



Aufbau und Einsatz eines on-board Messsystems zur Untersuchung der Abgaszusammensetzung von Fahrzeugen betrieben mit konventionellen und alternativen Kraftstoffen

Valentin Polinowski

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 698

ISBN 978-3-95806-897-1

Aufbau und Einsatz eines on-board Messsystems zur Untersuchung der
Abgaszusammensetzung von Fahrzeugen betrieben mit konventionellen und alternativen
Kraftstoffen

Development and Application of an On-Board Measurement System for Investigating the
Exhaust Gas Composition of Vehicles Fueled with Conventional and Alternative Fuels

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule
Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Valentin Polinowski

Berichter: Universitätsprofessor Dr.-Ing. Detlef Stolten
 Universitätsprofessor em. Dr. rer. nat. Dr. h.c. Andreas Wahner

Tag der mündlichen Prüfung: 05.12.2025

„Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.“

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institute of Climate and Energy Systems (ICE)
Troposphäre (ICE-3)

Aufbau und Einsatz eines on-board Messsystems zur Untersuchung der Abgaszusammensetzung von Fahrzeugen betrieben mit konventionellen und alternativen Kraftstoffen

Valentin Polinowski

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 698

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-897-1

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

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Titelbild: KI generiert / Überarbeitung durch Grafische Medien

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2026

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 698

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2025)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-897-1

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit thematisiert die experimentelle Analyse der verbrennungsbedingten Emissionen in der Gasphase von konventionellen sowie alternativen diesel- und benzinartigen Kraftstoffen mittels sekundenau aufgelöster on-road Abgasuntersuchungen unter realen Betriebsbedingungen bei Einsatz eines entwickelten **Portablen Emissions MessSystems** (PEMS). Zunächst werden sowohl die luftchemischen Prozesse als auch die Quellen von Schadstoffen sowie zustandsabhängige Emissionen vorgestellt. Daraufhin wird unter Berücksichtigung der gesetzlichen Vorgaben für das Abgas-Messverfahren ein PEMS entwickelt, um eine vergleichende emissionsbezogene und luftchemische Bewertung im Hinblick auf ihre Auswirkung auf lokale Luftqualität und ihre Fähigkeit zur Photooxidantienbildung durchzuführen. Das entwickelte PEMS stellt eine Erweiterung kommerzieller PEMS-System zur Untersuchung der limitierten Emissionen der Abgasnorm Euro-6 dar und vermisst kontinuierlich CO, CO₂, O₂, NO, NO₂, N₂O, HC in Echtzeit sowie differenzierten Kohlenwasserstoffe. Der Einsatz des Biodiesel FAME UCOME unter warmen Betriebsbedingungen zeigt mit einer Reduzierung für NO_x von 14%, für N₂O von 41% und für CO von 25% die größten Reduktionspotentiale im Vergleich zum konventionellen Dieseldieselkraftstoff. Die benzinartigen Kraftstoffe zeigen unter warmen Betriebsbedingungen eine differenzierte Darstellung hinsichtlich der Reduktionspotentiale. Das Alkylatbenzin 4T erreicht eine Reduzierung für NO_x von 72%, jedoch eine Zunahme der HC-Emissionen um den Faktor 4.7 gegenüber dem konventionellen Super E5 beobachtet. Im Kaltstart erreicht der Biodiesel FAME RME mit 12% unter den dieselartigen Kraftstoffen und das Super E10 mit 47% unter den benzinartigen Kraftstoffen die geringsten NO_x-Emissionsanteile. Ausheizeffekte des Partikel-Katalysators führen zu einem Anstieg der streckenbezogenen HC-Emissionen von bis zu einem Faktor 11. Modelluntersuchungen zur VOC/NO_x-abhängigen Ozonbildung mit dem vom Kraftstoff abhängigen Emissionsausstoß führen im Kaltstart bei Einsatz von alternativen Kraftstoffen zu einer Reduktion der Ozonbildung um 19% bei Benzin-Pkw und um 5% bei Diesel-Pkw. Die Resultate der intrinsischen Ozonbildung und die der VOC/NO_x-abhängigen O₃-Bildung von benzinartigen Kraftstoffen liegen oberhalb der von dieselartigen Kraftstoffen. Dabei beeinflusst das VOC/NO_x-Verhältnis maßgeblich die Fähigkeit zur Ozonbildung. Hinsichtlich des N₂O/CO₂-Verhältnisses würde eine flächendeckende Einführung des Alkylatbenzin 4T zu einer Erhöhung der Klimawirkung durch N₂O um den Faktor 2 führen, verglichen mit dem Super E5. Jedoch entspricht dies einer Änderung der CO₂-Klimawirkung von unter 2%. Unter Zuhilfenahme von vorhandenen Verkehrsverflechtungsprognosen hat die Analyse der zukünftigen Szenarien gezeigt, dass die NO_x-Emissionen der Pkw-Flotte bei Einsatz von alternativen Kraftstoffen bis 2030 um 53% und bis 2050 um 88% reduziert werden können. Damit einhergehend führt der Einsatz alternativer Kraftstoffe wie Biodiesel FAME UCOME bei Diesel-Pkw Euro-5 zur Reduktion der O₃-Bildung aus verkehrsgetragenen Vorläuferemissionen von 1% gegenüber dem Einsatz des konventionellen Diesel B7 im Jahr 2030. Beim Einsatz des Alkylatbenzins 4T wird eine Reduktion von 24% im Jahr 2021, von 22% im Jahr 2030 und von 12% im Jahr 2050 gegenüber konventionellem Super E5 ermittelt.

Abstract

The central theme of this thesis is the experimental analysis of the combustion-related emissions in the gas phase of conventional as well as alternative diesel- and gasoline-type fuels by conducting on-road exhaust gas analysis in real-time under real operating conditions using a developed **P**ortable **E**missions **M**easurement **S**ystem (PEMS). First, both the air-chemical processes as well as the sources of pollutants and condition-based emissions are presented. A PEMS will then be developed, considering the existing exhaust gas measurement methods, in order to carry out a comparative air-chemical assessment with regard to their impact on local air quality and their ability to form photooxidants. The developed PEMS represents an extension of the limited emissions of the European emission standard Euro-6 and continuously measures CO, CO₂, O₂, NO, NO₂, N₂O, HC in real-time as well as discontinuous measures differentiated hydrocarbons offline. The usage of Biodiesel FAME UCOME under warm operating conditions shows the greatest reduction potential compared to conventional diesel fuel with a reduction in NO_x of 14%, in N₂O of 41% and in CO of 25%. The gasoline fuels show a differentiated representation regarding the emission reduction potentials under warm operating conditions. Alkylate-Petrol 4T achieves a 72% reduction in NO_x but an increase in HC emissions by a factor of 4.7. Under cold start conditions Biodiesel FAME RME achieves the comparatively lowest NO_x emission share of 12% among the diesel-type fuels and Super E10 achieves the comparatively lowest NO_x emission share with 47% among the gasoline-type fuels. Heating effects of the catalytic converter lead to an increase in HC emissions by a factor of up to eleven. Model studies on the cumulative ozone formation with fuel-dependent emissions lead to a 19% reduction in ozone formation during cold starts when using alternative fuels for gasoline cars and by 5% for diesel cars. In contrast, the results of the intrinsic ozone formation and the VOC/NO_x dependent ozone formation of gasoline-type fuels are higher than the ozone formation potential of diesel-type fuels. Therefore, the VOC/NO_x ratio significantly influences the ability of the ozone formation potential. A nationwide introduction of Alkylate-Petrol 4T will increase the N₂O climate impact by a factor of two compared to Super E5. However, this corresponds to a change in CO₂ climate impact of less than 2%. By using existing traffic integration forecasts, the analysis of the future scenarios has shown that the NO_x emissions of the passenger car fleet can be reduced by 53% in 2030 and by 88% in 2050 if alternative fuels are used. Assuming a falling traffic volume of vehicles with internal combustion engines, the utilization of alternative drop-in fuels such as Biodiesel FAME UCOME in Euro-5 diesel vehicles will reduce ozone formation from traffic-related emissions by 1% compared to the utilization of conventional diesel fuel in 2030. Likewise, a reduction in ozone formation of 24% in 2021, 22% in 2030 and 12% in 2050 was calculated, when using Alkylate-Petrol 4T compared to the use of conventional Super E5.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
1 Einleitung	1
1.1 Ausgangssituation und Motivation	1
1.2 Ziel und Aufbau der Arbeit.....	3
2 Grundlagen	5
2.1 Luftchemische Prozesse	5
2.2 Quellen von Schadstoffen	10
2.3 Thermodynamische Grundlagen zustandsabhängiger Emissionsbildung	15
2.3.1 Luftschadstoff-Emissionen.....	16
2.3.2 Emissionen unter warmen und kalten Betriebsbedingungen.....	21
2.3.3 Treibhausgas-Emissionen	24
2.4 Vorhandene Abgasmessverfahren	28
2.4.1 Historische Entwicklung der Abgastestverfahren	28
2.4.2 Stand der Emissionsmesstechnik	33
2.5 Zwischenfazit und Forschungslücke.....	38
3 Aufbau des on-board Messsystems und Versuchsplanung	43
3.1 Hardwarebasierte Systementwicklung.....	45
3.1.1 Stromversorgung	47
3.1.2 Gasphasenmessung.....	48
3.1.3 Messung technischer Fahrzeugparameter und Abgasdurchflusses	52
3.2 Softwarebasierte Benutzeroberfläche.....	53
3.2.1 Datenvisualisierung und Datensicherung in Echtzeit.....	55
3.2.2 VOC-Probenahmefunktion.....	57

3.3	Übersicht der Messtechnik des on-board Messsystems	58
3.4	Versuchsablauf der Messungen	62
3.4.1	Ermittlung der Emissionskennfelder aus on-board Messungen	65
3.4.2	Methodik zur Modellierung der kumulierten Ozonbildung	72
3.5	Zusammenfassung Kapitel 3	79
4	Resultate	81
4.1	Primäre Emissionen	81
4.1.1	Emissionen unter warmen Betriebsbedingungen	86
4.1.2	Kaltstartemissionen	97
4.1.3	Ausheizeffekte des Partikel-Katalysators	103
4.2	Ozonbildung verschiedener Emissions-Mixe	108
4.2.1	Zusammensetzung der Kohlenwasserstoff-Mixe	108
4.2.2	Modellierung der troposphärischen Ozonbildung von Verkehrs-Mixen	117
4.3	Zusammenfassung Kapitel 4	132
5	Diskussion	135
5.1	Vergleich der primären Emissionen mit denen aus Literaturuntersuchungen	135
5.1.1	Emissionen unter warmen Betriebsbedingungen	136
5.1.2	Kaltstartzuschläge	146
5.1.3	Klimawirkung	152
5.2	Auswirkungen alternativer Kraftstoffe auf NO _x -Emissionsszenarien in der Zukunft	158
5.3	Direkte Auswirkungen der VOC-Emissionen auf die Konzentrationen in der Innenstadt	166
5.4	Luftchemische Bewertung	169
5.4.1	Intrinsische Ozonbildung	170
5.4.2	VOC/NO _x -abhängige Ozonbildung	172
5.4.3	Einfluss verschiedener Parameter auf die Ozonbildung	174
5.4.4	Vergleich der Ozonbildung diesel- und benzinartiger Kraftstoffe mit denen aktueller Kfz-Flottenuntersuchungen	185

5.4.5 Vergleichende Studien zur zukünftigen Ozonbildung	189
6 Zusammenfassung und Ausblick	197
Literaturverzeichnis.....	201
Abbildungsverzeichnis	219
Tabellenverzeichnis.....	229
Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen	231
Anhang	237
Danksagung	263

1 Einleitung

Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die experimentelle Analyse der verbrennungsbedingten Gasphasen-Emissionen von konventionellen und alternativen Kraftstoffen mittels sekunden aufgelöster on-road Abgasuntersuchungen unter realen Betriebsbedingungen. Die Grundlage der Abgasuntersuchungen bildet das entwickelte Portable Emissions Messsystem (PEMS), welches zur Vermessung von Real Driving Emissions (RDE) unter realen Verkehrsbedingungen eingesetzt wurde. Die anschließende vergleichende Bewertung erfolgt im Hinblick auf ihre Auswirkung auf lokale Luftqualität und ihre Fähigkeit zur Photooxidantienbildung. Dieses einleitende Kapitel charakterisiert in einem ersten Abschnitt die Ausgangssituation sowie die wesentlichen Einflüsse auf die Luftqualität und die Möglichkeiten zur Reduktion der Emissionen. Darauf aufbauend werden die Motivation und die Zielstellung dieser Arbeit erläutert. Das Unterkapitel 1.2 gibt einen Überblick über den gewählten Forschungsansatz und die darauf basierende Struktur der Arbeit.

1.1 Ausgangssituation und Motivation

Eine der größten energietechnischen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts ist die Sicherstellung einer umweltschonenden Energieversorgung. Die Bundesregierung formuliert mit dem Energiekonzept Handlungsmaßnahmen für die zukünftige Energieversorgung und beschreibt den Weg in das Zeitalter der erneuerbaren Energien. Das nationale Energiekonzept von 2010 und das 2020 beschlossene europäische Klimagesetz beinhalten für Deutschland folgende Klimaschutzziele [1–3]:

- Netto-Null Treibhausgasemissionen („Klimaneutralität“) im Jahr 2045.
- Erhöhung des Anteils der erneuerbaren Energiequellen am Bruttoendenergieverbrauch.
- Dekarbonisierung des Transportsektors mittels Kopplung der Mobilität an die erneuerbare Stromerzeugung.

Hinsichtlich der erwähnten Klimapolitik verfolgt die Bundesregierung die Ziele zur Steigerung der Energieeffizienz als auch die Reduzierung der Treibhausgasemissionen in allen Sektoren auf ein netto-Null Emissionsniveau bis zum Jahr 2050 [4]. Insgesamt wurden deutschlandweit im Jahr 2021 Emissionen in Höhe von 762 Mio. Tonnen CO₂ - Äquivalente produziert [5]. Hierbei emittierte der Energiesektor mit 32% den größten Anteil der Treibhausgasemissionen.

Daraufhin folgen der Industriesektor mit 24% und der Verkehr mit 19% [6]. Die Treibhausgas-Emissionen des Verkehrssektors sind bis auf den pandemiebedingten Rückgang im Jahr 2020 seit 1990 nahezu konstant, obwohl die Gesamtmenge der Treibhausgas-Emissionen in Deutschland kontinuierlich abnimmt [7,8].

Neben dem Ziel der Klimapolitik, welches sich auf die Reduzierung der anthropogenen Treibhausgase fokussiert, ist eine weitere Herausforderung im Verkehrssektor die Reduzierung von gesundheitsschädlichen Emissionen in Ballungsräumen. Besonders in Ballungsgebieten wird die Luftqualität durch den Ausstoß verschiedener Luftschadstoffe beeinträchtigt. Stickoxide (NO_x), Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC) tragen zu einer Erhöhung der lokalen Luftbelastung in Großstädten bei und stellen so ein erhöhtes Gesundheitsrisiko für den menschlichen Organismus dar [9]. Der Straßenverkehr hat mit einem Anteil von 95% aller verkehrsbedingten Emissionen einen bedeutsamen Einfluss auf die gesundheitsschädlichen Emissionen [10].

Die Emissionen des Straßenverkehrs bilden nach wie vor die dominierende Quelle von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen für den verkehrsbelasteten Bereich Deutschlands wie Städte und Autobahnen [11]. Stickstoffoxide und Kohlenwasserstoffe, insbesondere flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) sind Vorläufersubstanzen der Photooxidantienbildung, die durch photochemische Umwandlungsprozesse und intensive Sonneneinstrahlung sekundäre Oxidantien mit der Leitsubstanz Ozon (O_3) bilden [12]. Nach wie vor entsteht während sommerlicher Schwachwindlagen O_3 . Ozon-Spitzenkonzentrationen, die Häufigkeit hoher Ozon-Werte sowie die photochemische Ozonbildung in Quellregionen haben in den letzten 20 Jahren abgenommen [13,14]. Jedoch wird der existierende Ozon-Zielwert zum Schutz der menschlichen Gesundheit nach wie vor überschritten und gleichzeitig nehmen die Ozon-Jahresmittelwerte in urbanen Gebieten zu [14].

Der Verkehrssektor ist als drittgrößter Emittent der Treibhausgas (THG)-Emissionen maßgeblich für die Erreichung der Klimaziele verantwortlich [15]. Der Rückgang von Luftschadstoffen wie VOC sowie CO nimmt in den letzten Jahren ab und der Anteil des gesundheitsschädlichen Stickstoffdioxid (NO_2) an den gesamten NO_x -Emissionen nimmt zu [16,17]. Ergänzend zur Elektromobilität könnte der Einsatz von alternativen Kraftstoffen dazu beitragen, sowohl die Treibhausgasemissionen als auch die gesundheitsschädlichen Emissionen zu reduzieren [8,18–20]. Vielversprechende alternative Kraftstoffe werden aus erneuerbaren Energien wie Biomasse oder aus regenerativ erzeugtem Strom hergestellt [19,21]. Durch chemische Umwandlungsprozesse entstehen synthetische flüssige und gasförmige Kraftstoffe, sogenannte

E-Fuels [22,23]. Diese alternativen Kraftstoffe können in die bestehende Fahrzeugflotte integriert werden, lassen sich über das bestehende Tankstellennetz betreiben und bieten darüber hinaus eine effektive chemische Speichermöglichkeit für den erzeugten erneuerbaren Strom [24,25]. Die Analyse der Abgaszusammensetzung von unterschiedlichen Kraftstoffen für den Straßenverkehr stellt dabei einen Schlüsselfaktor in dem Forschungsbereich der zukünftigen Kraftstoffe dar und beschreibt Reduktionspotentiale für den Bereich gesundheitlicher und luftchemischer Auswirkungen, die zur Erreichung der Klima- und Umweltziele im Verkehr beitragen können.

1.2 Ziel und Aufbau der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Analyse von verbrennungsbedingten Gasphasenemissionen von unterschiedlichen flüssigen und gasförmigen Kraftstoffen und deren luftchemische Bewertung. Dabei wurden sowohl konventionelle als auch alternative benzin- und dieselartige Kraftstoffe unter realen Betriebsbedingungen im Straßenverkehr untersucht. Für diese on-road Abgasuntersuchungen wurde ein Portable Emissions Messsystem (PEMS) entwickelt, welches zur Echtzeit-Vermessung von Real Driving Emissions (RDE) unter realen Verkehrsbedingungen eingesetzt wurde. Das Ziel dieser on-road Abgasuntersuchungen ist die Identifizierung von alternativen Kraftstoffen mit Reduktionspotentialen für den Bereich der Klimawirkung als auch für den Bereich Luftqualitätsverbesserung infolge der Reduktion von gesundheitsschädlichen Emissionen als auch der Verminderung von Sekundärstoffen im Zuge der photochemischen Abbauprozesse. Als Maßstab für die gesundheitliche Bewertung gilt die Erreichung eines möglichst geringen Emissionsausstoßes, wobei eine weitergehende gesundheitliche Bewertung nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. Hierbei liegt der Forschungsschwerpunkt dieser Arbeit im Bereich der Luftqualität. Im zweiten Teil der Untersuchungen werden die ermittelten Datensätze aus den on-board Messungen dazu genutzt, um die Oxidantienbildung verschiedener Emissionsmixe mittels eines detaillierten photochemischen Reaktionsmodells zu beschreiben.

In dieser Arbeit wird das Emissionsverhalten von drei Versuchsfahrzeugen und insgesamt elf verschiedenen benzin- und dieselartigen Kraftstoffen untersucht. Dabei werden die Primäremissionen mittels Emissionskennfeldern als Funktion des Fahrverhaltens parametrisiert und untereinander verglichen sowie das troposphärische Ozonbildungspotential mit einem aktuellen luftchemischen Boxmodell Master Chemical Mechanism (MCM) 3.3.1[26,27] vergleichend bewertet. Anhand dieser beiden Bewertungsansätze werden die Ergebnisse für die untersuchten alternativen Kraftstoffe in Form eines relativen Rankings analysiert und mit den Resultaten der konventionellen Kraftstoffe verglichen. Um den Einfluss der alternativen Kraftstoffe auf das

Emissionsverhalten des gesamten Verkehrssektors für die Zukunft abschätzen zu können, werden Vergleichs-Szenarien mit den aus den on-board Messungen ermittelten Datensätzen erstellt. Diese werden dann mit den Daten im Handbuch für Emissionsfaktoren (HBEFA) verglichen. Die Resultate liefern Prognosen für die lokale Luftqualität in verkehrsnahen Bereichen und quantifizieren das Emissionsreduktionspotential der untersuchten alternativen Kraftstoffe im Straßenverkehr.

Dazu werden in Kapitel 2 zunächst die maßgeblichen Randbedingungen wie die luftchemischen Transformations- und Bildungsprozesse, die Quellverteilung von Schadstoffen, die Entstehung von zustandsabhängigen Emissionen und die aktuell vorhandene Abgasmessverfahren erläutert. Anknüpfend werden in Kapitel 3 der Aufbau des Portablen Emissions Messsystems, der Versuchsablauf von on-board Untersuchungen und die verwendete Auswertungsmethodik vorgestellt. Anschließend werden in Kapitel 4 die Untersuchungs- und Modellergebnisse präsentiert. Schließlich wird in Kapitel 5 ein Vergleich mit existierenden Emissionsdaten durchgeführt und ein Ausblick auf die zukünftige Entwicklung der Luftqualität im Verkehr gegeben. Visuell wird der Arbeitsablauf in der Abbildung 1-1 gezeigt. Dabei repräsentieren Kapitel 2 die maßgeblichen Randbedingungen, Kapitel 3 den Aufbau des PEMS, Kapitel 4 die Untersuchungsergebnisse und Kapitel 5 beschreibt die Auswirkungen auf die ablaufenden photochemischen Prozesse.

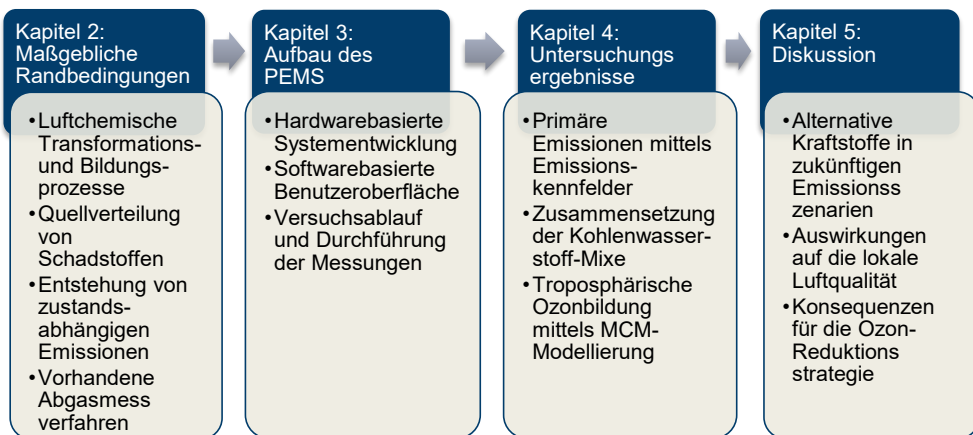


Abbildung 1-1: Ablaufdiagramm der Dissertation

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die notwendigen physikalischen und chemischen Grundlagen für die Analyse der Abgaszusammensetzung von unterschiedlichen Kraftstoffen beschrieben und ein kurzer Abriss über die verwendete Abgasanalytik gegeben. Insgesamt ist das Kapitel 2 in vier Teile gegliedert. Zunächst werden die wesentlichen luftchemischen Prozesse in der Atmosphäre beschrieben, die für die Entwicklung einer Methodik zur Modellierung der kumulierten Ozonbildung in Kapitel 3.4.2 nötig ist. Danach folgt eine Darstellung der Hauptquellen von Luftschadstoffen und anschließend werden in dem Unterkapitel 2.3 die zustandsabhängigen Schadstoffemissionen aufgezeigt. Anschließend wird der aktuelle Stand der Emissionsmesstechnik verdeutlicht.

2.1 Luftchemische Prozesse

In die Atmosphäre werden Substanzen wie Stickoxide, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe sowohl aus natürlichen (biogenen) als auch aus vom Menschen verursachten (anthropogenen) Quellen emittiert. Die chemischen Abbauprozesse dieser Substanzen haben einen unmittelbaren Einfluss auf die photochemische Ozonbildung. Dieses Unterkapitel beschreibt die wesentlichen Reaktionspfade der luftchemischen Prozesse. Abbildung 2-1 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung der relevanten luftchemischen Prozesse, in dem der NO_x -Kreislauf mit den Abbaupfaden der Kohlenwasserstoffe und von Kohlenmonoxid nach Atkinson et al. und Klemp et al. [17,28,29] gekoppelt wird.

