ballungsgebieten (4-Tage-Mittelwerte)

	1970		1975		1980		1985	
	N	I	N	I	N	I	N	I
SO ₂	0.49	1.64	0.59	1.97	0.63	2.11	0.63	2.11
Staub	0.06	0.19	0.08	0.23	0.08	0.25	0.08	0.25
NO _X	0.09	0.32	0.10	0.39	0.11	0.41	0.11	0.41
Fluor	0.02	0.05	0.02	0.06	0.02	0.07	0.02	0.07
Gesamt	0.66	2.20	0.79	2.65	0.84	2.84	0.84	2.84

N = Normalwetterlage, I = Inversionswetterlage

In Tab. 18, 19 und 20 wird der Vergleich zwischen den Alternativen PKW-Verkehr mit Verbrennungsmotor und Elektroverkehr durchgeführt. Für die Jahre 1980 und 1985 wurde auch die Kernenergie als Energielieferant für den Elektroverkehr berücksichtigt. X bezeichnet wieder die bisher qualitativ noch nicht erfaßten sekundären Reaktionsprodukte aus Verbrennungsmotorabgasen. Tab. 18 - 20 zeigen, daß die langfristige Lösung des Schadstoffproblems aus PKW's nur durch Umstellung auf Elektrofahrzeuge und Stromerzeugung durch Kernkraftwerke erreicht werden kann. Die bei Kernkraftwerken oft genannte Umweltbelastung durch Abwärme wurde nicht berücksichtigt. Grundsätzlich tritt durch das Verkehrsaufkommen von

PKW's mit Verbrennungsmotoren oder durch das Verkehrsaufkommen des Gesamtsystems Elektroverkehr die gleiche Abwärmemenge auf, da etwa gleicher Wirkungsgrad vorliegt. Da die hohen Anlagekosten von Kernkraftwerken jedoch große Einheiten erzwingen, wird die Abwärme hier zum lokalen Problem.

In Tab. 18 - 20 kommt wiederum - wie bereits in Kap. 5 - nicht zum Ausdruck, daß das Abgasproblem hauptsächlich ein Problem der Cities ist. Hier würde der Elektroverkehr noch erheblich besser abschneiden.

Tab. 18: Schadensfunktionsvergleich alternativer Verkehrskonzepte für Gesamt-BRD.
Werte in Klammern berücksichtigen Wiederaufarbeitungsanlagen für Brennelemente.

	1970	1975	1980	1985
PKW-Verkehr mit Verbrennungsmotor	1.04 + X	1.02 + X	0.60 + X	0.27 + X
Elektroverkehr (Ölkraftwerke)	0.46	0.57	0.61	0.62
Elektroverkehr (Kernkraftwerke)			0.001 (0.003)	0.001 (0.003)

Tab. 19: Schadensfunktionsvergleich alternativer Verkehrskonzepte für Ballungszentren - Normalwetterlage.

	1970	1975	1980	1985
PKW-Verkehr mit Verbrennungsmotor	1.42 + X	1.38 + X	0.80 + X	0.37 + X
Elektroverkehr (Ölkraftwerke)	0.66	0.79	0.84	0.84
Elektroverkehr (Kernkraftwerke)			0.001	0.001

Tab. 20: Schadensfunktionsvergleich alternativer Verkehrskonzepte für Ballungszentren - Inversionswetterlage

	1970	1975	1980	1985
PKW-Verkehr mit Verbrennungsmotor	3.68 + X	3.46 + X	2.03 + X	0.98 + X
Elektroverkehr (Ölkraftwerke)	2.20	2.65	2.84	2.84
Elektroverkehr (Kernkraftwerke)			0.01	0.01