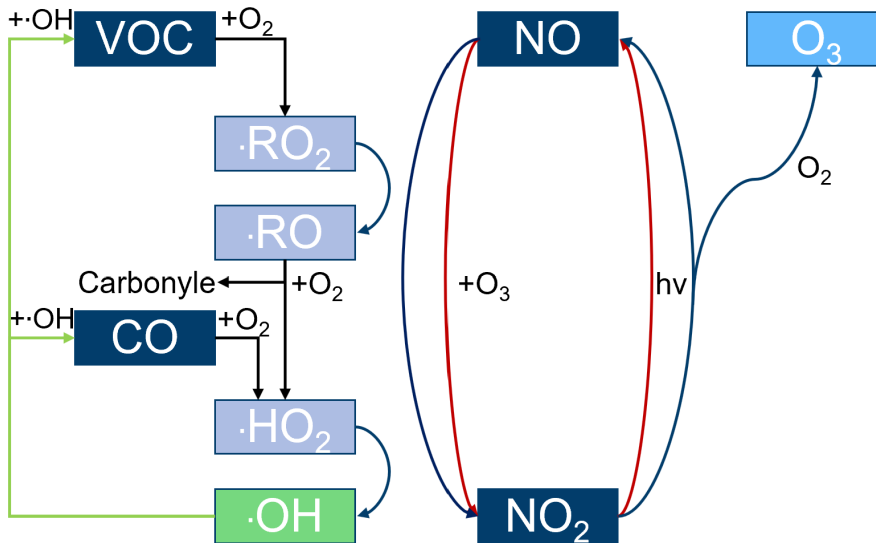


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung luftchemischer Prozesse mit den Reaktionen der VOCs, der Stickoxide ($\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$), des Kohlenmonoxids (CO) und der kurzlebigen Radikale ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{HO}_2$, $\cdot\text{RO}_2$) die zur Ozonbildung (O_3) führen nach [17,28,29]

In der Abbildung 2-1 sind die zwei wesentlichen Schlüsselprozesse der troposphärischen Ozonbildung dargestellt. Zum einen werden Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid durch Radikale wie $\cdot\text{OH}$ oxidiert. Zum anderen wird Stickstoffmonoxid durch die Reaktion mit Ozon in Stickstoffdioxid umgewandelt, welches wieder durch die solare Strahlung photolytisch zu NO und atomaren Sauerstoff aufgespalten wird. Letzterer reagiert unmittelbar mit O_2 und bildet wiederum Ozon zurück. NO, NO_2 und O_3 stehen mit der NO_2 -Photolyserate in einem photo-stationären Gleichgewicht, welches am Tage für eine schnelle Umwandlung innerhalb von ein bis zwei Minuten sorgt. Auf Grund der sehr schnellen Umwandlung zwischen NO und NO_2 , wird üblicherweise die Summe der beiden Substanzen als $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ angegeben. Dieser Reaktionsprozess ist in dem rechten Teil der Abbildung 2-1 illustriert. Folglich wird Ozon durch die Einwirkung von Sonnenlicht durch die Photolyse von NO_2 bei Wellenlängen unterhalb von 420 nm nach der Gleichung Gl. 2-1 gebildet:



Der sehr reaktive atomare Triplett-Sauerstoff $\text{O}(^3P)$ reagiert in einer Dreierstoßreaktion mit dem molekularen Sauerstoff O_2 aus der Luft zu Ozon O_3 . Dabei steht $\text{O}(^3P)$ für ein einzelnes Sauerstoffatom im angeregten Triplett-Zustand, wobei (3P) die Elektronenkonfiguration

beschreibt und nicht für eine Verbindung aus drei Sauerstoffatomen. M beschreibt ein nicht reaktives Molekül, welches als Stoßpartner dient und überschüssige Energie abführt:



Ozon O_3 reagiert mit Stickstoffmonoxid NO zu Stickstoffdioxid NO_2 und Sauerstoff O_2 :



Die Reaktionen der Gleichungen Gl. 2-1 bis Gl. 2-3 beschreiben das photostationären Gleichgewicht zwischen NO , NO_2 , und O_3 , bei dem keine Netto-Produktion von O_3 -Molekülen stattfindet [30]. Auf diesem Reaktionszyklus, der in Abbildung 2-1 mit roten Pfeilen dargestellt ist, kann also kein zusätzliches Ozon produziert werden, da genauso viel O_3 gebildet wie zerstört wird. Eine Nettoproduktion von Ozon ist nur möglich, wenn die Reaktion von NO zu NO_2 über einen weiteren Reaktionsweg erfolgt, dem der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen (VOC) zu Peroxidradikalen (GL 2.8). Hierfür ist in erster Linie das Hydroxylradikal $\cdot OH$ verantwortlich, welches das bedeutsamste Oxidationsmittel in der Troposphäre darstellt [31–33]. Das $\cdot OH$ -Radikal wird durch solare Strahlungen bei Wellenlängen unterhalb von 330 nm durch Ozonphotolyse und der anschließenden Reaktion des entstandenen angeregten Sauerstoffatoms $O(^1D)$ im Singulett-Zustand mit Wasserdampf Molekülen H_2O gebildet:



Diese Reaktion (vgl. Gl. 2-5) besitzt eine Ausbeute von etwa 10% und steht in Konkurrenz zur Stoßdeaktivierung des Sauerstoffatoms $O(^1D)$ der Gleichung Gl. 2-6. Der aus dieser Reaktion entstandene atomare Sauerstoff $O(^3P)$ reagiert mit molekularem Sauerstoff O_2 zu Ozon O_3 (vgl. Gl. 2-2) [34].



Der atmosphärische Kohlenwasserstoffabbau wird tagsüber hauptsächlich durch die Reaktion von Kohlenwasserstoff VOC , dem $\cdot OH$ -Radikal und dem molekularen Sauerstoff O_2 zu Peroxidradikalen $\cdot RO_2$ und Wasserdampf H_2O beschrieben:



Die beim Abbau der Kohlenwasserstoffe durch $\cdot OH$ -Radikale entstandenen Peroxidradikale $\cdot RO_2$ reagieren mit NO zu NO_2 und einem Alkoxyradikal $\cdot RO$. Erst die Photolyse dieses NO_2 -Moleküls, das zusätzlich zum NO_2 aus dem photostationären Gleichgewicht gebildet wird, führt zur Netto-Ozonproduktion. Schematisch ist dieser Reaktionszyklus mit blauen Reaktionspfaden in der Abbildung 2-1 gezeigt.



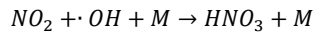
Das in der Reaktion der Gleichung Gl. 2-5 entstandene Alkoxyradikal $\cdot RO$ reagiert mit Sauerstoff O_2 zu einer Carbonylverbindung und einem $\cdot HO_2$ -Radikal gemäß Gleichung Gl. 2-9:



Das entstandene $\cdot HO_2$ -Radikal bildet durch Oxidation mit NO ein $\cdot OH$ -Radikal zurück und erzeugt ein weiteres NO_2 -Molekül, dessen Photolyse ebenfalls zur Nettoozonproduktion beiträgt:



Bei dem Reaktionspfad mit den Gleichungen Gl. 2-7 bis Gl. 2-10 wirken die Stickoxide und das $\cdot OH$ -Radikal als Katalysator, während die Kohlenwasserstoffe VOC und Kohlenmonoxid CO bei der Oxidation verbraucht werden. Bei der Ozonbildung entstehen somit pro anfänglich emittiertem Kohlenwasserstoffmolekül zwei Ozonmoleküle. Zusätzlich findet eine vergleichsweise langsame Reaktion zwischen NO_2 und $\cdot OH$ statt, welche zur Bildung von Salpetersäure HNO_3 nach Gleichung Gl. 2-11 führt:



Gl. 2-11

Diese Reaktion stellt eine Senke für NO_2 und $\cdot OH$ -Radikale dar und entfernt somit die Stickoxide und die $\cdot OH$ -Radikale als Katalysatoren aus dem System.

Die Ozonbildung hängt von dem in der Luftmasse existierenden VOC zu NO_x Verhältnis [35] und dem zeitlichen Strahlungsfluss ab, welcher in guter Näherung als $\int J(NO_2)dt$ beschreibbar ist [36–39]. Somit ist der Zusammenhang zwischen den VOC- und NO_x -Konzentrationen und der Ozonbildung hochgradig nichtlinear. In guter Näherung kann mit der Ozonbildung $P(O_3)$ die Geschwindigkeit der Photooxidantienbildung beschrieben werden. Der Zusammenhang zwischen der NO -, $\cdot HO_2$ - und $\cdot RO_2$ -Konzentration sowie den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 wird mit der Gleichung Gl. 2-12 beschrieben¹:

$$P(O_3) \approx [NO] * (k_1 * [\cdot HO_2] + k_2 * [\cdot RO_2])$$

Gl. 2-12

Gleichung Gl. 2-12 basiert darauf, dass NO mittels $\cdot RO_2$ zu NO_2 reagiert und die organische Nitratbildung aus Reaktionen höherer Peroxidradikale $\cdot RO_2$ mit NO vernachlässigt wird. Gleichung Gl. 2-12 beschreibt die maximal mögliche $P(O_3)$ -Grenze und stellt die Brutto-Ozonproduktionsrate dar.

Schließlich kann festgehalten werden, dass am atmosphärischen Schadstoffabbau etliche verschiedene Prozesse beteiligt sind, die keinen linearen Zusammenhang besitzen. In ländlichen Gebieten mit Stickoxidkonzentrationen unterhalb von 0.5 ppb beeinträchtigen Kettenabbruchreaktionen von $\cdot HO_2$ und $\cdot RO_2$ die Effizienz der Ozonbildung. Dagegen bestimmt in urbanen Gebieten mit Stickoxidkonzentrationen oberhalb von 10 ppb der Verlustprozess von NO_2 mit $\cdot OH$ -Radikalen die Ozonbildungseffizienz. Zusätzliche führen die gekoppelten Reaktionszyklen zu einer Nichtlinearität zwischen der Ozonbildung, Kohlenwasserstoffabbau und den NO_x -Konzentrationen.[17]

¹ $k_1 = 3.6 * 10^{-12} * e^{\frac{270K}{Temperatur}} cm^3 s^{-1}$ und $k_2 = 8.6 * 10^{-12} cm^3 s^{-1}$ nach Atkinson et al.[28].

2.2 Quellen von Schadstoffen

Die beschriebenen luftchemischen Prozesse im Kapitel 2.1 beschreiben den Abbau von Schadstoffen unterschiedlichen Ursprungs. Diese Luftschadstoffe stammen sowohl aus biogenen als auch anthropogenen Quellen. Im Folgenden wird eine Übersicht über die unterschiedlichen Schadstoffquellen gegeben.

Abbildung 2-2 zeigt die Troposphäre als unterste Schicht der Erdatmosphäre, die in die planetare Grenzschicht (Planetary Boundary Layer, PBL) und die freie Troposphäre unterteilt wird. Die planetare Grenzschicht erstreckt sich bis zu einer Höhe von etwa 1 km über dem Erdboden und ist der Teil der Troposphäre, der direkt durch die Erdoberfläche beeinflusst wird. In der PBL finden die meisten Emissionen und Konzentrationen von Schadstoffen statt. [40]. In der PBL werden Treibhausgase wie Methan (CH_4), Kohlenstoffdioxid (CO_2), Wasser (H_2O) sowie Distickstoffoxid (N_2O) und Spurengase wie VOC, CO und NO_x am Boden erzeugt und in die Atmosphäre emittiert. Oberhalb der PBL befindet sich die freie Troposphäre, die sich bis zu einer Höhe von etwa 10 km erstreckt. Diese Schicht ist weniger durch die direkten Emissionen von der Erdoberfläche beeinflusst und weist geringere Konzentrationen von Schadstoffen auf. Der Transport von Schadstoffen in die freie Troposphäre erfolgt hauptsächlich durch vertikale Luftbewegungen, die in der PBL initiiert werden. In der freien Troposphäre finden wichtige chemische Reaktionen statt, die durch die stärkere UV-Strahlung und niedrigere Temperaturen begünstigt werden. Diese Reaktionen tragen zur Bildung sekundärer Schadstoffe und zur Entfernung von Primärschadstoffen bei [41,42].

Durch die Betrachtung der PBL und der freien Troposphäre wird deutlich, dass die PBL für die Emission und erste Umwandlung von Schadstoffen verantwortlich ist, während in der freien Troposphäre die Schadstoffe weiter abgebaut und umgewandelt werden, sowie über Entfernungen verteilt werden [43]. Die planetare Grenzschicht ist dabei durch den vertikalen Transport von Schadstoffen gekennzeichnet, was eine erste chemische Umwandlung durch Reaktionen mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen und Photolyse unter Einfluss von Sonnenlicht ermöglicht. In der freien Troposphäre, wo geringere Schadstoffkonzentrationen herrschen, erfolgen fortgesetzte Abbau- und Umwandlungsprozesse. Hier entstehen auch sekundäre Schadstoffe wie Ozon und sekundäre organische Aerosole (SOA) durch photochemische Reaktionen. SOA entstehen durch die Oxidation von VOCs, die sich dann zu Partikeln zusammenlagern und in der Atmosphäre verbleiben, was zur Aerosolmasse beiträgt und das Klima sowie die Luftqualität beeinflusst [28].

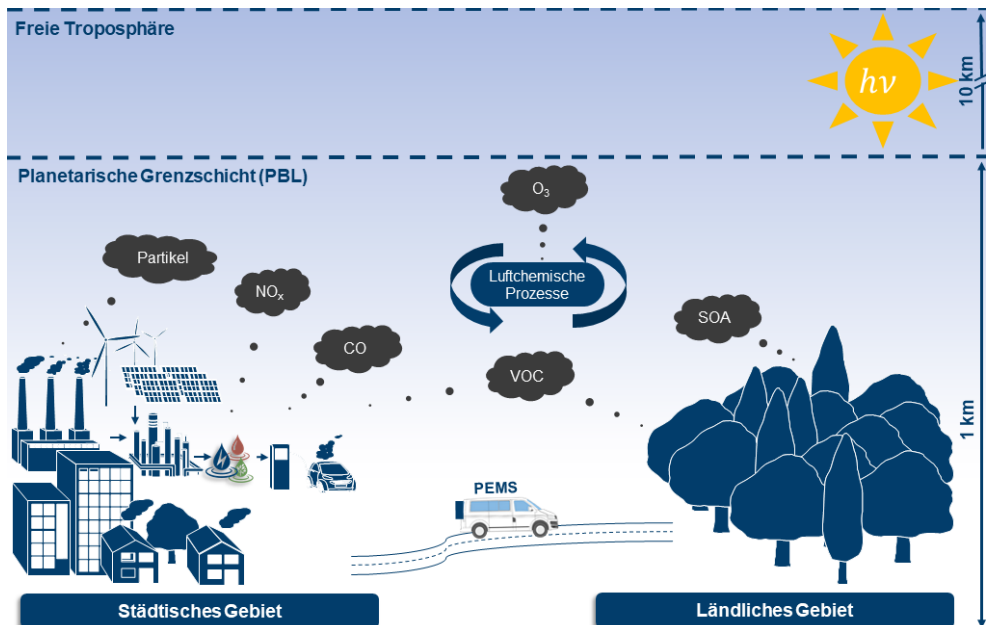


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Troposphäre mit der planetaren Grenzschicht, der darüberliegenden freien Troposphäre und mit den zwei typischen Emissionsquellen städtisches Gebiet (links) und ländliches Gebiet (rechts). Troposphärisches Ozon (O_3) und Photooxidantien entstehen aus den Kohlenwasserstoffen (VOC) und Kohlenstoffmonoxid (CO) in Gegenwart der Stickoxide (NO_x) durch photochemische Oxidation mittels Strahlung $h\nu$. Zudem existieren primäre gebildete Partikel und sekundäre organische Partikel (SOA) in der Troposphäre nach Koppmann[44] und Urban[45]

Flüchtige organische Verbindungen werden sowohl aus biogenen als auch aus anthropogenen Quellen emittiert. Methan, ein einfaches VOC, wird in der Atmosphäre deutlich langsamer abgebaut als höhermolekulare Kohlenwasserstoffe [46]. Aus diesem Grund wird Methan üblicherweise von der Gesamtheit der Kohlenwasserstoffe ausgenommen und der Begriff NMVOC (Non-Methane Volatile Organic Compounds) verwendet. Weltweit sind VOC-Emissionen aus biogenen Quellen um eine Größenordnung höher als VOC-Emissionen aus anthropogenen Quellen [47–49].

Nach Angaben des Umweltbundesamtes stammt seit dem Jahr 1995 der größte Teil der NMVOC-Emissionen aus den Industrieprozessen [50]. Die NMVOC-Emissionen in Deutschland sanken zwischen dem Jahr 1995 und dem Jahr 2020 von 2342 kt auf 1036 kt, was einer Reduktion von etwa 56% entspricht [51]. Stickoxide entstehen vorwiegend bei Verbrennungsprozessen in Anlagen und Motoren, bei denen ein kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoff durch Luftsauerstoff oxidiert wird. Bei diesen Verbrennungsprozessen wird überwiegend das aus

dem Luftstickstoff entstandene Stickstoffmonoxid NO ausgestoßen, das in der Atmosphäre mit Ozon am Tage überwiegend zu Stickstoffdioxid NO₂ umgewandelt wird. Der Verkehrssektor war die Hauptemissionsquelle im Jahr 1995 (vgl. Abbildung 2-3) [50]. Der Rückgang von NO_x-Emissionen in allen Quellkategorien und am deutlichsten im Verkehr führt dazu, dass im Jahr 2020 der Energiesektor die dominierende Quelle der anthropogenen NO_x-Emissionen ist, dicht gefolgt von dem Verkehrssektor [52]. Zwischen dem Jahr 1995 und dem Jahr 2020 sind die NO_x-Emissionen in Deutschland um 55% auf 978 kt gesunken. Dies entspricht einer absoluten NO_x-Emissionsreduktionsmenge von 1208 kt. Stickoxide werden zu einem geringen Anteil ebenfalls aus biogenen Quellen freigesetzt. Zu den biogenen Quellen von NO_x zählen die NO_x-Emissionen aus dem Boden und aus mikrobiologischen Prozessen. Im Jahr 2017 besaßen sie einen Anteil von etwa 7% [53] an den gesamten NO_x-Emissionen [54].

Das Wechselspiel biogener und anthropogener Vorläufersubstanzen hat maßgeblich Einfluss auf das Ozonbildungspotential. Geringe NO_x-Konzentrationen in Verbindung mit biogenen VOC-Konzentrationen führen zu vergleichsweise niedrigen P(O₃)-Werten, wie es in der vorindustriellen Zeit der Fall war [55]. Hingegen erzeugen anthropogen erhöhte NO_x-Konzentrationen eine Verstärkung der Ozonproduktion, wobei das VOC/NO_x-Verhältnis entscheidend auf die Höhe der Ozonproduktion einwirkt.

Kohlenmonoxid ist ein gasförmiges Produkt, das bei der unvollständigen Verbrennung von Brenn- und Treibstoffen entsteht [43]. Lokal hohe CO-Emissionen führen zu einem Anstieg der lokalen Ozonbildung [46]. Abbildung 2-3 zeigt im Jahr 1995 den Verkehrssektor mit 4245 kt CO-Emissionen als größte Quelle der Kohlenmonoxid-Emissionen. Insgesamt sind die CO-Emissionen zwischen dem Jahr 1995 und dem Jahr 2020 um 65% gesunken. Im Jahr 2020 wurden 2455 kt CO emittiert, wobei die Energiesektor, der Verkehrssektor und die Industrieprozesse nahezu mit gleichen Anteilen an den CO-Emissionsmengen in Deutschland beteiligt sind [50].

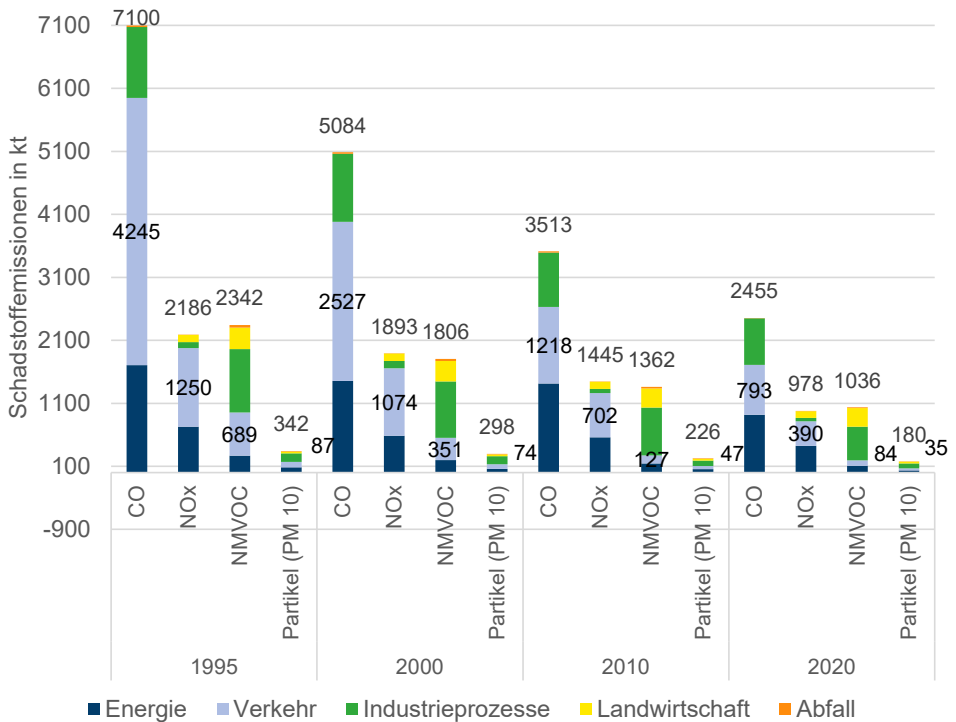


Abbildung 2-3: Emissionen der CO, NO_x, NMVOC und Partikel (PM 10) nach Emittentengruppen in Deutschland für die Jahre 1995, 2000, 2010 und 2020 in Kilotonnen nach UBA [50,56,57]

Abbildung 2-3 zeigt die Emissionen von CO, NO_x, und NMVOC, verteilt nach den Emittentengruppen in Deutschland für die Jahre 1995, 2000, 2010 und 2020 in Kilotonnen. Ergänzend zu den gasförmigen Luftschadstoff-Emissionen werden in Abbildung 2-3 Partikel-Emissionen dargestellt, diese stehen jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit. Zu sehen sind die absoluten Emissionsmengen des jeweiligen Luftschadstoffs und die anteilmäßigen Emissionsmengen der Emittentengruppen Energiesektor, Verkehrssektor, Industrieprozesse, Landwirtschaft und Abfallwirtschaft. Als Ursachen für die Emissionsreduktion sind der technologische Fortschritt und die damit einhergehenden Abgas-Reduktionsmaßnahmen sowie die Bemühungen um Erfüllung der nationalen und internationalen Luftqualitätsrichtlinien zu nennen [56,58,59]. Der Verkehr war im Jahre 1995 für 60% der CO-Emissionen, für 57% der NO_x-Emissionen sowie für 30% der NMVOC-Emissionen und für 25% der Partikel-Emissionen verantwortlich (vgl. Abbildung 2-3). Weiter führen die über die Jahre rückläufigen absoluten Gesamtemissionsmengen zu einer Umverteilung der anteilmäßigen Emissionsmengen zwischen den Emittentengruppen. Dabei ist der Verkehrssektor nach wie vor eine bedeutsame

Quelle von Schadstoffen mit nennenswerten Emissionsmengen, für die nach wie vor ein signifikantes Reduktionspotential existiert.

Anhand Abbildung 2-4 ist zu sehen, dass Luftschadstoffe wie NO_x und CO überwiegend bei Verbrennungsprozessen in den Sektoren Energie und Verkehr emittiert werden [57]. Während nach den Angaben des Umweltbundesamtes[50] 35% der CO-Emissionen und 42% NO_x -Emissionen auf den Verkehr zurückzuführen ist, ist der Verkehrsanteil an den NMVOC- und Partikelemissionen mit 8% und 19% vergleichsweise gering.

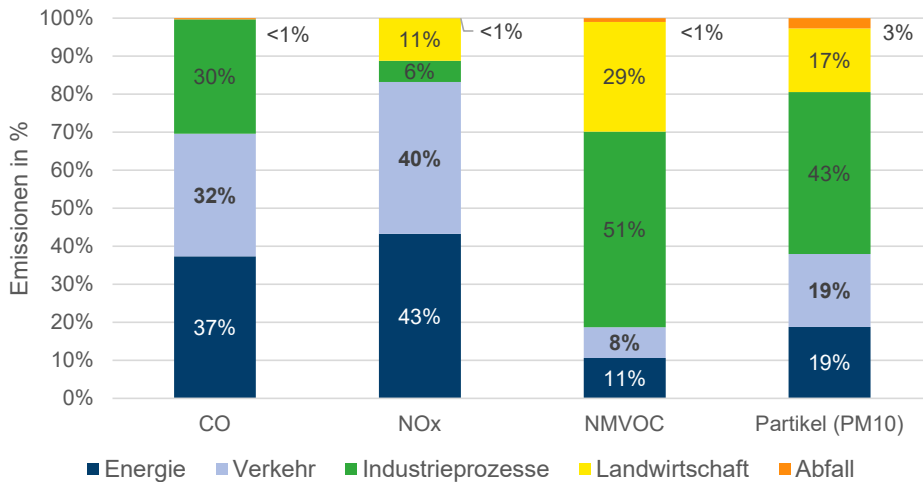


Abbildung 2-4: Relative Anteile der Emittentengruppen an den Gesamtemissionen von CO, NO_x , NMVOC und Partikel (PM 10) in Deutschland für das Jahr 2020 in % nach UBA [57]

Aus Abbildung 2-3 und Abbildung 2-4 geht hervor, dass der Verkehr eine wesentliche Quelle für anthropogene CO- und NO_x -Emissionen darstellt [60,61]. Die Emissionen des Verkehrs unterteilen sich in die Emissionen aus dem Straßen-, Schiffs-, Schienen- und Flugverkehr [62]. Die Straßenverkehrsemissionen beinhalten Emissionen verursacht durch Personenkraftwagen, durch Nutzfahrzeuge und durch motorisierte Krafträder.

In Abbildung 2-5 ist die Zusammensetzung der prozentualen Verkehrsemissionen aus dem Anteil des Straßenverkehrs und dem Anteil der Emissionen von Flug-, Schienen- und Schiffsverkehr in Deutschland für das Jahr 2020 gezeigt. Für alle betrachteten Schadstoffe ist der jeweils größte Anteil der Verkehrsemissionen auf den Straßenverkehr zurückzuführen.

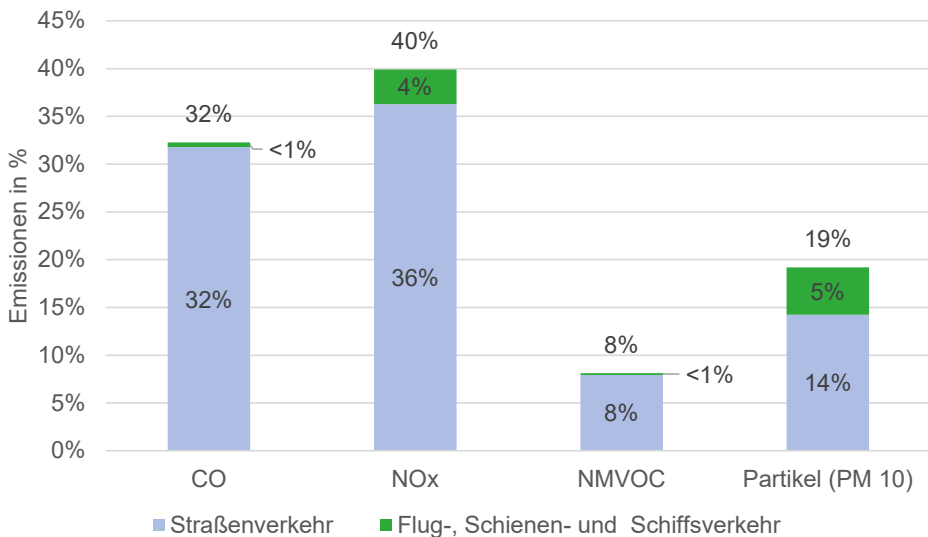


Abbildung 2-5: Zusammensetzung der prozentualen Gesamtemissionen aus dem Anteil des Straßenverkehrs und dem Anteil der Emissionen von Flug-, Schienen- und Schiffsverkehr in Deutschland für das Jahr 2020 in % nach UBA [50,56,57]

2.3 Thermodynamische Grundlagen zustandsabhängiger Emissionsbildung

Der Straßenverkehr stellt nach Kapitel 2.2 eine wesentliche Quelle für Luftschadstoff-Emissionen dar. Anknüpfend an die Quellen der Luftschadstoffe werden in diesem Unterkapitel die verbrennungsbedingten Emissionen und deren Abhängigkeit vom Betriebszustand beschrieben. Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen energiebedingte Emissionen, die die Luftqualität und die luftchemische Prozessierung (vgl. Kapitel 2.1) unmittelbar beeinflussen. Dabei wird die Entstehung innermotorischer Emissionen in Otto- und Dieselmotoren von CO, NO_x und HC sowie von Treibhausgasen wie CO₂ und N₂O erläutert. Ferner wird auf den Unterschied zwischen kalten und warmen Betriebsbedingungen eingegangen.

2.3.1 Luftschadstoff-Emissionen

Die Entstehung der Schadstoffkomponenten NO_x , CO und HC ist primär von dem lokalen Luftverhältnis, der Sauerstoffkonzentration und der lokalen Verbrennungstemperatur abhängig [63]. Bei der Emissionsentstehung während des Verbrennungsprozesses wird zwischen einem Sauerstoffmangel und einem Sauerstoffüberschuss unterschieden, welches mit dem Luftverhältnis λ kleiner oder größer eins beschrieben werden. Das Luftverhältnis λ ist definiert als das Verhältnis von tatsächlicher Luftmenge zur Luftmenge, die für eine stöchiometrische Verbrennung nötig ist [64]. Unter Zuhilfenahme der Abbildung 2-6 wird in den folgenden Abschnitten die innermotorische Entstehung der Luftschadstoffe NO_x , CO und HC beschrieben. Besonders viel NO_x entsteht bei hohen Verbrennungstemperaturen und bei einem Sauerstoffüberschuss mit $\lambda \approx 1.1$. Dagegen steigen CO und HC als Produkte unvollständiger Verbrennung bei einem fetten Gemisch mit $\lambda < 1.0$ an. Ein Luftverhältnis $\lambda > 1.0$ beschreibt ein mageres Gemisch mit einer sinkenden Verbrennungstemperatur. Dies hat zur Folge, dass die HC-Emissionen steigen und die NO_x -Emissionen abnehmen [64].

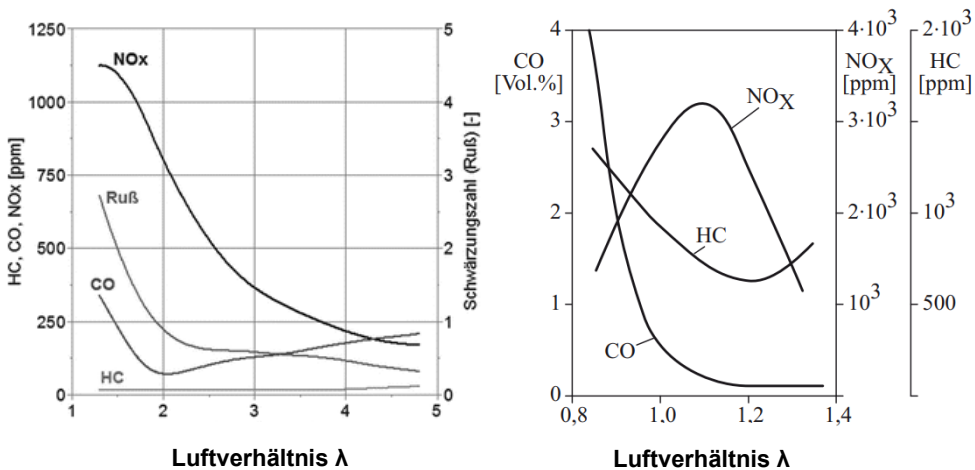


Abbildung 2-6: Schadstoffkonzentrationsverlauf von NO_x , CO und HC im Abgas in Abhängigkeit des Luftverhältnisses λ vor dem Katalysator eines a) Dieselmotors (links) nach Tschöke et al. [65] und b) eines Ottomotors (rechts) nach Merker et al. [66] (zitiert mit Genehmigung des Verlags; Lizenznummer: 5576711439641)

Abbildung 2-7 zeigt exemplarisch die typische Abgaszusammensetzungen eines konventionellen Diesel- und Ottomotors vor dem Katalysator [64,67]. Der direkte Vergleich zwischen Diesel- und dem Ottomotor bei $\lambda < 0.9$ zeigt deutlich, dass beim Ottomotor die CO-Emissionen die dominierende Schadstoffkomponente darstellen, während beim Dieselmotor die NO_x -Emissionen etwa ein Fünftel der Emissionen ausmachen [65]. Bei $\lambda > 0.9$ überwiegen hingegen

bei beiden Motorarten die NO_x -Emissionen. Abbildung 2-7 zeigt exemplarisch die mittlere Abgaszusammensetzungen in Volumenprozent für einen Diesel- und einen Ottomotor. Die tatsächliche Schadstoffzusammensetzung variiert je nach Motorentyp und Betriebszustand. Der Betriebszustand ist neben dem Luftverhältnis (vgl. Abbildung 2-6) durch Einflussgrößen wie Motorlast, Drehzahl, Luft-Kraftstoff-Gemischaufbereitung und Zündzeitpunkt charakterisiert und beeinflusst maßgeblich die Abgaszusammensetzung. Die Balken zeigen, dass der Dieselmotor aufgrund seines größeren Abgasvolumenstroms einen höheren relativen Anteil an NO_x -Emissionen aufweist im Vergleich zum Ottomotor [68].

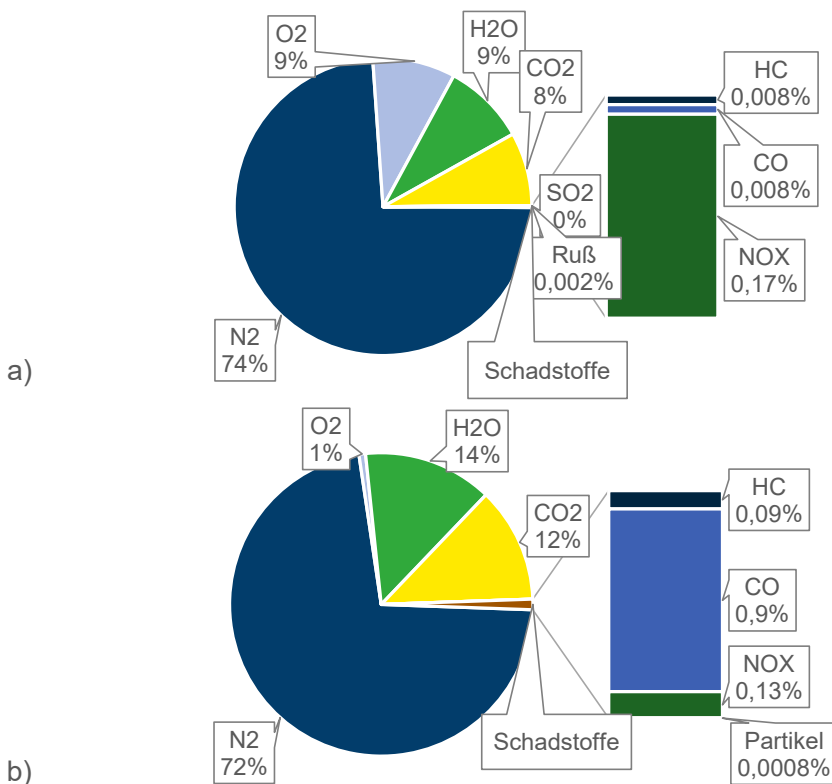


Abbildung 2-7: Relative Anteile der Rohemissionen vor Katalysator in Volumenprozent eines a) Dieselmotors und b) Ottomotors in Anlehnung an Merker et al.[64,67]

Stickstoffoxide

Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO_2 werden in Summe als NO_x bezeichnet und tragen nach Kapitel 2.1 als einer der Vorläufersubstanzen zur bodennahen Ozonbildung bei, wobei NO den größten Anteil am NO_x ausmacht. Tagsüber wird NO unter atmosphärischen Bedingungen im Lee-Bereich der Emissionen mit Ozon in NO_2 umgewandelt. Die Entstehung

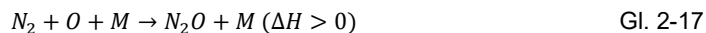
von NO beruht auf drei verschiedenen Bildungsmechanismen. Es wird zwischen dem thermischen NO, dem Prompt-NO und dem über den N₂O-Mechanismus erzeugten NO differenziert [67,69,70]. Thermisches NO wird nach dem Zeldovich-Mechanismus bei Verbrennungstemperaturen ab 1000°C aus thermischer N₂-Zerlegung hinter der Flammenfront gebildet. Dabei steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur exponentiell an, da der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt eine hohe Aktivierungsenergie aufweist und gemäß dem Arrhenius-Gesetz temperaturabhängig ist [67]. Während das Arrhenius-Gesetz den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit beschreibt, erklärt das Prinzip von Le Chatelier die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts bei Temperaturänderung. Ab Temperaturen von 1200°C nimmt die thermische NO-Bildung deshalb stark zu. Die Reaktion ist endotherm und wird nach dem Prinzip von Le Chatelier durch Temperaturerhöhung zusätzlich begünstigt, was die NO-Konzentration weiter ansteigen lässt [69].

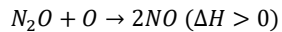


Die Entstehung des Prompt-NO in der Flammenfront wird als Fenimore-Mechanismus bezeichnet. Prompt-NO entsteht durch eine vergleichsweise schnelle Bildung von $\cdot CH$ -Radikalen als Zwischenprodukte und ist weitestgehend temperaturunabhängig [70]. Diese endothermen Reaktionen werden durch eine Erhöhung der Temperatur sowie der Konzentration der Reaktanten wie CH, N₂, O₂, und OH begünstigt.



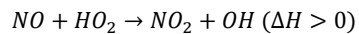
Über den N₂O-Mechanismus erzeugtes NO wird durch magere Luftverhältnisse und durch niedrige Verbrennungstemperaturen begünstigt. Bei diesem Bildungsmechanismus fördern hohe Druckverhältnisse die Entstehung des NO. Folglich ist die NO-Bildung über den N₂O-Mechanismus für Ottomotoren bei mageren Luftverhältnissen und für Dieselmotoren mit hohen Einspritzdrücken relevant [67]. Diese endothermen Reaktionen werden durch eine Erhöhung der Temperatur, des Drucks sowie der Konzentration der Reaktanten begünstigt.



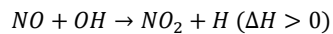


Gl. 2-18

Während des motorischen Verbrennungsprozesses entstehen etwa 5% bis 10% der gesamten NO als Prompt-NO und 90% bis 95% als thermisches NO [64]. Die innermotorische Entstehung von NO₂ findet hingegen bei niedrigen Flammentemperaturen durch Reaktion von NO mit HO₂- und ·OH-Radikalen statt [65]. Diese Reaktionen werden durch eine Erhöhung der Konzentration der Reaktanten wie NO, HO₂ und OH begünstigt.



Gl. 2-19



Gl. 2-20

Zusätzlich kann im Anschluss an die Bildung des thermischen NO während des Abkühlvorgangs unterhalb von 600°C NO zu NO₂ oxidieren [69]. Insgesamt wird der Anteil von NO₂ an den gesamten NO_x-Emissionen beim Dieselmotor mit 5% bis 15% und beim Ottomotor mit 1% bis 10% angegeben, wobei niedrige Temperaturen, sehr hohe Abgasrückführaten (AGR) und der Betrieb im unteren Teillastbereich des Motors zu höheren NO₂-Konzentrationen führen [71–73]. Im Zusammenhang mit Abbildung 2-6 wird deutlich, dass die optimalen Bedingungen für die NO_x-Entstehung beim Ottomotor bei λ=1.05 bis λ=1.1 sowie bei Spitzentemperaturen von 2200 K bis 2400 K vorliegen [74]. Beim Dieselmotor ist das Maximum der NO_x-Konzentrationen zu einem höheren Luftverhältnis verschoben [75].

Stickstoffoxidemissionen können durch inner- und außermotorische Maßnahmen bei Otto- und Dieselfahrzeugen reduziert werden. Folgende Maßnahmen tragen zur NO_x-Emissionsreduktion bei [68,74]:

- Für Dieselmotoren:
 - Einsatz des NO_x-Speicherkatalysators.
 - Implementierung der selektiven katalytischen Reduktion mittel SCR-Katalysators.
 - Verschiebung des Einspritzzeitpunktes zu einem späteren Zeitpunkt.
 - Nutzung einer zusätzlichen innermotorischen Wassereinspritzung zur Senkung der Verbrennungstemperatur.
 - Implementierung einer Abgasrückführung inklusive einer Ladeluft-Kühlung.

- Für Ottomotoren:
 - Einsatz des Dreiwegekatalysators in einer motornahen Anordnung.
 - Einbau eines elektrisch-beheizten Katalysators.
 - Implementierung des NO_x -Speicherkatalysators für Ottomotoren mit $\lambda > 1.0$.

Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid

Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid entstehen während einer unvollständigen Verbrennung des Luft-Kraftstoffgemisches bei Sauerstoffmangel in Brennraumzonen, die nicht oder nicht vollständig von der Verbrennung erfasst werden. Brennraumzonen mit einer für die Verbrennung ungenügenden Temperatur und ein unzureichend aufbereiteter Kraftstoff fördern die Entstehung der HC-Emissionen [68]. Nach Abbildung 2-6 steigen die HC-Emissionen bei einem fetten Gemisch mit $\lambda < 1.0$ stark an, weil ungenügend Sauerstoff für eine vollständige Verbrennung verfügbar ist. Dies betrifft insbesondere Ottomotoren. Ebenfalls entstehen HC-Emissionen bei steigendem $\lambda > 1.0$ und somit bei einem mageren Gemisch, da unter diesen Bedingungen die Zündgrenze des Luft-Kraftstoff-Gemischs erreicht wird und dies zu Zündaussetzern führt [68]. Die Oxidation von CO zu CO_2 kann unter stöchiometrischen $\lambda = 1.0$ und überstöchiometrischen $\lambda > 1.0$ Bedingungen stattfinden [64].

Sowohl bei Ottomotoren als auch bei Dieselmotoren wird der an der Brennraumwand angelagerte Brennstoff bei niedrigen Wandtemperaturen nicht vollständig oxidiert und fördert die Entstehung von HC und CO [67]. Diese lokale Bildung von HC- und CO-Emissionen ist vor allem während der Kaltstart- und Warmlaufphase zu beobachten, während derer keine vollständige Umsetzung des Luft-Kraftstoff-Gemisches stattfindet. Auf Grund der niedrigen Verbrennungstemperatur im Brennraum wird der größte Teil der Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxid-Emissionen während des Kaltstarts emittiert [65,76]. Diese lokalen Effekte können im Dieselmotor durch den Einsatz eines Diesel-Oxidationskatalysators (DOC) weitgehend vermieden werden. Der DOC oxidiert CO und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) zu CO_2 , was den Ausstoß von CO und HC reduziert. Im Vergleich zum Dreiwegekatalysator, der bei einem Luftverhältnis λ von 0.98 bis 1.02 arbeitet, zeigt der DOC eine effektivere Reduzierung dieser Emissionen. Es besteht jedoch ein Gleichgewicht zwischen CO-Oxidation, HC-Oxidation und NO_x -Reduktion. Wenn beide Motortypen mit Katalysatoren ausgestattet sind, weisen Ottomotoren vergleichsweise geringere Emissionen auf [68,74]:

- Für Dieselmotoren:
 - Einsatz des Diesel-Oxidationskatalysators (DOC).
 - Implementierung der Piloteinspritzung zur Temperaturerhöhung.

- Einsatz eines Turboladers in Kombination mit einer Ladeluftkühlung.
- Für Ottomotoren:
 - Realisierung einer langen Funkendauer mit stabiler hoher Brennspannung.
 - Einsatz des HC-Speicherkatalysators zur Reduktion der Kaltstartemissionen.
 - Implementierung einer Einspritzdruckerhöhung für eine feine Zerstäubung
 - Einsatz des Dreiwegekatalysators in einer motornahen Anordnung.
 - Einbau eines elektrisch-beheizten Katalysators.

Die Optimierungsmaßnahmen zur Emissionsreduktion und der Einsatz von Katalysatorsystemen führen oft zu einem Zielkonflikt zwischen geringerem Wirkungsgrad und verbesserten Emissionseigenschaften. Eine Optimierung des Wirkungsgrads zur Verringerung des Kraftstoffverbrauchs erhöht die Verbrennungstemperaturen und damit den unerwünschten Ausstoß von Stickoxiden. Solche Maßnahmen erreichen daher nur bedingt das Ziel der Emissionsreduktion.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird untersucht, ob alternative Kraftstoffe eine nachhaltige Möglichkeit zur Reduktion sowohl der Treibhausgasemissionen als auch der gesundheits-schädlichen Emissionen bieten können. Zudem soll geprüft werden, ob sie zur Reduktion der photochemischen Ozonbildung beitragen. Studien weisen darauf hin, dass synthetische Kraftstoffe wie Oxymethylenether (OME) sowie erdgas- und biobasierte Kraftstoffe die NO_x -Emissionen reduzieren können [18,77,78]. Alternative Kraftstoffe wie erdgas-basierte CNG-Kraftstoffe (Compressed Natural Gas, CNG) und synthetischer GtL-Diesel (Gas-to-Liquid, GtL) besitzen ein HC-Emissionsreduktionspotential [78–80]. Kraftstoffe mit einem geringen Aromatengehalt wie das Alkylatbenzin 4T haben ein CO-Emissionsreduktionspotential im Vergleich zu konventionellen Kraftstoffen [81,82]. CARE HVO Diesel kann den CO-Ausstoß ebenfalls um bis zu 24% gegenüber konventionellem Diesel absenken [79].

Diese Erkenntnisse lassen die Forschungslücke erkennen. Es muss weiter untersucht werden, wie alternative Kraftstoffe systematisch zur umfassenden Emissionsreduktion beitragen können.

2.3.2 Emissionen unter warmen und kalten Betriebsbedingungen

Um das Emissionsverhalten von Kraftfahrzeugen mit verschiedenen Abgasreinigungstechnologien zu beschreiben, ist eine Unterscheidung zwischen kalten und warmen Betriebsbedingungen notwendig, da die Abgasemissionen je nach Betriebszustand erheblich

variieren [76]. Der kalte Betriebszustand wird durch die Phasen Startphase, Nachstartphase, Warmlauf und Katalysator-Heizen charakterisiert [83].

Im Folgenden sollen die Bedingungen in den einzelnen Phasen im Detail betrachtet werden. Die Startphase beschreibt den Zeitpunkt von der ersten Verbrennung des Kraftstoffes bis zum ersten Überschreiten einer definierten Startende-Drehzahl. Beim Motorstart sind bei niedrigen Motortemperaturen hohe Kraftstoffmengen erforderlich. In der Nachstartphase wird die von der Motortemperatur abhängige Einspritzmenge des Kraftstoffes kontinuierlich reduziert [83]. In der darauffolgenden Warmlaufphase besteht auf Grund der noch niedrigen Motortemperatur und den resultierenden hohen Reibmomenten immer noch ein erhöhter Drehmomentbedarf. Dies führt wiederum zu einem erhöhten Kraftstoffverbrauch, welcher bis zum Erreichen einer motorspezifischen Schwelltemperatur andauert. Schließlich bewirkt die Katalysator-Heizphase durch Zusatzmaßnahmen ein schnelleres Aufheizen des Katalysators. Schematisch ist der zeitliche Verlauf der Kaltstartphasen in Abbildung 2-8 gezeigt.

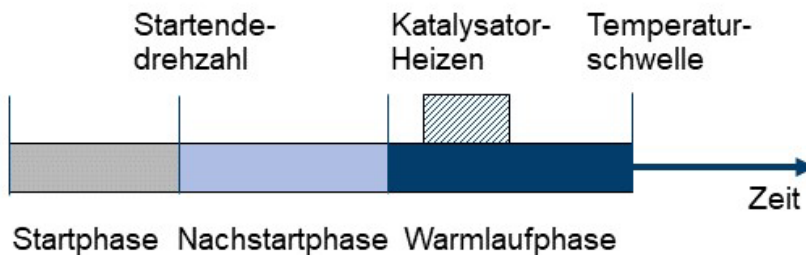


Abbildung 2-8: Phasen des Kaltstarts nach [83]

Sowohl der Diesel-Oxydationskatalysator als auch der Dreiwegekatalysator für den Ottomotor oxidieren CO- und HC-Emissionen und wandeln diese weitgehend in H_2O und CO_2 um [65]. Abbildung 2-9 zeigt einen typischen Verlauf für die Umwandlung von CO in CO_2 und für HC in H_2O . Eine Umwandlung der Schadstoffe in Höhe von 50% erreichen Katalysatoren erst ab einer bestimmten Grenztemperatur. Diese Temperatur wird als Light-Off-Temperatur bezeichnet. Die Light-Off-Temperatur hängt von der Katalysatorzusammensetzung, der Strömungsgeschwindigkeit und der Abgaszusammensetzung ab [75].

Typische Light-Off-Temperaturen im Falle für CO für Dreiwegekatalysatoren befinden sich im Bereich zwischen $200^{\circ}C$ bis $250^{\circ}C$, für DOC liegt die Light-Off-Temperatur im Bereich zwischen $150^{\circ}C$ bis $180^{\circ}C$ [84,85]. Die HC-Konversion verläuft bei höheren Katalysatortemperaturen als die CO-Umwandlung. So werden kurzkettige Alkene bereits ab

160°C umgewandelt und Methan erst ab einer Temperatur von 400°C [65,68]. Ideale Betriebsbedingungen für hohe Konversionsraten der Schadstoffe liegen im Bereich zwischen 400°C bis 800°C. Mit zunehmender Alterung des Katalysatormaterials sind zunehmend höhere Konversionstemperaturen erforderlich, um die gleichen Wirkungsgrade bei der Umwandlung von Schadstoffen zu erreichen [68,86]. Dabei werden Umwandlungsraten für Dreiwegekatalysatoren von nahezu 100% erreicht und für DOC erreichen diese etwa 90% [87]. Darüber hinaus besitzen Dieselfahrzeuge ausgestattet mit SCR-Katalysatoren (Selective Catalytic Reduction) bei Temperaturen oberhalb von 250°C eine NO_x-Konvertierungsrate von mehr als 50% [87].

Neben der CO- und HC-Emissionsreduzierung wird der Diesel-Oxidationskatalysator als passiver katalytischer Brenner für die aktive Regeneration des Dieselpartikelfilters (DPF) verwendet. Hierbei wird durch die gezielte Oxidation von HC am DOC durch zusätzliche Kraftstoffeinspritzung in den Abgasstrang eine Regenerationstemperatur von mehr als 550°C im Abgas erzeugt [67,68].

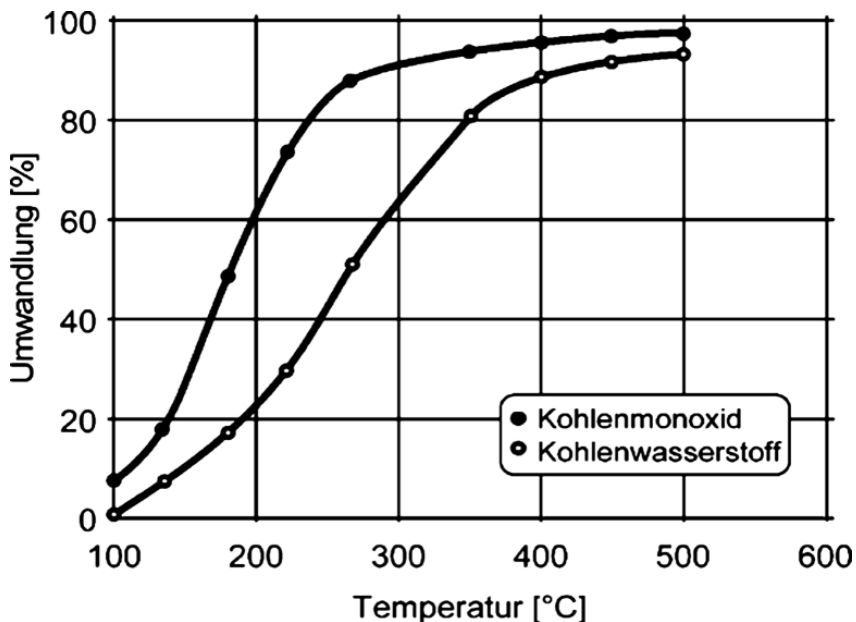


Abbildung 2-9: CO- und HC-Umsatz in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur nach Baumgarten et al. [88] (zitiert mit Genehmigung des Verlags; Lizenznummer: 5419530177395)

In dieser Arbeit werden Kaltstartemissionen, gemäß den reglementierten Rahmenbedingungen der EU-Kommission[89–92], als Emissionen während der ersten 300 s nach Motorstart

definiert. Demzufolge werden Emissionen ab einer Betriebsdauer von 300 s als Emissionen im warmen Betriebszustand definiert.