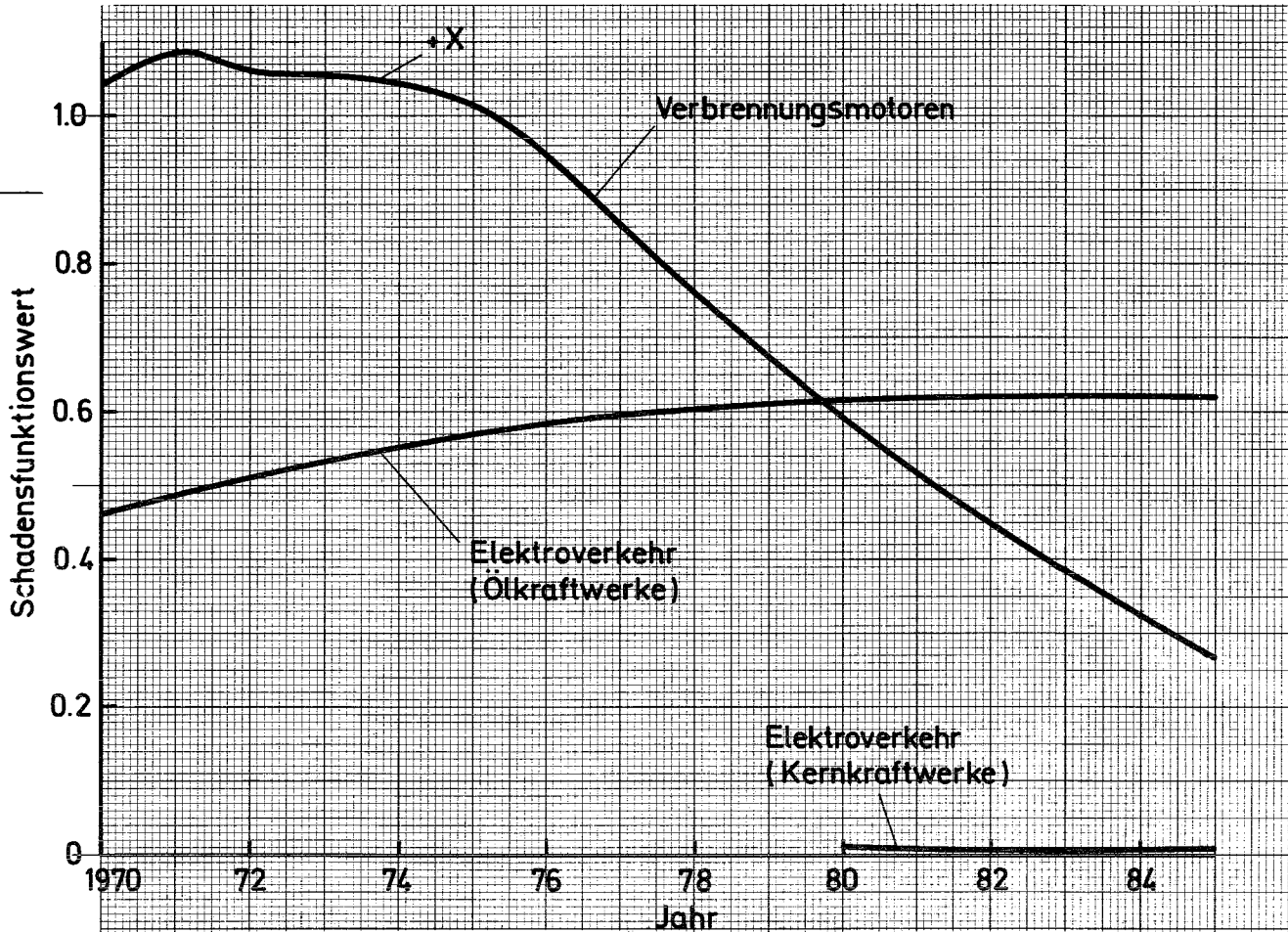


Abb. 16 Schadensfunktionsvergleich alternativer Verkehrskonzepte für die Gesamt-BRD.

Es ergibt sich die Frage, wieviel der für Elektrofahrzeuge notwendigen Energie die bestehenden Kraftwerke übernehmen könnten. Für das Jahr 1970 ergibt sich nach Tab. 15 eine Energie von 66 TWh für das gesamte PKW-Verkehrsaufkommen. Bei einer installierten Leistung von 51 GW (öffentliche Energieversorgung + Industrie) wurden 1970 243 TWh erzeugt. Dies entspricht einer rechnerischen Auslastung von nur 55 %, tatsächlich muß aber ein mittlerer Lastfaktor von etwa 70 % berücksichtigt werden, da kleinere Schwankungen stündlicher Natur sicherlich nicht ausgenutzt werden können. Maximal ausnutzbarer Lastfaktor dürfte wegen anfallenden Reparaturen usw. bei etwa 90 % liegen. Der verbleibende Spielraum von 20 % ergibt eine Energie von etwa 88 TWh, 25 % mehr als die für das PKW-Verkehrsaufkommen im Jahre 1970 benötigte Energie. Ein Kraftwerkbau ist also nicht notwendig.

Bezüglich der laufenden Kosten dürfte sich kein großer Vorteil für das Elektromobil ergeben. Bei einem angenommenen Benzinpreis ohne Steuern von etwa 0.20 DM/l ergibt sich über das Energieäquivalent ein Strompreis von 0.057 DM/kWh. Dieser Strompreis liegt zwar in der Größenordnung heutiger Sondertarife, Verteiler- und Aufladekosten sind jedoch auch noch zu berücksichtigen. Eine echte Kostensenkung dürfte allerdings der geringere Verschleiß des Motors eines Elektromobils mit sich bringen.