Untersuchungen von Klemp et al.[76] zeigen für ein Benzinfahrzeug mit der Abgasnorm Euro-4, dass 86% der gesamten HC-Emissionen und 64% der gesamten CO-Emissionen während des Kaltstarts für einen NEFZ-Zyklus (Dauer: 1200 s) erfolgen. Weitere Untersuchungen von Eggenschwiler et al.[93] verdeutlichen zum einen die vergleichsweise hohen HC- und NO_x-Emissionsanteile während der Kaltstartphase von Diesel- und Benzinfahrzeugen. Zum anderen charakterisiert Abbildung 2-10 den Unterschied der Kaltstartanteile zwischen Benzin- und Dieselfahrzeugen und den Einfluss der verwendeten Abgasreinigungstechnologie. Hierbei weisen insbesondere Benzin-Pkw hohe HC-Kaltstartanteile auf.

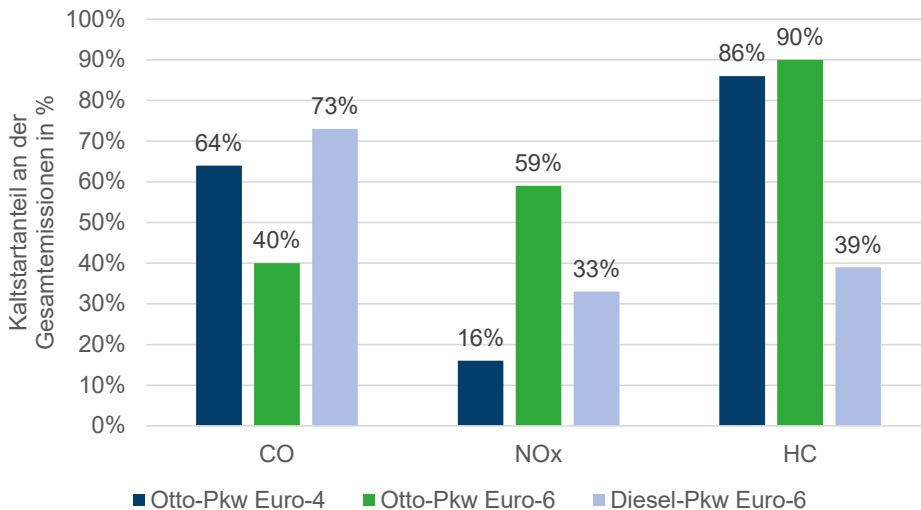


Abbildung 2-10: Kaltstartanteile von Fahrzeugen mit der Abgasnorm Otto Euro-6, Diesel Euro-4 und Diesel Euro-6 in % nach [76] und [93] unter Verwendung des gleichen Dynamometer-Zyklus

2.3.3 Treibhausgas-Emissionen

Während der motorischen Verbrennung von Kraftstoffen werden neben den Luftschadstoffen wie NO_x, HC und CO vergleichsweise bedeutende Mengen des Treibhausgases CO₂ emittiert (vgl. Abbildung 2-9). Auch für das Treibhausgas N₂O stellt der Straßenverkehr eine merkliche Quelle dar, wobei er 6% der gesamten anthropogenen N₂O-Emissionen ausmacht [94]. Treibhausgase tragen gemäß ihres individuellen Treibhausgaspotentials (engl. Global Warming

Potential, GWP) zur Erderwärmung bei. Das GWP von CO_2 beträgt 1 über einen Zeitraum von 100 Jahren, während N_2O ein GWP von 298 über denselben Zeitraum aufweist. [95].

Kohlenstoffdioxid

CO_2 wird während des Verbrennungsprozesses aus dem im Kraftstoff chemisch gebundenen Kohlenstoff gebildet. CO_2 ist ein farbloses und geruchsloses Gas, welches hinsichtlich der Abgasemissionen nicht als Schadstoff eingestuft ist und erst ab Konzentrationen von etwa 5 Vol.-% eine Gefahr für den menschlichen Organismus darstellt [68,96]. Die Verweildauer von CO_2 in der Atmosphäre beträgt etwa 1000 Jahre [94].

Neben den betriebsbedingten CO_2 -Emissionen, die während der Verbrennung der Kraftstoffe entstehen, fallen zusätzlich CO_2 -Emissionen für die Kraftstoffherstellung an. Bei der Betrachtung des gesamten Energiebereitstellungszyklus nach der Well-to-Wheel-Analyse (WTW) werden sowohl die direkten CO_2 -Emissionen eines Fahrzeuges mittels Tank-to-Wheel-Analyse (TTW) als auch die CO_2 -Emissionen bei der Energiebereitstellung für die Kraftstoffherstellung mittels Well-to-Tank-Analyse (WTT) berücksichtigt [97]. Für eine CO_2 -neutrale Mobilität sollten sowohl die Emissionen nach WTT als auch die direkten Emissionen nach Tank-to-Wheel-Analyse betrachtet werden [98]. Synthetische Kraftstoffe können mittels Power-to-X-Verfahren aus Kohlenstoffdioxid, Wasser und erneuerbarem Strom CO_2 -neutral hergestellt werden. Voraussetzung dafür ist, dass bei der Kraftstoffherstellung genauso viel CO_2 gebunden wird, wie während der Verbrennung der Kraftstoffe gemäß TTW emittiert wird [99]. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich die direkten Abgasemissionen am Auspuff untersucht, welche mittels TTW-Analyse die anteilmäßig die Auswirkungen auf den gesamten Energiebereitstellungszyklus beschreiben.

Eine erhöhte Kraftstoffqualität und die Optimierung der motorischen Verbrennungsprozesse und der Einsatz geeigneter Abgas-Reinigungsprozesse reduziert die Bildung von Nebenprodukten wie NO_x , CO und HC. Hingegen ist die Menge der produzierten CO_2 -Emissionen vom Kohlenstoffgehalt des Kraftstoffes abhängig und kann nicht durch Optimierungsmaßnahmen beeinflusst werden [68]. Da der CO_2 -Ausstoß direkt proportional zum Kraftstoffverbrauch ist, kann der CO_2 -Ausstoß lediglich durch die Einsparung des Kraftstoffverbrauchs oder durch den Einsatz von alternativen Kraftstoffen mit geringen Kohlenstoffanteilen reduziert werden. Demnach werden je nach Kraftstoffzusammensetzung 2,65 kg CO_2 pro verbrauchtem Liter Diesel und 2,37 kg CO_2 pro verbrauchtem Liter Benzin emittiert [100]. Bei einem durchschnittlichen Verbrauch von 7,1 Litern Diesel pro 100 km und 7,7 Litern Benzin pro 100 km entspricht dies CO_2 -Emissionen von 188.15 g/km für Diesel und 182.49 g/km für Benzin[101]. Der gesamte

Straßenverkehrssektor emittierte mit rund 142 Mio. Tonnen CO₂ einen Anteil von 21% der gesamten CO₂-Emissionen in Deutschland im Jahr 2021 [102]. Eine Reduzierung des CO₂-Ausstoßes kann durch folgende Maßnahmen erzielt werden [75,103]:

- Niedriges Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis des Brennstoffs.
- Niedriger Kraftstoffverbrauch des Antriebes.
- CO₂-neutrale Kraftstoffherstellung.
- Hoher Wirkungsgrad der Kraftstoffherstellung, sofern keine CO₂-neutrale Herstellung erfolgt.

Weiterhin können alternative Kraftstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen und Kraftstoffherstellungsverfahren nach dem Power-to-Fuel (PtF) Konzept zur CO₂-Reduktion beitragen [104,105].

Distickstoffoxid

Distickstoffoxid N₂O, auch als Lachgas bezeichnet, entsteht während der innermotorischen Verbrennung bei leicht mageren Luftverhältnissen von $\lambda > 1.0$, wobei ein Sauerstoffüberschuss erforderlich ist. Bei niedrigen Verbrennungstemperaturen und bevorzugt bei hohen Druckverhältnissen, bei denen das Volumen abnimmt, kann die Bildung von N₂O gemäß der Reaktionsgleichung erklärt werden [67]:



N₂O ist ein farbloses Gas mit einem süßlichen Geruch, das bei Konzentrationen ab 20 Vol.-% eine berauschende Wirkung auf den menschlichen Organismus hat und bei Konzentrationen ab 50 Vol.-% zu Hirnschäden sowie Tod als Folge von Sauerstoffmangel führt [106]. Die Verweildauer von Lachgas in der Atmosphäre beträgt 121 Jahre und ist im Vergleich mit der Verweildauer von CO₂, die etwa 1000 Jahre beträgt, deutlich geringer [94]. Dagegen ist das N₂O-Treibhausgaspotential mit einem CO₂-Äquivalent von 298 um ein Vielfaches höher als das Treibhausgaspotential des CO₂ [107]. Aufgrund seiner Inertheit ist N₂O nicht an photochemischen Prozessen in der Troposphäre beteiligt, sondern wirkt durch andere nicht-photochemische Prozesse [17].

Die Entstehung des N₂O findet für Ottomotoren bei mageren Luftverhältnissen und für Dieselmotoren bei hohen Einspritzdrücken statt. Ein weiterer Prozess der N₂O-Bildung ist die Abgasnachbehandlung. Das Ausmaß der N₂O-Bildung ist abhängig von der

Katalysatortechnologie und der jeweiligen Katalysatorbeschichtung. Beim Ottomotor mit Dreiwegekatalysator wird Lachgas im Motor während einer unvollständigen Verbrennung mit den Reaktionspartnern NO, CO und HC bei einem leichten Luftüberschuss mit $\lambda > 1.0$ bei Katalysatortemperaturen von etwa 200°C bis 450°C gebildet [108]. Das Maximum der N₂O-Bildung liegt bei $\lambda = 1.004$ und nimmt mit zunehmenden Luft-Kraftstoff-Verhältnis ab, weil bei diesem leicht mageren Luftverhältnis die Verbrennungstemperaturen und Druckverhältnisse optimal sind, um die Bildung von N₂O zu begünstigen. Der Mechanismus der N₂O-Bildung umfasst die Reaktion von NO mit O₂ unter Bildung von N₂O (vgl. Gl. 2-21). Nach diesem Maximum ist die Temperatur nicht mehr ausreichend hoch, um eine signifikante N₂O-Bildung zu unterstützen. Bei einem Luftmangel mit $\lambda < 1.0$ wird N₂O lediglich bei Katalysatortemperaturen zwischen 200°C bis 270°C in geringfügigen Mengen produziert [109].

Beim Dieselmotor wird N₂O bei der Abgasnachbehandlung sowohl im Diesel-Oxidationskatalysator als auch im SCR-Katalysator gebildet. Im DOC entsteht N₂O bei Temperaturen im Bereich von 180°C bis 280°C [110]. Im SCR-Katalysator ist N₂O das Produkt der Reaktion von Ammoniak mit Stickoxiden. Die N₂O-Bildungsrate beträgt je nach Abgastechnologie 2% bis 5% der NO_x-Menge und ist folglich direkt proportional zu den NO_x-Emissionen hinter dem SCR-Katalysator. Das N₂O-Maximum liegt bei Temperaturen von 250°C bis 400°C. Bei niedrigen Motorlasten dominiert die N₂O-Bildung im DOC, dagegen bei steigenden Motorlasten und steigenden Katalysatortemperaturen überwiegt die N₂O-Bildung im SCR-Katalysator [110]. Letzteres gewinnt durch die steigende Anzahl von Dieselfahrzeugen ausgestattet mit der SCR-Abgasreinigungstechnologie immer mehr an Bedeutung. Erhöhte N₂O Emissionen aus SCR-Kat-Systemen wurden bereits vor einigen Jahren von Grosso et al [112] nachgewiesen und durch weitere Messungen anhand erhöhter N₂O-zu CO₂-Verhältnisse in Straßentunneln von Klemp et al. [11] bestätigt. Trotz verschiedener Ansätze zur Reduktion der N₂O-Bildung im Zuge der Abgasnachbehandlung, beispielsweise durch den Einsatz von mit Perowskit-beschichteten NO_x-Speicherkatalysatoren [111], kann die N₂O-Bildung nicht vollständig unterbunden werden, so dass ein Kompromiss zwischen dem NO_x-Ausstoß und der N₂O-Bildung im SCR-Katalysator zwangsläufig ist [105]. Zusammenfassend bietet die folgende Tabelle 2-1 eine Übersicht der wichtigsten Eigenschaften der Treibhausgase CO₂ und N₂O.

Tabelle 2-1: Übersicht der wichtigsten Eigenschaften der Treibhausgase CO₂ und N₂O [69: S.81,96, 97, 108]

	Eigenschaft	CO ₂	N ₂ O
1	Molekulargewicht	44.01 g/mol	44.013 g/mol
2	Atmosphärische Verweildauer	1000 Jahre	121 Jahre
3	Global Warming Potential (GWP) über 100 Jahre	1	298
4	Geruch	Geruchlos	Süßlich

2.4 Vorhandene Abgasmessverfahren

Die im Kapitel 2.3 vorgestellten Luftschadstoff- und Treibhausgasemissionen werden zum Teil durch Richtlinien und Verordnungen mittels festgelegter Abgastestverfahren reguliert. Die steigenden Luftqualitätsanforderungen führen zu einer Verschärfung der gesetzlichen Vorgaben zur Begrenzung der Schadstoffemissionen von Kraftfahrzeugen [88]. Die gesetzlichen Vorgaben sind weltweit in insgesamt vier Geltungsbereiche gegliedert. Hierzu zählen die California Air Resources Board (CARB)-Gesetzgebung und die Environmental Protection Agency (EPA)-Gesetzgebung in Amerika, die japanische Gesetzgebung und die EU-Gesetzgebung [112]. Zusätzlich wird nach den Klassen zwischen Pkw, leichte Nutzfahrzeuge, schwere Nutzfahrzeuge und Non-Road-Fahrzeugen differenziert. Non-Road-Fahrzeuge umfassen dabei nicht nur Offroad-Fahrzeuge, sondern auch Schienenfahrzeuge, Baumaschinen, landwirtschaftliche Maschinen, Wasserfahrzeuge und Luftfahrzeuge.

2.4.1 Historische Entwicklung der Abgastestverfahren

Im Jahr 1970 wurde erstmals in der EU mit der Richtlinie 70/220/EWG die Grundlage für die Abgasgesetzgebung gelegt [113]. Diese Gesetzgebung wurde seither kontinuierlich aktualisiert und erweitert. Im Jahr 1993 trat die Abgasnorm Euro-1 in Kraft, welche erstmals spezifische Emissionsgrenzwerte für Pkw festlegte. Für schwere Nutzfahrzeuge gelten seit der Verordnung EG 595/2009 die Emissionsgrenzwerte der Abgasnorm Euro-4, welche unter anderem Grenzwerte für Stickoxide, Partikelmasse und Kohlenmonoxid festlegt [114]. Für Pkw und leichte Nutzfahrzeuge sind seit der Verordnung EG 715/2009 die Emissionsgrenzwerte der Abgasnorm Euro-6 verbindlich, die strengere Grenzwerte für NO_x, PM und andere Schadstoffe vorschreibt [115]. Zusätzlich verfolgt die EU das Ziel, die CO₂-Emissionen im Verkehrssektor zu reduzieren, wie durch die Verordnung EU 2018/1832 festgelegt [116]. Ab

2021 dürfen neu zugelassene Pkw im Durchschnitt nur noch 95 g_{CO2}/km ausstoßen, und für leichte Nutzfahrzeuge liegt der Grenzwert bei 147 g_{CO2}/km [117].

Zur Ermittlung der Luftschadstoff- und CO₂-Emissionen von Pkw und leichten Nutzfahrzeugen in Europa werden standardisierte Fahrzyklen verwendet. Der Neue Europäische Fahrzyklus (NEFZ) eingeführt im Jahr 1996 umfasst eine Gesamtdauer von 1180 Sekunden, eine Wegstrecke von 10.8 km und eine Höchstgeschwindigkeit von 120 km/h. Der NEFZ besteht aus einer Kombination von Stadt- und Überlandfahrten, um typische Fahrbedingungen zu simulieren [118]. Aufgrund mangelnder Realitätsnähe und Repräsentativität, da der NEFZ häufig zu niedrigeren Emissionswerten führte als unter realen Fahrbedingungen, wurde 2018 der Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle (WLTC) eingeführt [88]. Der WLTC dauert insgesamt 1800 Sekunden, umfasst eine Wegstrecke von 23.0 km und ist in vier verschiedene Belastungsphasen unterteilt: Low, Medium, High und Extra-High, mit einer Höchstgeschwindigkeit von 132 km/h [119]. Diese Phasen repräsentieren verschiedene Fahrbedingungen, von Stadtverkehr bis Autobahnfahrten. Um die realen Emissionen besser kontrollieren zu können, wird der WLTC ab 2022 durch Real Driving Emissions (RDE)-Messfahrten ergänzt, die Emissionen im realen Fahrbetrieb erfassen und eine genauere Darstellung der tatsächlichen Emissionen ermöglichen [120]. Abbildung 2-11 vergleicht die Fahrzyklen NEFZ sowie WLTC im oberen Teil und stellt diese der aufgezeichneten Fahrkurve unter RDE-Bedingungen im unteren Teil der Abbildung gegenüber.

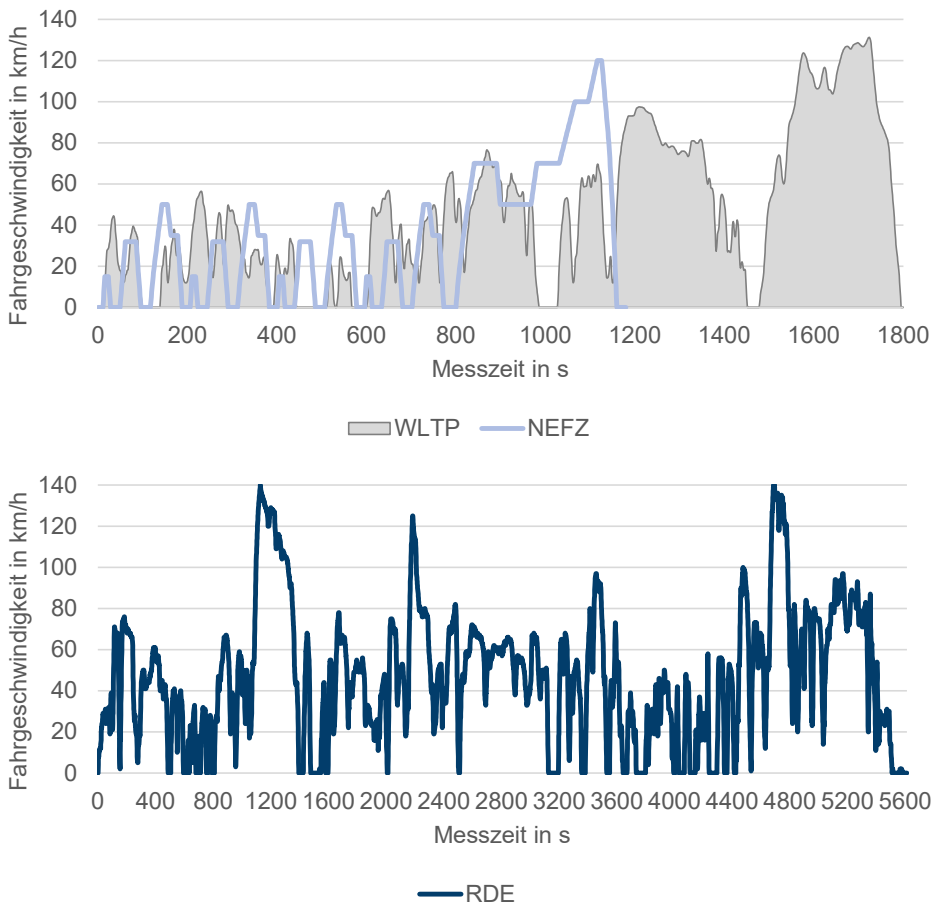


Abbildung 2-11: Fahrgeschwindigkeiten und Dauer des NEFZ- und WLTC-Fahrzyklus [114,115] und einer aufgezeichneten Fahrkurve unter RDE-Bedingungen einer eigenen Messfahrt in Jülich

Bei den RDE-Messfahrten werden neben den bereits bestehenden Euro-6 Grenzwerten, die maximal zulässige Überschreitung der Grenzwerte für NO_x und Partikelanzahl (PN) mittels Übereinstimmungsfaktoren (Conformity Factor, CF) begrenzt [120]. Die Übereinstimmungsfaktoren geben an, um wie viel die Grenzwerte bei einem RDE-Zyklus gegenüber einem NEFZ- oder WLTC-Zyklus überschritten werden dürfen. Die CF-Werte betragen 1.43 für NO_x und 1.5 für PN [121,122].

Sowohl im NEFZ als auch WLTC-Zyklus, welcher ein Teil des Abgastestverfahrens World harmonized Light Duty Test Procedure (WLTP) ist, wird unter definierten Randbedingungen auf dem Rollenprüfstand getestet. Dagegen werden die RDE-Messfahrten mit einem am Fahrzeug

montierten PEMS durchgeführt und obliegen einem durch die EU-Kommission festgelegten Abgastestverfahren. Dieses RDE-Abgastestverfahren für Pkw beruht auf folgenden reglementierten Rahmenbedingungen [89–92]:

- Die Messstrecke besitzt einen Mindestanteil von 29% für Stadt-, 23% für Landstraßen- und 23% für Autobahnfahrt. Die Anteile beziehen sich auf die Wegstrecke. Die Mindeststrecke beträgt für den jeweiligen Anteil 16 km.
- Die Geschwindigkeitsbereiche für die Stadtfahrt betragen 0 bis 60 km/h, für die Landstraßenfahrt 60 bis 90 km/h und für die Autobahnfahrt 90 bis 145 km/h.
- Die Gesamtdauer der Messfahrt beträgt zwischen 90 und 120 Minuten.
- Eine Höhendifferenz zwischen dem Start- und Endpunkt beträgt maximal 100 Höhenmeter. Zusätzlich liegt der Grenzwert bei 1300 m über dem Meeresspiegel.
- Die Nutzung von Nebenverbrauchern wie Klimaanlage soll analog zu einer gewöhnlichen Fahrt durchgeführt werden.
- Das Fahrverhalten des Fahrers ist nicht durch abnormal moderates oder aggressives Fahren gekennzeichnet.
- Die Umgebungstemperatur während der Messfahrt beträgt zwischen -2 und 35°C.
- Der Kaltstart ist unabhängig von der Umgebungstemperatur und umfasst die ersten 300 s nach dem Start des Verbrennungsmotors.
- Das Fahrzeug sollte vor Fahrtbeginn zwischen 6 und 56 Stunden mit geschlossenen Türen und ausgeschaltetem Motor abgestellt gewesen sein.

Neben den hier vorgestellten Fahrzyklen wie NEFZ, WLTC und der RDE-Messfahrt werden weitere Fahrzyklen wie FTP75, US Highway, US06 sowie SC03 in den USA, JC08 in Japan und der Common Artemis Driving Cycle (CADC) in der EU eingesetzt [123]. Neben der Fahrgeschwindigkeit, der Wegstreckenlänge und der Fahrtdauer ist der Einfluss der Fahrdynamik eine charakteristische Einflussgröße, die zur Bewertung eines Fahrzyklus und folglich der darauf basierenden Streckenemissionen dient [119]. Die Fahrdynamik ist durch Beschleunigungsphasen und durch Fahrten mit einer konstanten Geschwindigkeit definiert. In vorangegangenen Prüfstandsuntersuchungen von Klemp et al. [17] wurde der Einfluss der Abfolge der Beschleunigungssituationen sowie die Einwirkung auf die Funktionsfähigkeit des Katalysators auf das Emissionsverhalten eines Fahrzeugs analysiert. Die Resultate zeigten eine Variation um bis zu einem Faktor 5 je nach Schadstoff [17].

Abbildung 2-12 zeigt die zeitliche Entwicklung der limitierten Emissionen der Abgasnormen Euro-1 bis Euro-6 in der EU für Diesel-Pkw im oberen Teil und für Benzin-Pkw im unteren Teil

der Abbildung. Zu den gesetzlich limitierten Emissionen zählen CO, NO_x, und PM. Weiterhin ist bei Diesel-Pkw lediglich die Summe aus HC- und NO_x-Emissionen limitiert. Bei Benzin-Pkw besteht eine getrennte Limitierung für HC-Emissionen und NO_x-Emissionen. Für CO₂ existieren lediglich Zielwerte und keine Grenzwerte.

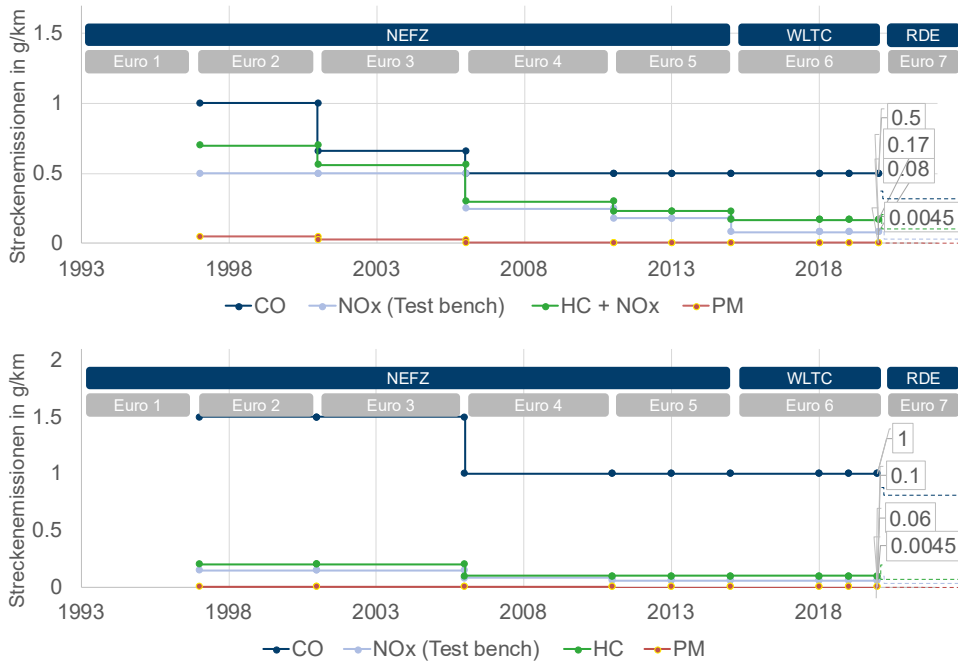


Abbildung 2-12: Zeitliche Entwicklung der Emissionsgrenzwerte der Europäischen Abgasnorm Euro-1 bis Euro-6 sowie und die damit einhergehenden Fahrzyklen für Diesel-Pkw (oben) und Benzin-Pkw (unten) in g/km [124,125] sowie der Hinweis auf die zukünftig geplante Einführung der Abgasnorm Euro-7 mit den nicht endgültig beschlossenen Emissionsgrenzwerten in gestrichelten Linien [92,126]

Des Weiteren zeigt Abbildung 2-12 neben der zeitlichen Entwicklung der Emissionsgrenzwerte, den für die jeweilige Abgasnorm gültigen Fahrzyklus. Die x-Achse repräsentiert den Einführungszeitpunkt der Abgasnorm für Neufahrzeuge mit dem jeweiligen Erstzulassungsjahr. Aus der Darstellung geht hervor, dass die Emissionsgrenzwerte mit fortlaufender Abgasnorm stetig reduziert werden. Die aktuellen Emissionsgrenzwerte für Diesel-Pkw der Abgasnorm Euro-6d für CO, NO_x, HC + NO_x und PM betragen jeweils 0.5, 0.08, 0.17 und 0.0045 in g/km. Für Benzin-Pkw betragen die Emissionsgrenzwerte für CO, NO_x, HC und PM jeweils 1.0, 0.06, 0.1 und 0.0045, in g/km [124,125].

Darüber hinaus deutet Abbildung 2-12 die in Zukunft geplante Einführung der Abgasnorm

Euro-7 an. Zum jetzigen Zeitpunkt im Sommer 2023 existiert kein konkreter Verordnungsentwurf. Jedoch wird neben den aktuell limitierten Emissionen wie CO, NO_x, HC und PM eine Erweiterung der limitierten Schadstoff- und Treibhausgasemissionen sowie eine weitere Reduzierung der vorhandenen Emissionsgrenzwerte erwartet [127]. Überdies wird die Abschaffung der CF-Übereinstimmungsfaktoren und ein stärkerer Fokus auf Real Driving Emissions bei der der Abgasnorm Euro-7 diskutiert [128]. Die Abgasnorm Euro-7 wird frühestens ab dem Jahr 2025 in Kraft treten [129]. Hingegen wird das RDE-Abgastestverfahren unter Einsatz eines PEMS bei Neufahrzeugen bereits ab 2022 für die aktuell gültige Abgasnorm Euro-6 ergänzend zum WLTP-Verfahren durchgeführt [120].

2.4.2 Stand der Emissionsmesstechnik

Die beschriebenen Abgastestverfahren und die damit verbundenen Fahrzyklen werden zur Ermittlung der Emissionsfaktoren genutzt. Emissionsmessungen können mit folgenden Emissionsmesstechniken durchgeführt werden:

- Emissionsmessungen auf dem Abgasrollenprüfstand.
- Emissionsmessungen mit dem Remote-Sensing-System und Plume Chasing.
- Mobile on-board Messungen mit dem PEMS.

Die Funktionsweise dieser Messtechniken wird im folgenden Abschnitt erläutert.

Abgasrollenprüfstand

Pkw und leichte Nutzfahrzeuge werden unter Einsatz bestimmter Abgastestverfahren auf Rollenprüfständen untersucht. Dabei wird das Fahrzeug auf einen ein- oder zweiachsigen Rollenprüfstand gestellt und der Testfahrer fährt das Geschwindigkeitsprofil für einen vorgegeben Fahrzyklus ab. Neben den verbindlichen Fahrzyklen wie NEFZ und WLTC, die für die Ermittlung der Abgasemissionen in der EU gültig sind, können frei-definierte Fahrzyklen getestet werden. Für eine realitätsnahe Fahrt werden die Fahrwiderstände auf dem Rollenprüfstand mit dem Automatisierungssystem simuliert, wodurch eine realistische Straßenfahrt nachgestellt wird [130]. Fahrwiderstände wie Roll-, Steigungs- und Luftwiderstände werden durch eine mit den Rollen des Prüfstands verbundene Asynchronmaschine nachgebildet. Die Emissionsmessung wird über ein Abgassammelsystem realisiert, in dem das Auspuffendrohr des Fahrzeugs gasdicht an das CVS-Verdünnungssystem (Constant Volume Sampling, CVS) angeschlossen wird. Abbildung 2-13 zeigt exemplarisch einen stationären

Zwei-Achs-Rollenprüfstand für Benzin- und Dieselfahrzeuge mit einem CVS-Abgasverdünnungssystem der Firma AVL List GmbH [131].

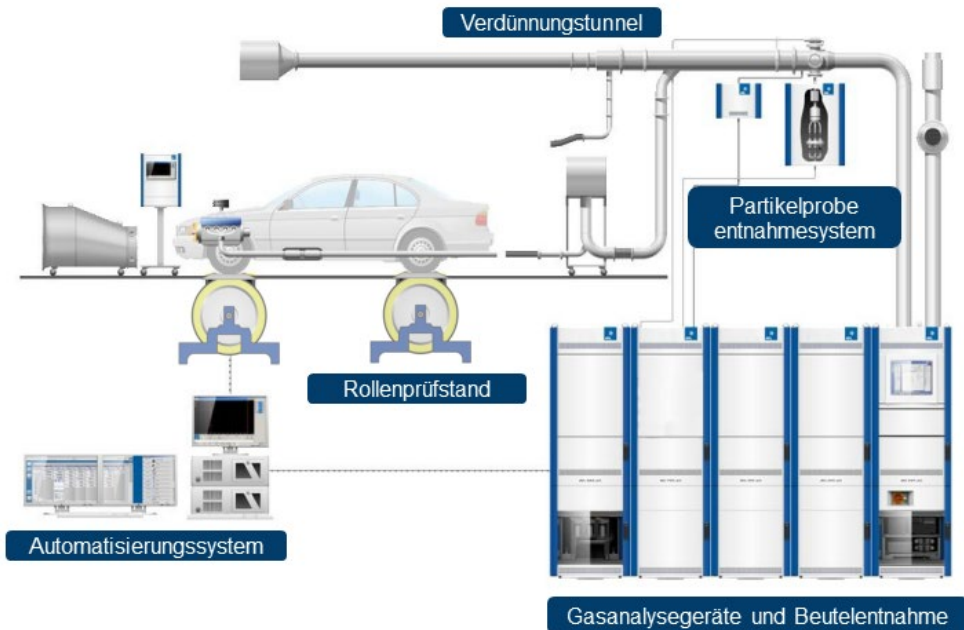


Abbildung 2-13: Stationärer Zwei-Achs-Rollenprüfstand mit CVS-Abgasverdünnungssystem für Benzin- und Dieselfahrzeuge nach AVL List GmbH [131]

Das CVS-Verdünnungsverfahren ist ein weltweit anerkanntes Abgasmessverfahren für Pkw und leichte Nutzfahrzeuge [112]. Bei diesem Verfahren wird das Abgas des Testfahrzeugs mit Umgebungsluft im beheizten Verdünnungstunnel verdünnt, um die Kondensation von Wasserdampf im Abgas und weiterer wasserlöslicher Gaskomponenten zu vermeiden. Etablierte Verdünnungsverhältnisse von Abgas zu Verdünnungsluft liegen zwischen 1:5 und 1:10. Das entstehende Gemisch wird unter einem konstanten Gesamtvolumenstromfluss zwischen 1 m³/min und 200 m³/min in drei Teilströme unterteilt. Ein Teilstrom dient zur Vermessung von Partikeln, der zweite Teilstrom wird in transparente Kunststoffbeutel zur Mittelung der diskontinuierlichen Schadstoffkonzentrationsmessung innerhalb eines Zeitintervalls gesammelt und der dritte Teilstrom wird zur zeitlich hochaufgelösten Emissionsmessung in die Gasanalysegeräte geleitet [132].

Die konventionellen Gasanalysegeräte werden zur Vermessung von CO₂, CO, NO_x und HC eingesetzt. Für die CO₂- und CO-Messungen werden nicht-dispersive Infrarot-Analysatoren (NDIR) eingesetzt. Das Messprinzip basiert auf der Absorption von charakteristischen

Absorptionsbanden der jeweiligen Gase im Infrarot-Bereich [68]. Der Nachweis von HC-Emissionen erfolgt mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Hierbei wird das Abgas in eine Wasserstoffflamme geleitet, in der die HC-Emissionen ionisiert werden. Der hieraus resultierende Ionisationsstrom wird gemessen und stellt ein Maß für die Höhe der HC-Konzentrationen dar² [132]. Ein etabliertes Verfahren zur Vermessung der Gesamtstickstoffoxide ist die Vermessung mittels Chemilumineszenz-Detektors (CLD). Bei diesem Messverfahren reagiert NO mit Ozon zu angeregtem NO₂. Da das Ozon im Überschuss zugegeben wird, ist die strahlende Desaktivierung des angeregten NO₂ ein Maß für die jeweilige NO-Konzentration. Um die gesamte NO_x-Konzentration (NO+NO₂) zu bestimmen, wird NO₂ üblicherweise katalytisch in NO umgewandelt und anschließend erneut gemessen [87].

Die Vorteile des Rollenprüfstands sind die hohe Reproduzierbarkeit von Ergebnissen und die gute Vergleichbarkeit von Abgastestprozeduren auf Grund von konstanten Umgebungsbedingungen sowie den unveränderlichen simulierten Verkehrsbedingungen [68]. Weiter sind die Rüstzeiten und somit die Belegungsdauer des Rollenprüfstands durch den Einsatz von Schnellwechselsystemen gering [133]. Jedoch zeigen sowohl ältere Untersuchungen von Klemp et al., als auch neuere Untersuchungen von Tschöke et al., dass das Abgasverhalten gemessen an einem Abgasrollenprüfstand nicht mit dem Abgasverhalten des gleichen Fahrzeugs unter realen Betriebsbedingungen übereinstimmt [17,120,134]. Der Unterschied der durchschnittlichen Emissionen ermittelt durch den Abgasrollenprüfstand und durch das RDE-Abgastestverfahren beträgt im Mittel einen Faktor 2.2 und für die Abgasnorm Euro-6 etwa 5.5 [120]. Dies bedeutet, dass die Emissionen im RDE-Verfahren höher sind. Besonders mit neuen Daten aus Remote-Sensing-Systemen und Plume Chasing können diese Unterschiede weiter untersucht werden.

Remote-Sensing-System und Plume Chasing

Ein Remote-Sensing-System wurde erstmals im Jahr 1989 von Bishop et al. [135] zur Emissionsmessung eines Fahrzeugs eingesetzt, ohne dabei das Fahrzeug, den Fahrer oder das Fahrverhalten unmittelbar zu beeinflussen. Das stationäre Gesamtsystem wird am Fahrbandrand platziert und besteht aus einem Emissionsmesssystem, einem Messgerät zur Ermittlung der Fahrzeuggeschwindigkeit und einer Videokamera zur Erfassung von fahrzeugspezifischen Daten. Das Emissionsmesssystem besteht aus einem Spiegel und einem

² Das Signal des Ionisationsstroms ist proportional zur Anzahl der verbrannten C-Atome der HCs. Jedoch ergeben sich keine Hinweise auf unterschiedliche HC-Klassen oder Anteile oxigener Substanzen.

Detektor auf der gegenüberliegenden Straßenseite und wird auf der Höhe des Fahrzeugauspuffs aufgestellt. Die Emissionen des vorbeifahrenden Fahrzeugs werden durch den Einsatz der Absorptionsspektroskopie im UV- und IR-Wellenlängenbereich gemessen. Von dem Emissionsmesssystem wird sowohl die Fahrzeuggeschwindigkeit als auch die Beschleunigung des vorbeifahrenden Fahrzeugs gemessen. Fahrzeugparameter wie Geschwindigkeit und Beschleunigung sind ein Maß für die spezifische Motorleistung, welche der momentanen Emissionsrate zugeordnet wird [136]. Die Videokamera erfasst den Fahrzeugtyp und das Fahrzeugnummernschild, welche zur Ermittlung der Motornennleistung, der Abgasnorm und der Antriebsart dienen.

Zur Ermittlung der Fahrzeugemissionsraten detektiert das Emissionsmesssystem die Konzentration in der Atmosphäre, welche sich aus der lokalen Hintergrundkonzentration und aus den Immissionskonzentrationen des vorbeifahrenden Fahrzeugs zusammensetzt. Durch die Subtraktion der lokalen Hintergrundkonzentration von der gemessenen Konzentration in der Atmosphäre werden die Abgaskonzentrationen des vorbeifahrenden Fahrzeugs bestimmt. Weiter wird über die CO_2 -Konzentration, welche proportional zum Kraftstoffverbrauch ist, das Emissionsverhältnis der Schadstoffe in kg pro verbrauchten Kraftstoff in kg berechnet [137].

Das beschriebene Vorgehen zur Ermittlung der Fahrzeugemissionen mittels Subtraktionsverfahren der Konzentrationen und die anschließende Berechnung der kraftstoffverbrauchsbezogenen Emissionsverhältnisse wird ebenfalls bei Plume-Chasing Experimenten genutzt. Plume-Chasing ist eine in-situ Emissionsmesstechnik, die zur Untersuchung des Emissionsverhaltens individueller Verkehrsträger durch Verfolgung und gleichzeitige Echtzeitmessungen der Abgaskonzentrationen voranfahrender Fahrzeugtypen dient [138]. Abbildung 2-14 zeigt das mobile Messlabor des FZJ „MOBILAB“, welches erfolgreich für Plume-Chasing-Experimente bei Bussen eingesetzt wurde [134].

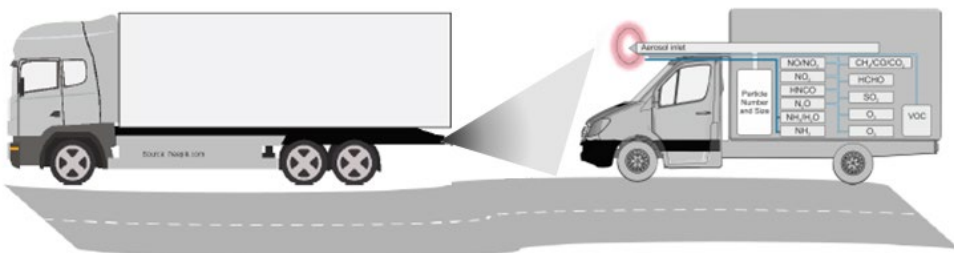


Abbildung 2-14: Plume-Chasing-Experiment mit dem mobilen Messlabor des FZJ „MOBILAB“ des IEK-8[134]

Plume-Chasing-Experimente bieten den Vorteil, viele Fahrzeuge innerhalb kurzer Zeit vermessen zu können und somit eine gute statistische Absicherung der Emissionsdaten zu liefern [139]. Dies ist für die Bestimmung der Flottenemissionen nützlich. Dennoch sind Messungen einzelner Fahrzeuge im dichten und zählfließenden Verkehr durch den Einfluss anderer Abgasfahnen ungenau. Weiterhin ist dieses Abgastestverfahren nicht geeignet, um das streckenbezogene Emissionsverhalten eines einzelnen Fahrzeuges zu bestimmen. Grund dafür sind die fehlende Genauigkeit und der Einfluss zusätzlicher schneller zeitlicher Änderungen der Abgasemissionen infolge meteorologischer Effekte [140]. Je nach Abgasnorm des Fahrzeugs kommt es zu einer Unterschätzung um etwa 30 % der Emissionsfaktoren beim Plume-Chasing im Vergleich zum PEMS [141].

PEMS

PEMS wird für on-road Abgasuntersuchungen eines Fahrzeugs im Straßenverkehr unter realen Betriebs- und Verkehrsbedingungen eingesetzt. Das PEMS ist ein mobiles Messsystem und wird entweder im Innenraum eines Fahrzeugs oder außerhalb auf der Anhängerkupplung und alternativ auf dem Gepäckträger mithilfe einer passenden Vorrichtung montiert. An ein RDE-Messsystem wie das PEMS existieren detaillierte Anforderungen, die an die gesetzlich reglementierten RDE-Rahmenbedingungen der EU-Kommission gekoppelt sind (vgl. Unterkapitel 2.4.1). Die Anforderungen für das RDE-Abgastestverfahren mit einem PEMS beinhalten das Aufzeichnen folgender Messgrößen mit einer Datenrate von mindestens 1 Hz [91,92,120]:

- Konzentrationen gasförmiger Schadstoffe wie NO_x und CO sowie der CO_2 -Ausstoß.
- Gesamt-Abgasmassenstrom.
- Fahrzeuggeschwindigkeit aus den GPS- oder OBD-Daten.
- GPS-Positionsdaten zur Dokumentation der Strecke.
- Umgebungsdaten wie die Lufttemperatur und Außenluftdruck.

Die Messung von HC-Emissionen ist auf Grund des erhöhten Sicherheitsrisikos durch den Einsatz von Brenngasen während des Abgastestverfahren gesetzlich nicht vorgesehen. Weiterhin ist lediglich die Aufzeichnung der CO-Emissionen für Überwachungszwecke gefordert, jedoch liegt im Gegensatz zu NO_x und Partikelanzahl (PN) kein gesetzlicher CF-Wert vor [103]. CO_2 und CO werden nach dem NDIR-Messprinzip vermessen. NO_x kann neben dem beschriebenen CLD-Verfahren mit dem optischen Non-Dispersive-Ultra-Violet-Messverfahren (NDUV) vermessen werden. Im Gegensatz zum CLD-Verfahren bietet das NDUV-Verfahren den Vorteil, NO und NO_2 parallel im UV-Wellenlängenbereich zu vermessen. Zur Umrechnung der gemessenen Mischungsverhältnisse in Massenemissionen wird der gesamte

Abgasmassenstrom unter der Verwendung eines Volumenstrommessers (Exhaust Flow Meter, EFM), welcher nach dem Differenzdruck-Messprinzip arbeitet, detektiert. Die Fahrzeuggeschwindigkeit kann wahlweise aus den OBD-Daten (On-Board-Diagnose) oder aus dem GPS-Signal bestimmt werden. Weiterhin dient das GPS zur Aufzeichnung der gefahrenen Strecke während des RDE-Abgastestverfahrens. Zusätzlich wird die Umgebungstemperatur aufgezeichnet, um die Auswirkung der Temperaturunterschiede auf das Abgasemissionen zu dokumentieren.

PEMS liefern im Vergleich zum Remote-Sensing-System und Plume Chasing sehr genaue Emissionsdaten in Echtzeit, die zur detaillierten Beschreibung des Emissionsverhaltens eines Fahrzeugs geeignet sind [139]. Der Einsatz eines PEMS im Straßenverkehr ist anders als bei den Abgastestverfahren auf dem Rollenprüfstand nicht mehr durch einen standardisierten Fahrzyklus unter Normbedingungen vorgegeben, sondern durch reale Betriebsbedingungen im Straßenverkehr bestimmt [142]. Die Durchführung des RDE-Abgastestverfahrens mittels PEMS kann nahezu alle Fahrbedingungen in der Stadt, auf dem Land, vom Leerlauf im Stau bis hin zur Autobahnfahrt vermessen [143,144]. Jedoch ist der Einsatz des PEMS durch einen vergleichsweise komplexen Systemaufbau, hohen zeitlichen Aufwand und durch die hohen Kosten nur für Abgastestprozeduren weniger einzelner Fahrzeuge gekennzeichnet [133,145].

2.5 Zwischenfazit und Forschungslücke

Kapitel 2 behandelt die Grundlagen der vorliegenden Arbeit mit den Schwerpunkten luftchemische Prozesse, Hauptquellen von Luftschadstoffen, zustandsabhängige Emissionen und die damit im Zusammenhang stehenden Abgasmessverfahren. Der Prozess der Erzeugung von Luftschadstoffen durch verkehrsbedingte Verbrennungsprozesse wurde von der Entstehung im Ursprung bis hin zu den Reaktionsmechanismen in der Atmosphäre in umgekehrter Reihenfolge beschrieben. Die luftchemischen Grundlagen sind für alle Arten der Emissionen in gleicher Weise bedeutsam, hingegen stellen die Verkehrsemissionen nur einen Aspekt des Emissionsspektrums dar. Daher führt die Beschreibung vom Allgemeinen zum Speziellen.

Zunächst wurden die luftchemischen Prozesse in der Troposphäre erläutert und die Bedeutung der VOC- und NO_x-Emissionen im Hinblick auf die Ozonbildung verdeutlicht. Die Komplexität der gekoppelten Reaktionszyklen führt zu einer Nichtlinearität der Ozonbildung, welche einzig durch umfassende Modellrechnungen beschrieben werden können. Somit dient Kapitel 2.1 als Grundlage für die im Kapitel 3.4.2 entwickelte Methodik zur Modellierung der kumulierten Ozonbildung mittels eines detaillierten Reaktionsmodells MCM 3.3.1, dessen

Resultate für vergleichende Bewertung der gemessenen Emissionsmixe genutzt wird. Als Eingangsparameter dienen hierbei die gemessenen VOC- und NO_x -Emissionsmixe.

Die wesentlich NO_x -Quelle in urbanen Gebieten ist nach wie vor der Verkehr. Der Straßenverkehr ist durch motorische Verbrennungsprozesse die Hauptquelle der Luftschadstoffe und ist maßgeblich für die Luftqualität in Innenstädten verantwortlich. Die Entstehung der verbrennungsbedingten Luftschadstoffe NO , NO_2 , HC^3 und CO sowie der Treibhausgase CO_2 und N_2O im Otto- und Dieselmotor können durch innermotorische Optimierungsmaßnahmen nur mäßig reduziert werden. Wesentlich effizienter sind Emissionsreduktionsmaßnahmen wie der Einsatz von Abgasreduktions-Katalysatoren. Allerdings steht der Einsatz in einem Zielkonflikt zwischen dem Motorwirkungsgrad und der Katalysatoreffizienz. Zusätzlich entstehen unerwünschte Schadstoffemissionen, die sowohl bei dem Einsatz des SCR-Katalysators als auch im DOC entstehen. Bei Dieselfahrzeugen reduziert der DOC mit $\lambda > 1.0$ nur die VOC- und CO -Emissionen und führt bei den Stickoxiden aus dem ursprünglich emittierten NO zur Bildung von NO_2 . Der SCR-Katalysator reduziert zwar das NO_2 , fördert jedoch die N_2O -Bildung.

Ein geeignetes Abgasmessverfahren zur Beschreibung des Emissionsverhaltens von Fahrzeugen betrieben mit konventionellen und alternativen Kraftstoffen unter realen Betriebsbedingungen im Straßenverkehr ist das RDE-Abgastestverfahren. Zur Vermessung von RDE wird das on-board Messsystem PEMS eingesetzt. PEMS bietet im Vergleich zu den Messsystemen bei Remote-Sensing und Plume Chasing eine höhere Genauigkeit der Emissionsdaten in Echtzeit und spiegelt im Gegensatz zu den Messungen auf dem Abgasrollenprüfstand das reale Abgasverhalten unter realen Betriebsbedingungen bei unterschiedlichen Motorlasten eines Fahrzeugs wider. Bei der Referierung der derzeit gültigen Abgasbewertung sind bereits jetzt verschiedene Schwachpunkte identifizierbar. Zu deren Vermeidung werden in dieser Arbeit erhebliche Anstrengungen unternommen (vgl. Kapitel 2.4.1):

- Die aktuell gültige Abgasnorm Euro-6 berücksichtigt einen Grenzwert für die Summe aller VOC-Komponenten, jedoch wird keine Aussage über die VOC-Zusammensetzung getroffen und damit auch nicht das unterschiedliche Gefährdungspotential

³ HC -Emissionen beschreiben die Stoffklasse vielfältiger Kohlenstoff- und Wasserstoff-Verbindungen. Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMHC) sind reine Kohlenwasserstoffe unter Ausschluss von Methan (CH_4). VOC-Emissionen umfassen hingegen sowohl die Emissionen reiner Kohlenwasserstoffe (NMHC) als auch die der oxigenierten Substanzen. Zur Abgrenzung gegenüber dem klimawirksamen, aber photochemisch wenig reaktiven Methan wird in der Luftchemie häufig der Begriff Nicht-Methan-VOC (NMVOC) verwendet.

bestimmter Substanzen berücksichtigt. Ohne Kenntnis der detaillierten VOC-Zusammensetzung kann keine umfassende gesundheitliche Bewertung der Emissions-Mixe vorgenommen werden. Gleiches gilt für die vergleichende Bewertung der Ozon-Bildungspotentiale.