8. Schlußfolgerung, Modelle für Experimente und Maßnahmen

Abschließend kann gesagt werden, daß zur Abschätzung der zukünftigen Entwicklung von Emissions- und Immissionsbelastung durch den Kfz-Verkehr eine Betrachtung nur der primären Abgasprodukte (wie in Kap. 5) nicht ausreicht. Es müssen Modelle für photochemische Reaktionen der primären Abgasprodukte entwickelt werden, die für mitteleuropäische Sonneneinstrahlungsverhältnisse qualitative und quantitative Aussagen über sekundäre Schadstoffe ermöglichen. Einzelreaktionen müssen in chemischen Experimenten untersucht werden, um geeignete Eingangsdaten für das mathematische Modell zu erhalten. Chemische Experimente können jedoch nicht die Bestätigung des Modells durch Messungen in der schadstoffbelasteten Atmosphäre ersetzen. Die notwendigen Meßreihen wären am sinnvollsten in dem für die nahe Zukunft geplanten Meßstellennetz für die Überwachung der Schadstoffbelastung durchzuführen. Dieses Meßstellennetz darf sich allerdings nicht nur auf die Messung der primären Schadstoffe beschränken, sondern muß stark oxidierende Schadstoffe (z.B. Ozon) und andere sekundäre Reaktionsprodukte mit einschließen. Es wäre sehr sinnvoll, ein solches Meßstellennetz in einer ersten Phase an einigen wenigen repräsentativen Orten (z.B. Großstadtstraßen, in der Nähe eines Autobahnabschnittes unter Berücksichtigung der Hauptwindrichtung usw.) aufzustellen, um so die Klärung einiger grundlegender Fragen zu beschleunigen und erst dann die Konzeption großer Meßstellennetze fortzuführen. In der ersten Phase des Meßstellenaufbaus sollte der Schwerpunkt also bei der wissenschaftlichen Auswertung der Meßergebnisse und nicht bei der Überwachung liegen.

In einer weiteren Phase sind die Modellrechnungen durch bereits vorhandene meteorologische Ausbreitungsrechnungen zu erweitern. Es wird dann möglich, die spezifische Situation einzelner Ballungszentren zu berücksichtigen. Die Einführung eines typischen Ballungszentrums ist eine grobe Näherung, da wie die Aufstellung der mittleren Windgeschwindigkeiten in deutschen Großstädten aus (29) zeigt, erhebliche meteorologische Unterschiede vorliegen.

Hamburg	etwa	5,8	m/sec.
Berlin	"	4,6	"
Ruhrgebiet	"	4,5	"
Dresden	"	3,6	"
München	"	1,8	"
Stuttgart	"	1,2	"

Eine weitere kennzeichnende Zahl stellt die mittlere Zahl der Inversionstage pro Jahr dar, in München beträgt sie 285, in Hamburg 167. Allerdings haben nur 12 % der Inversionen Inversionshöhen mit einer Untergrenze von 100 m über Grund.

Bei der Entwicklung des völlig abgasfreien Kraftfahrzeugs, speziell der Entwicklung an effektiven Stromspeichern (Kap. 6.4.2), bleibt zu betonen, daß der mangelnde Erfolg bei den Hochenergiebatterie- und Brennstoffzellenkonzeptionen auf mangelnde Klärung der Grundlagenfragen wie Oberflächenphysik und Beherrschung der Technologie neuartiger Materialien bei hohen Temperaturen (z.B. flüssiges Lithium und Natrium) hinweist. Eine Koordinierung entsprechender Grundlagenforschungskapazitäten zum Zwecke der Entwicklung eines abgasfreien Kraftfahrzeugs scheint hier größeren Erfolg zu versprechen.