- Des Weiteren werden die Stickstoffoxide NO und NO₂ gemäß der gesetzlichen Abgasnorm als Summe NO_x erfasst und nicht getrennt voneinander betrachtet. Dies wäre angebracht, weil NO und NO₂ unterschiedliche gesundheitliche Schadenswirkungen besitzen.[146,147]
- Für Treibhausgase wie CO₂ und N₂O existieren keine gesetzlichen Grenzwerte. Einzig für CO₂ ist ein Zielwert von 95 g/km für das Jahr 2021 vorgegeben, was jedoch keinen gesetzlich reglementierten Grenzwert darstellt. N₂O besitzt ein CO₂-Äquivalent von 298 und ist bislang gesetzlich nicht reglementiert, obwohl diese Substanz im Straßenverkehr vermehrt durch den Einsatz von SCR-Reinigungstechnologien freigesetzt wird.

Die Wirkung alternativer Kraftstoffe auf die Emissionen unter realen Fahrbedingungen sowie ihre luftchemischen Auswirkungen und ihr Einfluss auf das Ozonbildungspotential sind noch unzureichend erforscht. Das Ozonbildungspotential hängt von den Konzentrationen der flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) und der Stickoxide ab, wobei NO_x aus NO und NO₂ besteht, die unterschiedlich zur Ozonbildung beitragen. Konventionelle Portable Emissions Measurement Systems sind nicht mit der breiten Messungen von Schadstoffen und Klimagasen ausgestattet. Insbesondere fehlen kontinuierliche VOC-Messungen, die Differenzierung von NO und NO₂ sowie die Messung von N₂O.

Der potenziell CO₂-neutrale Herstellungsprozess alternativer Kraftstoffe könnte eine bedeutende Rolle bei der Reduzierung verkehrsbezogener Treibhausgasemissionen spielen. In welchem Ausmaß die Verwendung alternativer Kraftstoffe zur Verminderung verbrennungsbedingter Schadstoffemissionen beitragen kann und welche luftchemischen Auswirkungen und Folgen auf das Ozonbildungspotential sie haben, bleibt jedoch unklar. Gerade im Zusammenhang mit der geplanten Einführung der zukünftigen Abgasnorm Euro-7, die bislang für das Jahr 2025 vorgesehen ist, wird sowohl eine Erweiterung der Anzahl limitierter Schadstoff- und Treibhausgaskomponenten als auch eine Reduzierung der bisherigen Emissionsgrenzwerte in Verbindung mit einem stärkeren Fokus auf Real Driving Emissions erwartet. Daher untersucht diese Arbeit, in welchem Ausmaß alternative Kraftstoffe zur Verminderung verbrennungsbedingter Schadstoffemissionen und zur Reduktion verkehrsbezogener Treibhausgasfreisetzungen beitragen können und welche luftchemischen Auswirkungen und

Folgen alternative Kraftstoffe auf das Ozonbildungspotential haben, das von VOC und NO_x abhängt.

Im nachfolgenden Kapitel wird die Entwicklung des on-board PEMS beschrieben, mit welchem die derzeit reglementierten Schadstoffe gemäß der Abgasnorm Euro-6 vermessen werden können. Darüber hinaus erlaubt das hier entwickelte PEMS-System die Speziation der NO_x -Komponenten NO und NO_2 , die sekundengenaue Erfassung von N_2O , der Summe aller Kohlenwasserstoffe und die Sammlung von VOC-Abgasproben zur nachfolgenden Analyse der differenzierten VOC-Zusammensetzung. Die hier entwickelte on-board-Technik wird für eine vergleichende Bewertung von konventionellen und vielversprechenden alternativen Drop-In Kraftstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen sowie synthetische Kraftstoffe hergestellt nach dem PtF-Verfahren herangezogen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird untersucht, welchen Einfluss der Einsatz alternativer Kraftstoffe auf die Luftqualität primärer und sekundärer Schadstoffe in der Zukunft haben, indem unter definierten Randbedingungen das Emissionsverhalten konventioneller Kraftstoffe mit dem der alternativen Kraftstoffe verglichen wird. Dies soll in den folgenden Kapiteln untersucht werden.

3 Aufbau des on-board Messsystems und Versuchsplanung

Das vorliegende Kapitel 3 beschreibt im ersten Teil den Aufbau des entwickelten on-board Messsystems. Es werden die hardwarebasierte Systementwicklung und die dafür nötige softwarebasierte Benutzeroberfläche vorgestellt. Dabei werden sowohl die Messvorschriften der EU-Kommission als auch die daraus resultierenden technischen Rahmenbedingungen berücksichtigt. Im zweiten Teil des Kapitels wird der Versuchsablauf der Messungen und die Erstellung der Emissionskennfelder auf Basis der ermittelten primären Emissionen der on-board Messungen vorgestellt. Anschließend werden Methodiken vorgestellt, welche im Kapitel 4 die vergleichende Analyse und die Beschreibung der sekundärer Schadstoffbildung aus den ermittelten Abgas-Szenarien erlauben. Basis für diese Untersuchungen ist ein aktuelles Modell der Photooxidantienbildung (MCM 3.3.1), mithilfe dessen eine detaillierte Beschreibung der ablaufenden photochemischen Umsetzungsprozesse durchgeführt werden kann.

Abbildung 3-1 zeigt das entwickelte PEMS mit seiner Messsensorik und den wesentlichen Messgrößen. Weiterhin wird der Prozessablauf des RDE-Abgastestverfahrens in drei Schritten gezeigt. Dabei wird das Messsystem im Kapitel 3.1, 3.2 und 3.3, die Datenverarbeitung im Kapitel 3.4.1 sowie 3.4.2 und die Datenauswertung im Kapitel 4 dieser Arbeit vorgestellt und erläutert.

Das PEMS ist ein kompaktes on-board Messsystem, welches gasdicht mit dem Auspuffendrohr verbunden wird, teils außen auf dem Gepäckträger und teils im Fahrgast-Innenraum im Kofferraum montiert wird. Dieser Aufbau besitzt den Vorteil, dass die Messgeräte und Sensoren sich ortsnah an den Abgasentnahmepunkten des Auspuffendrohrs befinden und daraus eine kurze Leitungslänge für die Probenahme resultiert. Weiterhin besitzt das PEMS eine eigenständige Stromversorgung, die durch ein Batterie-Management-System (BMS) geregelt wird. Das BMS ist unabhängig von der Bordversorgung des Versuchsfahrzeugs, so dass weder das autarke PEMS noch die elektrische Verbraucherleistung des Versuchsfahrzeugs Einfluss auf die Messergebnisse während den Abgasuntersuchungen haben.

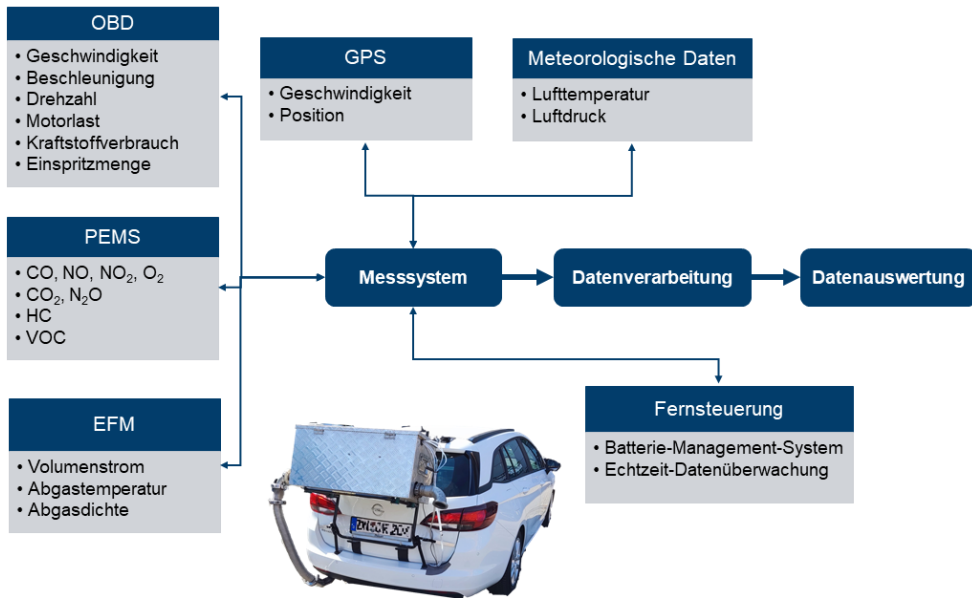


Abbildung 3-1: Übersicht der wesentlichen Messgrößen des entwickelten Messsystems und der Prozessablauf des RDE-Abgastestverfahren am Versuchsfahrzeug Opel Astra K 1.2 Turbo mit den Hauptkomponenten der on-board Diagnose (OBD), dem Volumenstrommesser (Exhaust Flow Meter, EFM), dem Portablen Emissions Messsystem (PEMS) und dem Globalen Positionsbestimmungssystem (Global Positioning System, GPS)

Grundsätzlich besteht das entwickelte Messsystem aus der hardwarebasierten Messsensorik und einer Mensch-Maschine-Schnittstelle (Human Machine Interface, HMI), welche sich aus einer HMI-Software und einem Rechner zusammensetzt. Die Messsensorik führt dabei die Messgrößen der Gasphasenmessung des PEMS und des EFM, fahrzeugspezifische Messgrößen der OBD-Schnittstelle, GPS-Daten und meteorologische Messdaten zusammen. Die entwickelte HMI-Software erfasst die Echtzeitdaten der Messgeräte und Sensoren mit einer Datenrate von 1 Hz und speichert diese ab.

Die HMI-Software übernimmt die Automatisierung der Messsensorik während des Abgastestverfahrens und ist für die automatische Kalibrierung zuständig. Während des Abgastestverfahrens können die Messwerte instantan angezeigt, als Zwischenergebnisse analysiert und ausgegeben werden. Zusätzlich kann bei einer vorhandenen Internetverbindung das BMS ferngesteuert werden und eine Echtzeit-Datenüberwachung von außerhalb des Messfahrzeugs über einen Remote-Zugriff bewerkstelligt werden. Das entwickelte Messsystem kann in seinem vorgestellten Aufbau nicht kommerziell erworben werden. Der modulare

Aufbau der HMI-Software erlaubt bei Bedarf die einfache Integration weiterer Messgeräte und Sensoren.

3.1 Hardwarebasierte Systementwicklung

Im Folgenden wird die hardwarebasierte Systementwicklung des PEMS erläutert. Bei der Entwicklung aus der Sicht der Hardware wird insgesamt zwischen vier Ebenen differenziert [130]. Die unterste Ebene ist die physikalische Ebene des PEMS und besteht aus Aktuatoren, Sensoren und Gasanalysatoren, die im direkten Kontakt mit den zu vermessenden Größen stehen. Dazu zählen elektromagnetische Ventile für die Gasphasenmessung, Temperatur- und Drucksensoren und die verwendeten Gasanalysatoren. Diese physikalische Ebene wird mit der Verbindungsebene an das Messsystem gekoppelt. Die Verbindungsebene des PEMS ist durch analoge Verbindungen, durch Bus-Verbindungen wie CAN-Bus und durch die serielle Kommunikation über RS485 gekennzeichnet. Die HMI-Software ist ein Teil des Messsystems und übernimmt die Automatisierung der Messsensorik während des Abgastestverfahrens. Anschließend werden die Messdaten gespeichert und in der Datenverarbeitungsebene in Emissionskennfelder und in Ozonbildungsraten überführt. Die einzelnen Ebenen der generellen Struktur des PEMS aus Sicht der Hardware-Architektur wird in Abbildung 3-2 gezeigt.

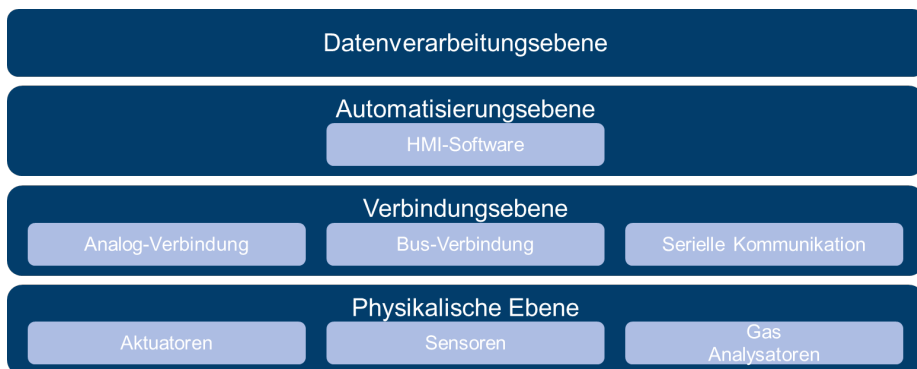


Abbildung 3-2: Generelle Struktur des PEMS aus der Sicht der Hardware-Architektur

Die Notwendigkeit für den Einsatz des PEMS in unterschiedlichen Fahrzeugen führt zu technischen Anforderungen für die hardwarebasierte Systementwicklung. Die Erfüllung der reglementierten Rahmenbedingungen der EU-Kommission (vgl. Kapitel 2.4.1) der RDE-Abgastestverfahren für Pkw führt zu folgenden technische Anforderungen bei der Entwicklung des PEMS:

- **Batteriekapazität:** Ausreichend für eine RDE-Versuchsfahrt von 90 bis 120 Minuten, entsprechend von 500 bis 700 Wh, abhängig von den Energieanforderungen der Sensoren und Geräte.
- **Kompakte Außenmaße:** Maximale Abmessungen von 680mm (Breite) und 920mm (Höhe), um den variablen Einsatz in unterschiedlichen Fahrzeugtypen, einschließlich Kleinstwagen, zu ermöglichen.
- **Gesamtgewicht:** Maximal 7% des Fahrzeuggewichts, was bei einem durchschnittlichen Fahrzeuggewicht von 1400 kg etwa 100 kg entspricht, um den Einfluss auf die Abgasemissionen zu begrenzen..

Für die Rahmenkonstruktion des PEMS wurde das Strebenprofil Item Profil 6 30*30 in einer Leichtbauweise gewählt [148]. Für das 77 kg schwere PEMS eignet sich besonders das gewichtsoptimierte Item Profil 6 aus Aluminium, da es für den geforderten Lastfall hinreichend stabil ist. Die Außenmaße der Rahmenkonstruktion wurden so gewählt, dass das PEMS problemlos auf den Rücksitz eines Kleinstwagens montiert werden kann. Abbildung 3-3 zeigt die zweiteilige Rahmenkonstruktion des PEMS. Diese kann nach Bedarf als ein gestapeltes System mit den Außenmaßen 1200mm*482mm*550mm rechts im Bild oder als zwei einzelne Würfelteile mit den Außenmaßen 600mm*482mm*550mm links im Bild genutzt werden.

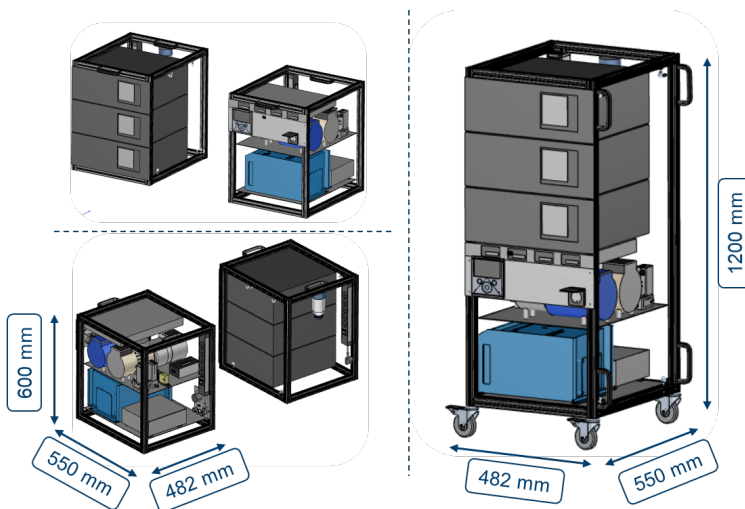


Abbildung 3-3: Außenmaße der Rahmenkonstruktion des entwickelten PEMS in Form eines CAD-Modells

Unter Beachtung der gesetzlichen RDE-Rahmendbedingungen und der daraus resultierenden technischen Anforderungen wird in den nachfolgenden Abschnitten die Stromversorgung, die Gasphasenmessung und die Messung technischer Fahrzeugparameter erläutert.

3.1.1 Stromversorgung

Die gesamte Leistungsaufnahme aller Einzelkomponenten des PEMS beträgt 550 W. Für die Berechnung der Kapazität der 12V Batterie wurde eine garantierte Betriebsdauer von 2.5 h und ein Sicherheitsfaktor von 1.75 festgelegt und folglich als hinreichende Nennkapazität von 200 Ah berechnet.

Das Messsystem wird von einem Lithium LiFePO₄ mit 12.8 V und 200 Ah Akku autark betrieben, welches zusammen mit einem umfangreichen BMS eingesetzt wird. Abbildung 3-4 zeigt den schematischen Aufbau des BMS. Das BMS dient zur Überwachung des Versorgungsstatus des Messsystems und ist unabhängig von der Bordversorgung des Versuchsfahrzeugs. Ein Wechselrichter Victron Energy Multiplus 3000 ermöglicht zum einen die Versorgung des PEMS mit 220 V Wechselstrom bei Akkubetrieb oder aber die direkte Stromversorgung durch das öffentliche Stromnetz. Zusätzlich fungiert der Victron Energy Multiplus 3000 als Ladegerät für den verwendeten Lithium Akku. Letzteres ermöglicht das gleichzeitige Aufladen des Akkumulators und die Versorgung des PEMS durch das Stromnetz in der Vorbereitungs-Halle. Im Falle eines Netzausfalls oder bei einer Unterbrechung des Landstroms übernimmt der Wechselrichter unterbrechungsfrei die Stromversorgung der angeschlossenen Einzelkomponenten des PEMS [149]. Als Teil der Permanent-Überwachung des Akkumulator-Systems werden mittels eines Smart Shunts der Batteriestrom und die Batteriespannung überwacht, um jederzeit den Ladezustand und die restliche Batterielaufzeit berechnen und anzeigen zu können [150]. Ergänzt wird das BMS durch die Steuereinheit Color Control GX[151], die eine Überwachung, Steuerung und Konfiguration vor Ort sowie aus der Ferne ermöglicht.

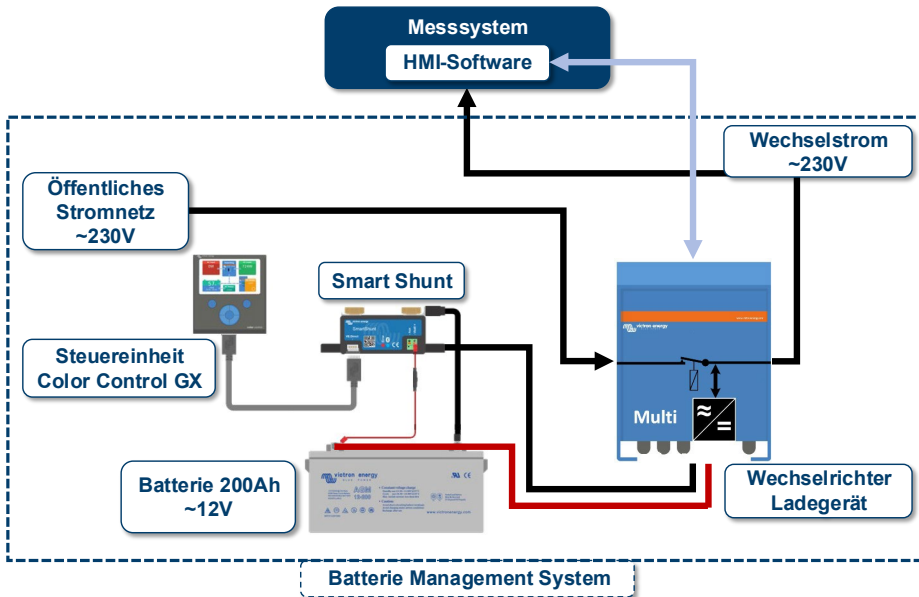


Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau des Batterie-Management-Systems als Teil des PEMS

3.1.2 Gasphasenmessung

Das PEMS wurde mit einer umfangreichen Messsensorik ausgestattet, welche kontinuierliche Gasphasenmessungen von CO, CO₂, O₂, NO, NO₂, N₂O sowie HC erlaubt und zusätzlich diskontinuierliche Kohlenwasserstoff-Probenahme in zuvor evakuierte SilcoSteel-Edelstahlbehälter ermöglicht. Der entwickelte Aufbau wird in einem schematischen Gasphasenlaufplan in Abbildung 3-5 gezeigt. Der EFM vom Hersteller Sensors Inc.[152] wird gasdicht mit dem Auspuffendrohr verbunden und vermisst kontinuierlich den gesamten Abgasvolumenstrom des Versuchsfahrzeugs. An dem EFM werden kontinuierlich drei separate Abgasströme über eine Verdünnungseinheit angesaugt und analysiert. Zusätzlich besteht die Möglichkeit zur Verdünnung der Abgasemissionen, welche über eine geregelte Zugabe eines Volumenstroms von synthetischer Luft realisiert wird.

kontinuierliche HC-Messung als auch der dritte Teilstrom von 2.2 L/min zur diskontinuierlichen Bestimmung der Mischungsverhältnisse von ausgewählten Kohlenwasserstoffen werden nicht durch eine Kühlfalle geleitet. Andernfalls könnten die oxigenierten Substanzen in dem Kondenswasser gelöst und nicht durch die Gasphasenmessung erfasst werden.

Die dritte Pumpe fördert kontinuierlich einen Volumenstrom von 2.2 L/min. Dieser Teilstrom dient zur diskontinuierlichen Bestimmung der Mischungsverhältnisse des C₂-C₁₃ VOC-Mixes mittels CVS-Verfahren. Dabei werden für eine vorgegebene Dauer zuvor evakuierte drei SilcoSteel-Behälter mit Abgasproben befüllt und später im Labor mittels gaschromatographischer Analyse untersucht. Ein vorangestelltes Ventil unmittelbar nach dem Verteilpunkt agiert wie eine kritische Düse und gewährleistet in einem Druckbereich von 0 bis 0.5 bar einen konstanten Volumenfluss, welcher unabhängig von dem Druckverhältnis ist und auf diese Weise eine proportionale Probenahme erlaubt. Während der Befüllung der zuvor evakuierten Behälter wird das Ventil 1 vor der Vakuumpumpe 1 geschlossen und das jeweilige VOC-Ventil des zu befüllenden SilcoSteel-Behälters geöffnet und nach Ablauf der eingestellten Befüllzeit wieder geschlossen.

Zur Vermeidung von chemischen Reaktionen in Einlässen und Gasleitungen werden Komponenten aus Teflon (PFA) verwendet, welches sich auf Grund seiner Inertheit und seiner glatten Oberfläche für diesen Einsatzzweck anbietet.

Gaschromatographisches System

Nach der Probenahme mittels PEMS werden die SilcoSteel-Edelstahlbehälter mit synthetischer Luft auf 3 bar aufgedrückt und an das gaschromatographische System (GC) angeschlossen. Anschließend werden die in den Proben enthaltenen C₂ bis C₁₃-Kohlenwasserstoffe mittels GC im Labor analysiert. Das hier eingesetzte gaschromatographische System wird seit langem erfolgreich für luftchemische Spurengasanalysen eingesetzt [157,158]. Das System ist mit einer kryogenen Anreicherungseinheit zur Empfindlichkeitssteigerung ausgestattet und verwendet als Nachweissystem einen Flammenionisationsdetektor (FID) [12,159]. Abbildung 3-6 zeigt das verwendete gaschromatographische System mit Anreicherungseinheit, den Gaschromatographen mit FID, pneumatischem Ventilsystem und die Probenbehälter.

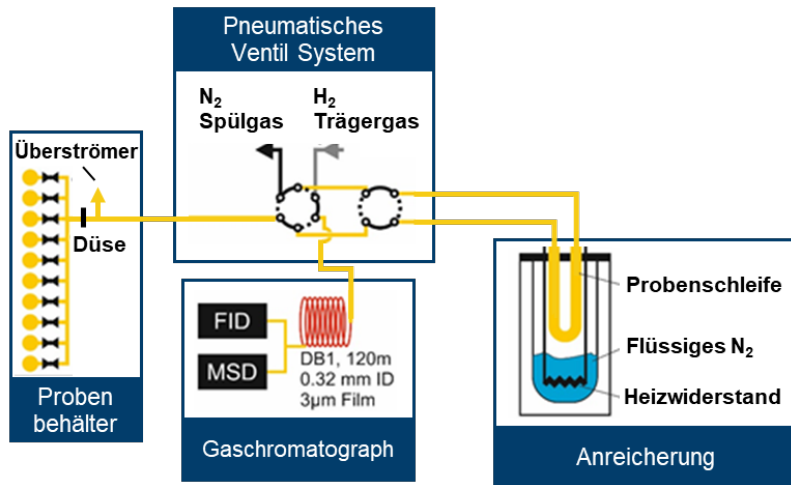


Abbildung 3-6: Gaschromatographisches System mit Anreicherungseinheit, Gaschromatographen inklusive Flammenionisationsdetektor (FID) sowie Massenspektrometer (MSD), pneumatisches Ventil System und Probenbehälter nach Ehlers et al.[11]

Zu Beginn werden die Probenbehälter vollautomatisiert für jeden Analysevorgang einzeln geöffnet und die Probenluft durch die Anreicherungseinheit geleitet, wobei überschüssige Probenluft über einen Überströmer abgelassen wird. In der Anreicherungseinheit wird bei einer Temperatur von -196°C die notwendige Aufkonzentrierung der Kohlenwasserstoffe erreicht, indem die Probenschleife kontinuierlich mit kaltem Stickstoffgas umspült wird. Unmittelbar vor Beginn des Chromatografie-Vorgangs wird die Probenschleife auf 150°C aufgeheizt und die nun gasförmigen VOCs werden auf den Trennsäulenkopf gegeben. Anschließend wird der Analysevorgang mit dem Trägergas H_2 auf der 120 m langen Kapillarsäule gestartet und ein voreingestelltes Temperaturprogramm durchlaufen [160]. Die Quantifizierung der einzelnen Substanzen der Probe erfolgt mit dem FID, wobei die Identifizierung und Quantifizierung der Kohlenwasserstoffpeaks über die Messung eines 74-Komponenten-Prüfgases durchgeführt wird. Bei Co-Elutionen oder beim Auftreten unbekannter Peaks wird zusätzlich ein parallel geschaltetes Massenspektrometer (MSD) zur Identifikation herangezogen. Die Analogsignale des FID werden mittels Analog-Digitalwandler an den Datenerfassungsrechner, der mit der Auswertesoftware Agilent ChemStation ausgestattet ist, gesendet und ausgewertet.

3.1.3 Messung technischer Fahrzeugparameter und Abgasdurchflusses

Neben den Messgrößen der Gasphasenmessung werden der Abgasvolumenstrom des EFM, fahrzeugspezifische Messgrößen der OBD-Schnittstelle, meteorologische Messdaten und GPS-Daten vom PEMS während des Abgastestverfahrens aufgezeichnet.

Volumenstrommessung

Anknüpfend an Abbildung 3-1 vermisst das EFM neben dem sekundaufgelösten Abgasvolumenstrom ebenfalls die Abgastemperatur und die Abgasdichte. Die gesamte Messeinheit des Semtech EFM-HS ist in Abbildung 3-7 gezeigt und ist außen in einem wasserdichten Aluminiumgehäuse auf dem Gepäckträger des Versuchsfahrzeugs montiert. Das EFM besteht aus einem Elektronikmodul, einem Strömungsrohr inklusive Röhrenelektronik, einem Kabelbaum sowie einem USB-Verbindungskabel zwischen dem Elektronikmodul und dem Messrechner des PEMS. Das EFM arbeitet nach dem Messprinzip des Pitot-Rohrs und basiert auf der Nutzung der Bernoulli-Effektes für die Berechnung des Volumenstroms.

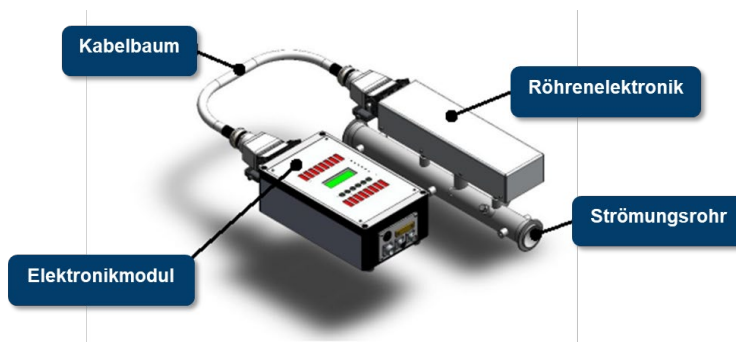


Abbildung 3-7: Einzelkomponenten der Volumenstrommesseinheit Semtech EFM-HS nach Sensors Inc.[152]

Zur Aufzeichnung der Messdaten wird eine grafische Oberfläche des Semtech EFM-HS genutzt. Neben der Funktion zur Kalibrierung zeigt die kommerzielle EFM-HS Software den gemessenen Volumenstrom, die Abgastemperatur und die Abgasdichte in Echtzeit grafisch an und speichert diese in einer Textdatei ab [161].

Technische Fahrzeugparameter

Die OBD-Schnittstelle liefert über das CAN-Bussystem des Fahrzeugs Messgrößen wie die momentane Fahrzeuggeschwindigkeit, Beschleunigung, Drehzahl, Motorlast,

Kraftstoffverbrauch und Einspritzmenge. Zum Auslesen dieser Größen wird das Diagnoseauslesegerät Snooper+ des Herstellers WOW Würth im Fahrzeuginnenraum eingesetzt [162]. Dieses Diagnosegerät ermöglicht eine Aufzeichnung der ausgewählten Echtzeit-Daten und kann kabellos über Bluetooth mit dem Messrechner des PEMS verbunden werden. Die dazu gehörige WOW-Diagnosesoftware speichert die Messdaten als Textdatei ab, kann jedoch während der Aufzeichnung den zeitlichen Verlauf der Messdaten grafisch nicht anzeigen [163].

Weiterhin werden neben den technischen Fahrzeugparametern vom Messfahrzeug gemessene meteorologische Daten wie die Außenlufttemperatur über die OBD-Schnittstelle des Fahrzeugs mit dem Diagnoseauslesegerät Snooper+ aufgezeichnet.

GPS-Daten

Zur Aufzeichnung der GPS-Positionsdaten, dem Routenprofil, der Höhenmeter sowie der Geschwindigkeit wird der GPS-Empfänger Navilock NL-8022 Multi GNSS mit dem U-Blox 8 Chipsatz genutzt [164]. Der GPS-Empfänger wird mittig auf dem Gepäckträger des Versuchsfahrzeugs befestigt und über ein 4.5 m langes USB-Verbindungskabel mit dem Messrechner des PEMS verbunden. Zur Speicherung der Echtzeit-Messdaten wird eine am IEK-8 entwickelte Ausleseroutine auf Basis von LabVIEW genutzt [165].

3.2 Softwarebasierte Benutzeroberfläche

Im Gegensatz zum Datenaufzeichnungssoftware-Modul des EFM, zur technischen Datenaufzeichnungssoftware für die Fahrzeugparameter der OBD-Schnittstelle über das Diagnoseauslesegerät Snooper+ und zur GPS-Datenaufzeichnungssoftware existiert für die verwendete Messsensorik der Gasphasenmessung (vgl. Kapitel 3.1.2) keine kommerzielle Software. Das Kapitel 3.2 beschreibt die entwickelte HMI-Software des PEMS zur Visualisierung der Messdaten in Echtzeit, zur Speicherung sowie zur Ansteuerung der CVS-Probenahme.

Analog zu der Hardware-Architektur in Abbildung 3-2 lässt sich die PEMS-Messdatensoftware ebenfalls in vier Ebenen untergliedern [130]. Die unterste Ebene ist die physikalische Ebene des PEMS und besteht aus Aktuatoren, Sensoren und Gasanalysatoren, die im direkten Kontakt mit den zu vermessenden Größen stehen. Die physikalische Ebene wurde durch geeignete Gerätetreiber mit der Ebene der Datenerfassung und Datenausgabe gekoppelt. Die erfassten Messdaten werden mittels Prozessgrößenverwaltung an die Ebene der

Datenverarbeitung und Automatisierung weitergegeben. Die Prozessgrößenverwaltung erteilt den erfassten Messdaten eindeutige Identifikationsschlüssel (ID) oder eindeutige Namen, die bei der Datenverarbeitung für Formelberechnungen und Datensicherung verwendet werden.

Die während der Datensicherung erzeugten Textdateien bilden die Schnittstelle zu weiteren Systemen. Auf der Schnittstellenebene werden diese Textdateien in einem weiteren Schritt mithilfe von IDL-Skripten und mit Python-basierten Routinen weiterverarbeitet und für die Erstellung der Emissionsmatrizen in Kapitel 3.4.1 und die Modellierung der kumulierten Ozonbildung in Kapitel 3.4.2 genutzt. Die einzelnen Ebenen der generellen Struktur des PEMS aus Sicht der Software-Architektur werden in Abbildung 3-8 gezeigt.

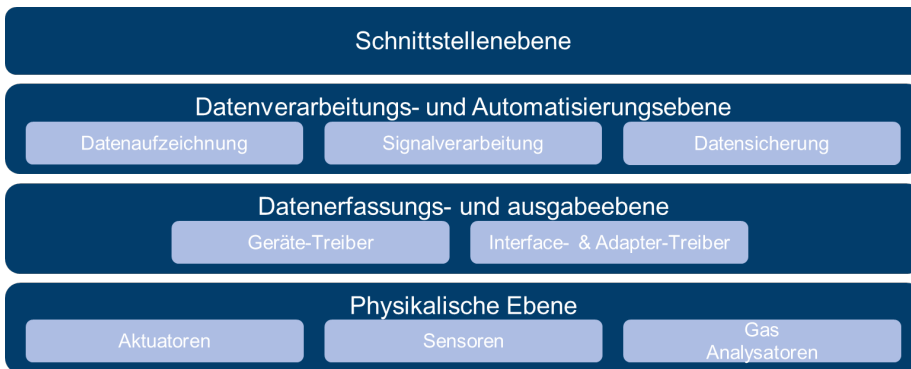


Abbildung 3-8: Generelle Struktur des Messsystems aus der Sicht der Software-Architektur

Die entwickelte HMI-Software dient zur Datenvisualisierung und Datensicherung der sekundlich erfolgenden Bestimmung von CO, CO₂, O₂, NO, NO₂ und N₂O. Die dafür entwickelte Methodik ist in Kapitel 3.2.1 erläutert. Die Visualisierung und Sicherung der HC-Messdaten erfolgt durch eine DASyLab[®]-Routine [166]. Weiterhin werden Metadaten wie Temperatur, Druck und Volumenströme in den Gasleitungen in unmittelbarer Nähe der CVS-Proben gemessen, gesichert und in Echtzeit visualisiert. Die diskontinuierliche Bestimmung der Mischungsverhältnisse von ausgewählten Kohlenwasserstoffen mittels CVS-Verfahren wird manuell mit der VOC-Probenahmefunktion realisiert, die im Kapitel 3.2.2 beschrieben ist.

Zur Entwicklung der HMI-Software des PEMS wurde die C++ Klassenbibliothek PyQt[167] verwendet. PyQt vereint die plattformübergreifende Programmiersprache Python mit der Entwicklung von anwendungsorientierten Programmen und Benutzeroberflächen. Anschließend wurde mithilfe von PyInstaller[168] eine eigenständige Programmdatei erstellt, die bei den Abgasuntersuchungen auf dem Messrechner eingesetzt wurde.

3.2.1 Datenvisualisierung und Datensicherung in Echtzeit

Das Auslesen der Messdaten wie CO, CO₂, O₂, NO, NO₂ und N₂O der Gasanalysatoren erfolgt über die RS485-Schnittstelle. Die Kommunikation zwischen den Gasanalysatoren und dem Messrechner erfolgt über das Kommunikationsprotokoll Modbus RTU[169] mithilfe der Python-Bibliothek PyModbus[170]. Im RTU-Modus versenden die Gasanalysegeräte die Messdaten in einem binären Format, welche mit der Bibliothek PyModbus auf dem Messrechner dekodiert werden und als Volumenkonzentrationen ausgegeben werden. Das Auslesen der Druck- und des Temperaturmesswerte des Druckaufnehmers HBM P3 [171] erfolgt mit dem Multifunktions-Datenerfassungsgerät NI 6218[172] und der Python-Bibliothek Nidaqmx[173]. Die Messdaten werden als Spannungswerte übertragen und die Temperatur in °C sowie der Druck in bar umgerechnet. Das gleiche Prozedere erfolgt mit dem Auslesen des Volumenstroms mittels Massenflussmesser, bei dem der Spannungswert in einen Volumenstrom mit der Einheit l/min umgerechnet wird.

Eine mögliche grafische Darstellung von Klassen, Schnittstellen und deren Beziehungen zueinander in der objektorientierten Programmierung ist das Strukturdiagramm der Unified Modeling Language (UML), welches als Klassendiagramm bezeichnet wird [174]. Abbildung 3-9 zeigt ein vereinfachtes Klassendiagramm der entwickelten HMI-Software. Das Klassendiagramm ist in die drei Bereiche Klassenname (Oben), Attribute (Mitte) und Operationen (Unten) unterteilt. Die Verbindungslinie mit der ausgefüllten Raute verdeutlicht die Beziehungen zwischen den Klassen, welche in diesem Fall als Komposition bezeichnet wird. Eine Komposition beschreibt eine existentielle Abhängigkeit zwischen den Klassen, die nicht ohneinander existieren können. Die in Abbildung 3-9 gezeigten Klassen, Attribute und Operationen sind aus Gründen der Vereinfachung mit einem *i* markiert, um eine Mehrfachnennung zu vermeiden.

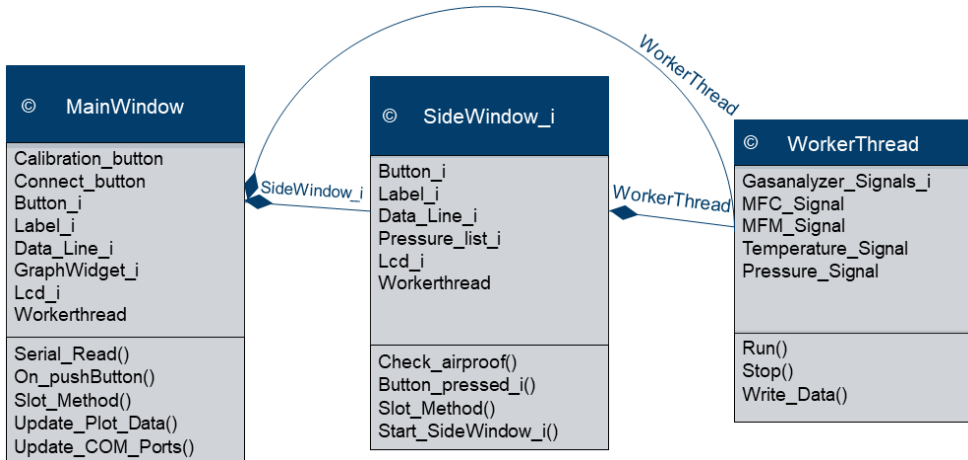


Abbildung 3-9: Klassendiagramm der entwickelten HMI-Software als Teil des PEMS

Die HMI-Software basiert im Wesentlichen auf den drei Klassen *WorkerThread*, *MainWindow* und *SideWindow_i*. Der *WorkerThread* ist die Steuerungseinheit der Software, welche durch die Operationen *Run()* gestartet und durch *Stop()* angehalten wird. Der Abschnitt mit Attributen zeigt alle zu verarbeitenden Signale des *WorkerThread*. Dazu zählen die Signale der Gasanalysatoren wie CO, CO₂, O₂, NO, NO₂ sowie N₂O und die Signale des Multifunktions-Datenerfassungsgerät NI 6218 für Temperatur, Druck sowie Volumendurchfluss. Durch das Starten des *WorkerThread* wird die Ereignisschleife gestartet und die definierten Signale werden mit einer Frequenz von 1 Hz ausgelesen und mit der Operation *Write_Data()* in Textdateien gespeichert. In der Schleife findet die Umrechnung der einzelnen Signale in die gewünschte Einheit statt. Am Ende der Schleife werden die Signale ausgesendet und so dem gesamten Programm frei zur Verfügung gestellt.

Das Hauptmenüfenster *MainWindow* ist direkt mit dem *WorkerThread* verknüpft und besitzt Tasten, Eingabezeilen, Beschriftungen, LCD-Anzeigen und Diagramm-Widgets als Attribute. Es greift auf die Bibliotheken Matplotlib und Pyqtgraph zurück, um die Messdaten in einem zeitlichen Verlauf grafisch darzustellen. Operationen wie *Slot_Method()* fangen die ausgesendeten Signale des *WorkerThread* und verbinden diese mit den grafischen Objekten. Die Operationen *Serial_Read()*, *Update_Plot_Data()* und *Update_COM_Ports()* aktualisieren die Sekundendaten des *WorkerThread*, wohingegen *On_pushButton()* ereignisgesteuerte Funktionen hervorruft bei Betätigung einer Taste. Weiterhin kann über das Hauptfenster die automatische Kalibrierung der Gasanalysatoren durchgeführt werden. Dabei werden an jeden Gasanalysator über das Multifunktions-Datenerfassungsgerät NI 6218 ein 5 V-Signal für eine

Dauer von 3 s gesendet, welches die automatische Kalibrierung starten lässt. Weiterhin enthält das Hauptmenüfenster die VOC-Probenahmefunktion, die im folgenden Kapitel 3.2.2 beschrieben ist.

Das Seitenfenster *SideWindow_i* ist analog zum *MainWindow* direkt mit dem *WorkerThread* verbunden und besitzt Tasten, Eingabezeilen, Beschriftungen und LCD-Anzeigen als Attribute. Zusätzlich ist *SideWindow_i* mit dem *MainWindow* gekoppelt und empfängt die Signale des *WorkerThread* über *Slot_Method()*. Die Operation *Check_airproof()* überprüft den Innendruck des jeweiligen SilcoSteel-Behälters, in dem bei Aufruf dieser Funktion das Ventil des jeweiligen Behälters geöffnet wird und das Haupteinlassventil sowie Auslassventil geschlossen wird.

3.2.2 VOC-Probenahmefunktion

Die VOC-Probenahmefunktion kann aus dem Hauptmenüfenster *MainWindow* angesteuert werden und dient zur diskontinuierlichen Sammlung von Außenluft für die nachfolgende Bestimmung der Mischungsverhältnisse von ausgewählten Kohlenwasserstoffen mittels CVS-Verfahren. Insgesamt können drei SilcoSteel-Behälter einmalig befüllt werden. Nach dem Gasphasenlaufplan in Abbildung 3-5 besitzt jeder Behälter ein CVS-Zylinderventil, welches bei Befüllung für eine vorgegebene Zeit oder bis zu einem Drucklimit geöffnet wird. Weiterhin befindet sich nach der kritischen Düse zur Sammlung proportionaler Probenahmemenge das Hauptventil und in unmittelbarer Nähe zur Vakuumpumpe 1 das Pumpenventil. Die Ansteuerung der 24 V-Ventile erfolgt über das 5 V-Steuersignal des Multifunktions-Datenerfassungsgeräts NI 6218 und einem dafür entwickelten elektrischen Schaltkreis mit einer 230 V-Stromversorgung der Ventile.

Das Programmablaufdiagramm der VOC-Probenahmefunktion ist in Abbildung 3-10 gezeigt. Im stationären Betrieb wird ein konstanter Volumenstrom gefördert, dabei ist die VOC-Probenahmefunktion inaktiv, das Ventil der SilcoSteel-Behälter geschlossen und das Hauptventil sowie das Pumpenventil geöffnet.

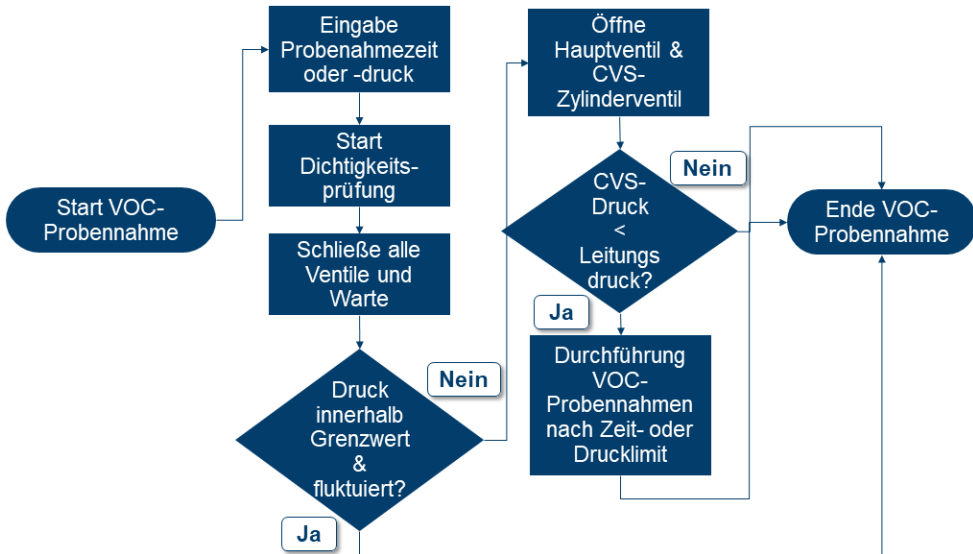


Abbildung 3-10: Programmablaufdiagramm der entwickelten VOC-Probennahmefunktion inklusive Dichtigkeits- und Druckprüfung unter Einhaltung der DIN EN 1779[175] Norm für die Messung des Differenzdrucks

Bei Betätigung der VOC-Probennahmefunktion wird eine maximale Probenahmezeit oder ein maximaler Behälter-Auffülldruck eingegeben und die Dichtigkeits- und Druckprüfung nach der DIN EN 1779 Norm[175] gestartet. Dabei werden alle Ventile geschlossen und zunächst die Dichtigkeitsprüfung durchgeführt. Im Falle einer Leckage wird der Programmablauf abgebrochen, die VOC-Probennahme beendet und der stationäre Betrieb fortgesetzt. Im Falle einer erfolgreichen Dichtigkeitsprüfung wird das Pumpenventil geschlossen, das Hauptventil sowie das Ventil des jeweiligen SilcoSteel-Behälters geöffnet und die Druckprüfung durchgeführt. Im Falle eines bereits gefüllten SilcoSteel-Behälters wird der Programmablauf abgebrochen, die VOC-Probennahme beendet und der stationäre Betrieb weitergeführt. Im Falle einer erfolgreichen Druckprüfung werden die Behälter nach dem vorgegeben Zeit- oder Drucklimit befüllt und nach erfolgreicher Befüllung der stationäre Betrieb fortgesetzt.

3.3 Übersicht der Messtechnik des on-board Messsystems

Ein on-board Messsystem mit umfangreicher Messtechnik zur Vermessung von Real Driving Emissions unter realen Verkehrsbedingungen im Straßenverkehr wurde entwickelt. Die vom Fahrzeug unabhängige Stromversorgung, die kompakten Außenmasse sowie das geringe

Gewicht des PEMS ermöglichen einen Einsatz in unterschiedlichen Fahrzeugen. Abbildung 3-11 zeigt den Messaufbau des entwickelten PEMS in den untersuchten Fahrzeugen.



Abbildung 3-11: Messaufbau des **Portablen Emissions Mess Systems (PEMS)** in den Versuchsfahrzeugen: Volkswagen T5 2.0 TDI (links), Opel Astra K 1.2 Turbo (Mitte) und Dacia Duster II 1.6 SCe 115 LPG (Rechts)

Für das entwickelte PEMS wurde ein Konzept erarbeitet, welches sowohl den modularen Aufbau der Hardware-Konfiguration als auch die Entwicklung einer dafür abgestimmten HMI-Software für die Datenerhebung in Echtzeit beinhaltet. Besonderer Wert wurde auf den kompakten Aufbau des Messsystem gelegt, welcher einen vielseitigen Einsatz in unterschiedlichsten Fahrzeugkategorien ermöglicht.

Die Ausstattung des PEMS umfasst Echtzeit-Gasphasenmesstechnik für CO , CO_2 , O_2 , NO , NO_2 , N_2O und $\text{HC}_{\text{Gesamt}}$, die im Sekundenbereich Messwerte unter realen Fahrbedingungen aufnehmen können. Hinzu kommen diskontinuierliche Messungen der differenzierten Kohlenwasserstoffe $\text{C}_2 - \text{C}_{13}$, die mittels VOC-Probenahmefunktion gesammelt und anschließend einer detaillierten GC-MS-Analyse unterzogen werden. Da diese Analysemethode auf der Sammlung von Abgasproben in zuvor evakuierten Behältern beruht und die VOC-Probenahme nur mit geringerer Zeitauflösung durchgeführt werden kann, wird diese Messungen um sekunden aufgelöste Messungen von $\text{HC}_{\text{Gesamt}}$ ergänzt. Auf diese Weise kann ebenso wie für die anorganischen Komponenten auch der Ausstoß an organischen Gasen im Sekundenbereich ermittelt werden, wobei aus den Resultaten der Zylinderanalysen auf die gemittelte VOC-Zusammensetzung rückgeschlossen werden kann. Weiterhin werden wichtige technische

Fahrzeugparameter, GPS-Daten, meteorologische Parameter und der Abgas-Volumenstrom aufgezeichnet. Für die exakte Bestimmung der Massenemissionen aus den zuvor im Teilstrom gemessenen Mischungsverhältnissen ist die Bestimmung der Gesamt-Abgasmenge durch den Volumen-Durchflussmesser Semtech EFM HS erforderlich. Vor der Inbetriebnahme wurde der Durchflussmesser vom Hersteller kalibriert. Der Volumen-Durchflussmesser ist am Ende der Abgasanlage einschließlich eines modularen Abgasrohrleitungssystems in das on-board Gesamtsystem integriert. In Tabelle 3-1 wird eine Übersicht der in diesem Kapitel vorgestellten Messtechnik und der jeweiligen zeitlichen Auflösung gegeben.