Literatur:

- 1) Gottberg L. und Goerke W.
Luftverunreinigung, Gesundheit und Kraftfahrzeuge
Zentralblatt für biologische Aerosolforschung 1964/2, S. 91-124
- 2) Dimitriades und Whisman
Carbon Monoxide in Lower Atmosphere Reactions
Env.Sc.Techn. 1971/3, S. 219-222
- 3) Wolf
Carbon Monoxide
Env.Sc.Techn. 1971/3, S. 213-218
- 4) Stephens
Chemistry of Atmospheric Oxidants
JAPCA, Vol.19, No. 3, März 1969
- 5) Altshuller und Bulfalini
Photochemical Aspects of Air Pollution: A Review
Photochem. and Photobiol., 1965, Vol. 4, S. 97-146
- 6) Altshuller und Bulfalini
Photochemical Aspects of Air Pollution: A Review
Env.Sc.Techn., Vol.5, No. 1, Jnuar 1971, S. 39-63
- 7) Haagen-Smit und Wayne
Atmospheric Reactions and Scavenging
Stern - Air Pollution, Band I, S. 149-186
- 8) Pitt James
Photochemical Air Pollution: Singlet Molecular Oxygen as an
Environmental Oxidant
Advances in Environmental Sciences, Band I, S. 289-337
- 9) Jones and Bayes
Energy Transfer from electronically excited NO_2
Chem.Phys.Letters, Vol. 11, Nr. 2, 1971
- 10) Badger, Wright und Whitlock
Absolute intensities of the discrete and continuous absorption
bands of oxygen gas at 1,26 and 1,065 μ and the radiative lifetime
of the $^1\Delta_g$ state of oxygen
J. Chem. Phys. 43, 4345, 1965
- 11) Crutzen P.J., Jones T.N. und Wayne R.P.
Calculation of $\overline{[\text{O}_2(^1\Delta_g)]}$ in the Atmosphere Using new
Laboratory Data
J. Geophys. Res. 76 (1971) 1490
- 12) Hazbun E.A., Cramer J. und Myers A.L.
Kinetic Model of Photochemical Smog Formation
Environmental Letters, Vol.1, Nr.1, 1971, S. 17-27

- 13) Eilers
Bekämpfung der Luftverunreinigung durch die Erdölindustrie
Probleme der Luftverunreinigung durch die Industrie
Eidgen. Komm. für Lufthygiene
- 14) Die Motorisierung am Beginn ihrer zweiten Entwicklungsphase
Aktuelle Wirtschaftsanalysen Dt. Shell AG/5
- 15) The drive to control auto emissions
Env.Sc.Techn., Vol.5, No. 6, 1971
- 16) VDA Handbuch
Tatsachen und Zahlen aus der Kraftverkehrswirtschaft 1969/70
- 17) Jansen, Jordan, Schikarski
An Approach to compare Air Pollution of Fossile and Nuclear
Power Plants
Symposium über Umweltaspekte von Kernkraftwerken, New York,
August 1970
- 18) Caretto L.S. et al.
The Role of Kinetics in Engine Emission of Nitric Oxide
Combustion Sci. and Techn. 1971, Vol.3, S. 53-61
- 19) Blumberg P. und Kummer J.T.
Prediction of NO Formation in Spark-Ignited Engine -
An Analysis of Methods of Control
Comb.Sci. and Techn. 1971, Vol.4, S. 73-95
- 20) Übersichtsbericht in Env.Sc.Techn., Vol. 5, Nr. 6, Juni 1971
- 21) van Basshuysen R. und Homfeck W.
Abgasentgiftung des Ro-80-Kreiskolbenmotors durch thermische
Nachverbrennung
ATZ, Nr. 6/1971
- 22) Pöhler M.
Entwicklungsstand neuer Antriebsarten von Kfz und ihre Emissionen
VDI-Berichte, Nr. 149, 1970, S. 68
- 23) Dietz H., Jahnke H. und Reber H.
Forschungsarbeiten über elektrochemische Energiequellen
Bosch Techn. Berichte 3 - Heft 5 - August 1971
- 24) Agnew
Automotive Air Pollution Research
Proc. Rog. Soc. A 307, 1968, S. 153-181
- 25) Löhner K.
Technische Möglichkeiten zur Verminderung unerwünschter Emissions-
komponenten bei konventionellen Antriebsarten
VDI-Berichte Nr. 149, 1970, S. 57

- 26) Cairns E.J. und Shirnotake H.
High Temperature Batteries
Science, Vol. 164 (1969), Nr. 3886, S. 1347
- 27) Euler K.J.
Brennstoffzellen
Umschau 1970, Heft 18, S. 503
- 28) Jansen P., Jordan, S., Schikarski W.
Vergleichende Modelltheorie der atmosphärischen Schadstoffbelastungen
durch Kraftwerke
Vortrag auf dem 10. Colloque IRCHA sur les Atmosphere polluées,
3.-5. Mai 1972, Paris
- 29) Schwegler H.
Das Problem der Luftverunreinigung
Veröffentl. der Landeshauptstadt München, München 1963
- 30) Wippermann F.
VDI-Forschungsheft 483 (1961) 49
- 31) Geogii H.W., Jost D.
Pure Appl. Geophys. 59 (1964) 217