Tabelle 3-1: Übersicht der Messtechnik des **Portablen Emissions Mess Systems (PEMS)**, Leistungsbedarf der Analytik: 550 W, fahrzeugunabhängige Versorgung durch Lithium-Ionen-Akkumulator LiFePO₄ 12.8 V 200 Ah

	Messkomponente	Messprinzip / Instrument	Messunsicherheit	Nachweisgrenze /Auflösung
Gasphase				
1	NO, NO ₂	UV-Absorption LIMAS 11, ABB Corp.	<3%	2.0 ppm, 2.5 ppm (1 s online)
2	CO, CO ₂ , O ₂	IR-Absorption URAS 14, ABB Corp.	<4%	0.01 Vol.-%, 0.08 Vol.-%, 0.1 Vol.-% (1 s online)
3	N ₂ O	IR-Absorption URAS 14, ABB Corp.	<3%	0.5 ppm (1 s online)
4	VOC-Kanisterproben (C ₂ - C ₁₃)	Canister samples/ Offline GC/MS GC6890/MSD5975C, Agilent	6%	10 ppt (10 – 60 s offline)
5	HC _{Gesamt}	FID ABB Corp.	<3%	1.0 ppm (0.1 s online)
Fahrzeugparameter				
6	Geschwindigkeit, Beschleunigung, Drehzahl, Motorlast, Einspritzmenge, Kraftstoffverbrauch	OBD Diagnostics System WOW Würth Snooper+	-	(1 s online)
Metadaten				
7	GPS, Routenprofil, Höhenmeter	NL-8022MU Navilock	<2.5 m	(1 s online)
Strömungsmechanische Kenndaten				
8	Abgasvolumenstrom, Abgastemperatur Abgasdichte	Differenzdruckmesser Sensors Semtech EFM-HS	<2%	(0.1 s online)
9	VOC-Temperatur und -Druck	Strain gauge & resistance Thermometer PT100 & HBM P3	<1%	(1 s online)

3.4 Versuchsablauf der Messungen

Die für das RDE-Abgastestverfahren von der EU-Kommission reglementierten Rahmenbedingungen (vgl. Kapitel 2.4.1) bilden die Grundlage für den Versuchsablauf der on-board Messungen. Vor der eigentlichen Messfahrt werden im Rahmen des Vorprüfverfahrens folgenden Prozeduren durchgeführt:

- Initiierung der Warmlaufphase des PEMS-Systems mit einer Gesamtdauer von 2h.
- Funktionsprüfung einzelner Systemteile.
- Kalibrierung der Messsysteme. Die Null- und Endpunktkalibrierung der Gasphasenmesstechnik (vgl. Kapitel 3.1.2) wurde durch eingebaute Kalibrierküvetten ausgeführt und über die entwickelte HMI-Software (vgl. Kapitel 3.2) initiiert. Die Kalibrierung des EFM wurde mittels mitgelieferter EFM-HS Software mit einer Nullpunkt-Kalibrierung bei abgestelltem Motor durchgeführt.
- Zeitsynchronisation der verschiedenen Datenaufzeichnungssysteme erfolgen bei jedem Motorstart.

Gemäß Kapitel 2.4.1 wurden die Rahmenbedingungen zur Durchführung des RDE-Abgastestverfahrens bei allen Messfahrten der RDE-Messkampagne eingehalten (vgl. Tabelle A 3).

Abbildung 3-12 zeigt den ausgewählten Streckenverlauf der Referenz-Messstrecke unter Einhaltung der RDE-Rahmenbedingungen der EU-Kommission. Die Länge der Messstrecke beträgt 73 km und verläuft durch Jülich, Alsdorf und Düren. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden mithilfe der VOC-Probenahmefunktion (vgl. Kapitel 3.2.2) die drei SilcoSteel-Behälter jeweils an denselben Standorten für eine Dauer von jeweils 15 s in einer festgelegten Reihenfolge mit Abgasproben gefüllt (vgl. Tabelle A 4). Das Ende der on-board-Fahrt unter Einhaltung der Kriterien des RDE-Abgasmessverfahrens ist nach 90 min (vgl. Abbildung 3-12) mit Wiederankunft auf dem Gelände des Forschungszentrum Jülich erreicht. Die Datenaufzeichnung erfolgte bis zum Ende der Ansprechzeit des PEMS. Im Nachttestverfahren wurde die Korrektheit der Kalibrierung, die Datensicherung während der Messfahrt und die Einhaltung der RDE-Rahmenbedingungen überprüft.

Es wurde besonderes Augenmerk darauf gelegt, den Fahrereinfluss auf das Emissionsverhalten möglichst gering zu halten. So wurde darauf geachtet, dass während der Messfahrten weder übertrieben defensives noch aggressives Fahrverhalten praktiziert wurde. Zu diesem Zweck wurden mit verschiedenen Fahrern eingehende Untersuchungen zum Fahrereinfluss durchgeführt. Es zeigten sich keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der durchschnittlichen Werte für den Kraftstoffverbrauch und für die Abgasemissionen auf der Referenz-Messstrecke.

Die ermittelten prozentuellen Abweichungen für den Kraftstoffverbrauch und für die CO₂-, CO-, NO- sowie NO₂-Abgasemissionen zwischen den zwei Fahrern befinden sich für alle Werte unterhalb von 10% (vgl. Tabelle A 2). Eine Ausnahme bildet der N₂O-Emissionsausstoß mit einer prozentuellen Abweichung von 25%.

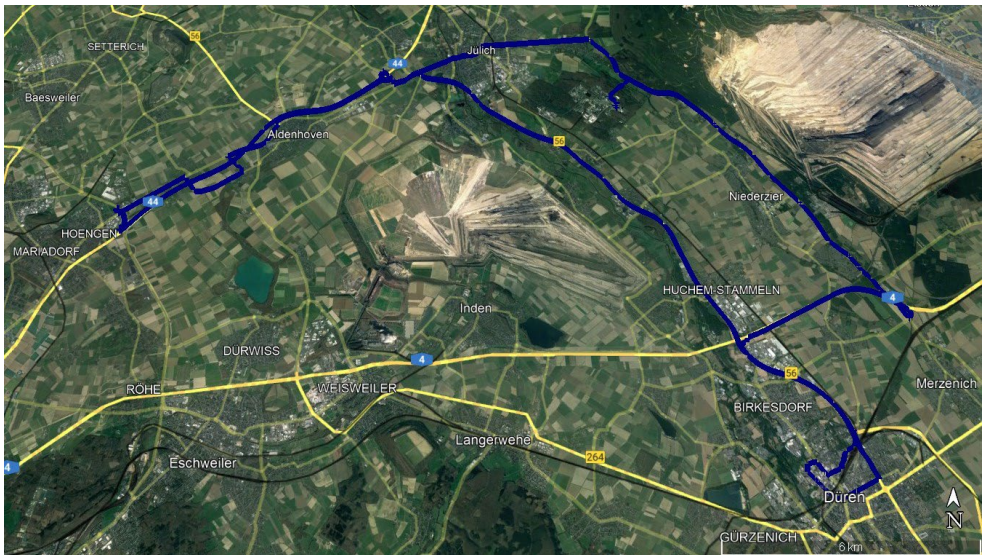


Abbildung 3-12: Referenz-Messstrecke für die RDE-Messkampagne (Länge: 73 km, Fahrtzeit 1 Stunde und 31 Minuten, Höhe über NN Min:76 m Max: 153 m)

Für die RDE-Messfahrten mit dieselartigen Kraftstoffen wurde das Versuchsfahrzeug VW T5 2.0 TDI verwendet, die Untersuchungen an benzin-basierten Kraftstoffen wurden mit den Versuchsfahrzeugen Opel Astra K 1.2 Turbo und Dacia Duster II 1.6 SCe 115 LPG durchgeführt. Letzteres Fahrzeug ist mit einem werksseitig ausgerüstetem Liquefied Petroleum Gas-System (LPG) ausgestattet und kann sowohl mit Benzin als auch mit LPG betrieben werden. Nachfolgend gibt Tabelle 3-2 eine Übersicht über die elf unterschiedlichen untersuchten Kraftstoffe. Die untersuchten Kraftstoffe können als Drop-In Kraftstoffe die gegenwärtig verwendeten Kraftstoffe in der existierenden Fahrzeugflotte unmittelbar ersetzen.

Bei dem Austausch eines Kraftstoffes in einem der Versuchsfahrzeuge wurde zunächst der vorhandene Kraftstoff im Kraftstofftank und in den Kraftstoffleitungen vollständig abgelassen. Daraufhin wurde der zu untersuchende Kraftstoff in den Kraftstofftank des Fahrzeugs gefüllt und anschließend eine Fahrt von 50 km durchgeführt, bevor die Messungen unter on-board Bedingungen bei Berücksichtigung der Erfordernisse des offiziellen RDE-Abgasprüfverfahrens stattfanden (vgl. S. 62). Aus der Tabelle 3-2 lassen sich die verwendeten Fahrzeuge, die untersuchten Kraftstoffe und die jeweiligen Kraftstoff-Bezugsquellen ablesen.

Tabelle 3-2: Übersichtsplan der untersuchten Kraftstoffe

	Versuchsfahrzeug	Reihenfolge	Kraftstofftyp	Hersteller
Dieselartige Kraftstoffe	Volkswagen T5 2.0 TDI (Baujahr 2014, Abgasnorm Euro-5)	1	Diesel B7	Shell plc
		2	GtL-Diesel	Shell plc
		3	R33 Blue Diesel	Shell plc
		4	CARE HVO Diesel	Neste Oyj
		5	Biodiesel FAME RME	Biowerk Sohland GmbH
		6	Biodiesel FAME UCOME	Biowerk Sohland GmbH
Benzinartige Kraftstoffe	Opel Astra K 1.2 Turbo (Baujahr 2021, Abgasnorm Euro-6)	7	Super E10	ARAL AG
		8	Ultimate 102	ARAL AG
		9	Alkylatbenzin 4T	Julius Hoesch GmbH & Co. KG
	Dacia Duster II 1.6 SCe 115 LPG (Baujahr 2019, Abgasnorm Euro-6)	10	LPG	ARAL AG
		11	Super E5	ARAL AG

3.4.1 Ermittlung der Emissionskennfelder aus on-board Messungen

Für die Berechnung der Abgasemissionen von Fahrzeugen existieren unterschiedliche Emissionsmodelle. Die Emissionsmodelle unterteilen sich in die Gruppen der kennfeldbasierten Modelle, der Modelle mit Regressionskurven und datenbankbasierten Modelle [176]. Die Gruppen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Genauigkeit und dem Anwendungsziel der Emissionsberechnung.

Das Ziel dieser Arbeit ist eine vergleichende Analyse des Emissionsverhaltens konventioneller und alternativer Kraftstoffe anhand von on-board-Untersuchungen an einzelnen Versuchsfahrzeugen. Dies soll zum einen durch eine detaillierte Beschreibung des Emissionsverhaltens von Fahrzeugen betrieben mit diesel- und benzinartigen Kraftstoffen mit einer Zeitauflösung im Sekundenbereich realisiert werden. Zum anderen soll für unterschiedliche Kraftstoffe eine Analyse des Emissionsverhaltens anhand von gemeinsamen Fahrkurven durchgeführt werden. Die so erhaltenen Resultate werden dann für den Emissionsvergleich der unterschiedlichen Kraftstoffe herangezogen.

Im Hinblick auf das Ziel dieser Arbeit besitzen Modelle wie COPERT (Computer Programme to calculate Emissions from Road Transport, COPERT), TREMOVE (Transport und Mobility Leuven, TREMOVE), NEMO (Network Emission Model, NEMO), HBEFA (Handbuch für Emissionsfaktoren) einen vergleichsweise geringen Detaillierungsgrad, eine geringe zeitliche Auflösung und werden für Einsatzzwecke wie Emissionsinventuren, Berechnung der Flottenmissionen sowie Immissionssimulationen eingesetzt [177]. Einzig das von Hassel et al. [178,179] entwickelte Verfahren zur Emissionsmodellierung lässt eine Charakterisierung der Abgasemissionen einzelner Fahrzeuge anhand von Fahrkurven unabhängig von ihrer Fahrzeugmasse zu [176]. Dies ermöglicht einen Vergleich der Emissionsfaktoren unabhängig von der Fahrzeugkategorie und unabhängig von dem jeweiligen Fahrzeugtyp.

Hingegen greift HBEFA im Gegensatz zu dem später näher erläuterten Verfahren von Hassel et al. auf aggregierte Daten zurück und berechnet den Emissionsausstoß anhand durchschnittlicher CO₂-Kennfelder. HBEFA (Version 4.2.2) [180,181] ist ein weitverbreitetes datenbankbasiertes Emissionsmodell, welches im europäischen Raum über mehr als 20 Jahren entwickelt und immer wieder aktualisiert wird. HBEFA beinhaltet Emissionsfaktoren von verschiedenen Fahrzeugkategorien wie Zweirad, Pkw, leichte sowie schwere Nutzfahrzeuge, welche mit Hilfe der harmonisierenden Methode des PHEM-Emissionsmodells erstellt werden

[182,183]. Zu diesem Zwecke nutzt das PHEM eine so genannte CO₂-Leistungsinterpolationsmethode, die auf Messungen auf dem Rollenprüfstand und im realen Straßenverkehr zurückgreift. Zusammen mit Messgrößen wie der Motordrehzahl, den CO₂-Emissionen sowie durchschnittlicher CO₂-Kennfelder werden Emissionsfaktoren für Fahrzeugkategorien erstellt [184]. Datenbankbasierte Emissionsmodelle und insbesondere HBEFA haben die Eigenschaft ein durchschnittliches Fahrverhalten für normierte Fahrzustände abzubilden. Daher stößt HBEFA bei unterschiedlichem Fahrverhalten sowie bei der Charakterisierung des Emissionsausstoßes an seine Grenzen [176]. Vielmehr dient der Einsatz von HBEFA für Zwecke wie das Anfertigen von Energie- und Emissionsbilanzen von großräumigen Gebieten, Szenarien-Berechnungen sowie als Eingabedaten für Immissionssimulationen [176,183]. Tabelle 3-3 verdeutlicht die Unterschiede zwischen dem in dieser Arbeit genutzten Emissionsmatrizen-Ansatz nach Hassel et al.[178,179] und dem Datenbank-basierten PHEM-Emissionsmodell des HBEFA nach Hausberger et al.[182,184].

Tabelle 3-3: Vergleich der Emissionsmodelle dieser Arbeit nach Hassel et al.[178,179] und dem Datenbank-basierten PHEM-Emissionsmodell des HBEFA nach et al.[182,184]

	Diese Arbeit: Emissionsmatrizen-Ansatz nach Hassel et al.[178,179]	HBEFA: PHEM-Emissionsmodell nach Hausberger et al.[182,184]
Emissionsmodell	Kennfeldbasiert	Datenbankbasiert
Berechnungsverfahren	Erstellung von fahrzeugspezifischen Emissionsmatrizen anhand der spezifischen Leistung und der Fahrgeschwindigkeit v	Leistungsinterpolationsmethode anhand durchschnittlicher CO ₂ -Kennfelder, Motordrehzahl und CO ₂ -Emissionen
Typisches Anwendungsziel	Fahrverhalten eines Einzelfahrzeugs	Durchschnittliches Fahrverhalten für verschiedene Fahrzeugkategorien
Fahrzustände	Individuelles Fahrzustände unter realen Verkehrsbedingungen	Normierte Fahrzustände
Zeitauflösung	1 s	3 Sekunden Mittelung

Im Hinblick auf das Ziel dieser Arbeit besitzt das PHEM-Emissionsmodell des HBEFA nach Hausberger et al.[182,184] einen vergleichsweise geringen Detailierungsgrad, eine geringe zeitliche Auflösung und repräsentiert ein durchschnittliches Fahrverhalten der verschiedenen Fahrzeugkategorien für Einsatzzwecke wie die Berechnung der Flottenemissionen sowie Immissionssimulationen [177]. Hingegen erfolgt mit dem Verfahren von Hassel et al. [178,179] eine Charakterisierung der Abgasemissionen einzelner Fahrzeuge unabhängig von ihrer

Fahrzeugmasse [176]. Basierend auf dem Verfahren zur Emissionsmodellierung von Hassel et al.[178,179] wird der Emissionsmatrizen-Ansatz dieser Arbeit im Folgenden beschrieben.

Die Grundlage zur Charakterisierung der Abgasemissionen in Abhängigkeit unterschiedlichen Fahrverhaltens bilden sogenannte Emissionsmatrizen. Emissionsmatrizen beschreiben die streckenbezogenen Emissionen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit v und der spezifischen Leistung, welche das Produkt aus Geschwindigkeit und Beschleunigung $v \cdot b$ sind. Nach Hassel et al. [185] gilt bei einer bestimmten Geschwindigkeit sowohl für Fahrzeuge ohne Katalysator als auch für Fahrzeuge mit Katalysator folgender Zusammenhang zwischen der auftretenden Emission E und der eingesetzter Leistung P [178]:

$$E \left(\frac{g}{s} \right) \propto P \left(\frac{Nm}{s} \right) \quad \text{Gl. 3-1}$$

Geschwindigkeit und Beschleunigung sind einfach ermittelbare Größen und besitzen der Vorteil, dass diese den Belastungszustand des Motors und den Leistungsanteil zur Überwindung des Roll- und Luftwiderstandes korrekt beschreiben. Dabei ist die eingesetzte Motorleistung durch einen Anteil P_{tr} zur Überwindung der trägen Masse (m_{tr}) des Fahrzeugs gegeben, wobei $v \cdot b$ das Produkt aus Geschwindigkeit und Beschleunigung bilden und über folgende Gleichungen untereinander in Beziehung stehen:

$$P_{tr} = m_{tr} \cdot b \cdot v \quad \text{Gl. 3-2}$$

Ein weiterer Anteil P_{wr} der eingesetzten Motorleistung wird zur Überwindung von Roll- und Luftwiderständen eingesetzt [186]:

$$P_{wr} = (0.5 \cdot \rho \cdot v^2 \cdot A \cdot c_w + m_{tr} \cdot g \cdot c_{Roll} \cdot \cos \alpha) \cdot v \quad \text{Gl. 3-3}$$

Dabei beschreiben c_w den Strömungswiderstandskoeffizienten und c_{Roll} dem Rollwiderstandskoeffizienten. Unter Vernachlässigung des Steigungswiderstands auf einer ebenen Fahrbahn ist die Summe aus P_{tr} und P_{wr} proportional zur Zugkraft Z und zur Fahrzeuggeschwindigkeit v [123]:

$$P_{tr} + P_{wr} = Z \cdot v \quad \text{Gl. 3-4}$$

Detaillierte Beschreibungen liefern Untersuchungen von Hassel et al.[178] und Klemp et al. [12]. Somit liefert jeder Datenpunkt, bestehend aus der spezifischen Leistung ($v \cdot b$) und der Geschwindigkeit (v) einen bestimmten Emissionswert. In dieser Arbeit wurden die ursprünglich von Hassel et al.[178] für die Resultate von Prüfstandsuntersuchungen angestellten Überlegungen auf die Emissionsverläufe von Katalysatorfahrzeugen unter RDE-Bedingungen angewendet und aus den Sekundendaten der on-Board-Messungen Emissionskennfelder berechnet. Die Mittelung der Sekundendaten nach den v - und $v \cdot b$ -Werten sorgt für eine Glättung der Emissionsfaktoren. Insbesondere werden singuläre Effekte wie beispielsweise die kurzzeitige Reduktion der Katalysator-Effizienz durch vorangegangene Sauerstoff-Beladung gemittelt. Für beliebige Fahrkurven können aus den Emissionsmatrizen zugehörige sekunden-genaue Emissionscharakteristiken erstellt werden.

Abbildung 3-13 zeigt die Resultate für CO_2 -Emissionen aus den durchgeführten Messkampagnen mit dem Versuchsfahrzeug VW T5 2.0 TDI, welches für diese Messfahrt mit konventionellem Diesel betrieben wurde. Dabei sind auf der x-Achse die Fahrzeug-Geschwindigkeit zwischen 0 und 140 km/h, auf der y-Achse die Massenemissionen in mg/s und auf der z-Achse die spezifische Leistung ($P/\text{Fahrzeugmasse}$, Einheit: $[=W/kg]$) in m^2/s^3 zwischen -25 m^2/s^3 und +25 m^2/s^3 aufgetragen. Negative spezifische Leistungen stellen Bremsvorgänge dar, positive spezifische Leistungen beschreiben Beschleunigungsvorgänge des Fahrzeugs. Die für die jeweiligen Matrixelemente gemittelten CO_2 -Sekundenmittelwerte sind das Resultat einer Messfahrt von mehr als 15000 s Dauer. Aufgrund der hohen Variabilität der Messstrecke bezüglich Leistungsanforderung und Geschwindigkeitsverlauf sind nahezu alle Zellenelemente belegt und beschreiben in stetigem Zusammenhang die Zunahme der Massenemissionen bei steigender Geschwindigkeit v und steigender spezifischer Leistung $v \cdot b$.

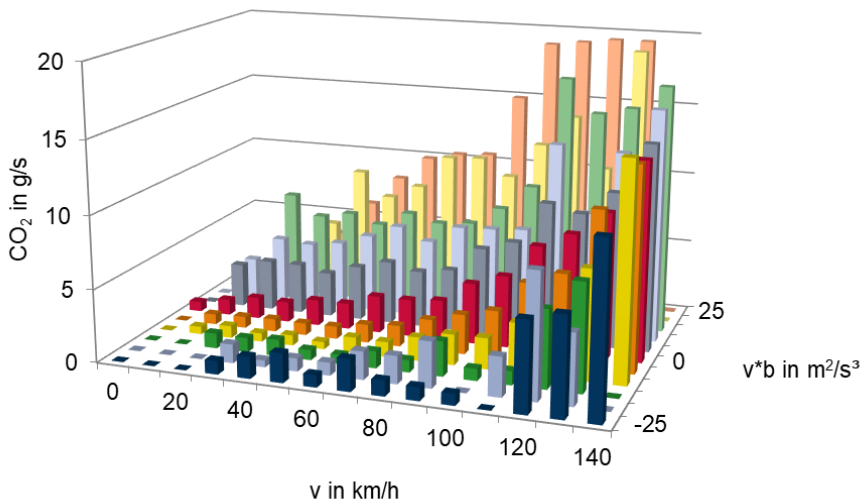


Abbildung 3-13: Massenemissionen Kohlenstoffdioxid (berechnet aus den CO_2 -Sekundenwerten der RDE-Messungen) des VW T5 2.0 TDI betrieben mit konventionellem Diesel in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der spezifischen Leistung

Abbildung 3-14 zeigt den Kraftstoffverbrauch des Versuchsfahrzeugs VW T5 2.0 TDI betrieben mit dem konventionellen Diesel in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der spezifischen Leistung. Entsprechend der Abbildung 3-13 ist erkennbar, dass die Massenemissionen mit steigender Geschwindigkeit und steigender spezifischer Leistung $v \cdot b$ zunehmen. Dabei sollten die zugehörigen Matricelemente der CO_2 -Massenemissionen in der Abbildung 3-13 und die des Kraftstoffverbrauches in der Abbildung 3-14 eine proportionale Abhängigkeit für die jeweiligen Fahrzustände besitzen. Dies liegt daran, dass der Kraftstoffverbrauch eines Fahrzeuges äquivalent zu dessen CO_2 -Ausstoß ist. Nach Kapitel 2.3.3 weisen die beiden Messgrößen einen Zusammenhang von 2.65 Kilogramm CO_2 pro verbrauchten Liter Dieselmotorkraftstoff auf. Die Gültigkeit dieses Zusammenhangs stellt einen einfachen Test für den entwickelten Emissionsalgorithmus dar.

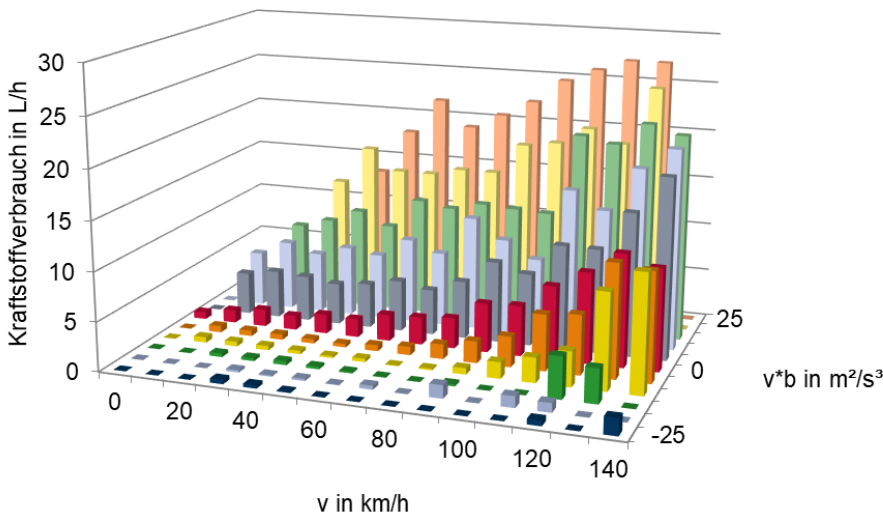


Abbildung 3-14: Kraftstoffverbrauch des VW T5 2.0 TDI betrieben mit dem konventionellen Diesel in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der spezifischen Leistung

Abbildung 3-14 illustriert den Kraftstoffverbrauch in L/h des Versuchsfahrzeugs VW T5 2.0 TDI und verdeutlicht den durch Messungen erbrachten Zusammenhang zu den CO_2 -Emissionen in g/s in Abbildung 3-13 für moderate Leistungsanforderungen. Die Mittelung der CO_2 -Emissionen in Abbildung 3-13 und die des Kraftstoffverbrauchs in Abbildung 3-14 basiert auf den ermittelten Messdaten der RDE-Messkampagne. Hierbei wurden die Messdaten anhand einer Schrittweite Δ für die spezifische Leistung von $\Delta(v*b)=5 \text{ m}^2/\text{s}^3$ im Bereich zwischen $-25 \text{ m}^2/\text{s}^3$ und $+25 \text{ m}^2/\text{s}^3$ und anhand einer Schrittweite Δ für die Fahrgeschwindigkeit von $\Delta v=10 \text{ km/h}$ für Geschwindigkeiten zwischen 0 km/h und 140 km/h in die zugehörigen Matrixelemente eingelesen und gemittelt.

Wie bereits im Kapitel 2.3.3 erläutert, steht der CO_2 -Ausstoß im direkten Zusammenhang zum Kraftstoffverbrauch und folglich kann der CO_2 -Ausstoß lediglich durch das Fahrverhalten und dadurch die Einsparung des Kraftstoffverbrauchs oder durch den Einsatz von alternativen Kraftstoffen mit geringen Kohlenstoffanteilen reduziert werden. Demnach werden je nach Kraftstoffzusammensetzung 2.65 kg CO_2 pro verbrauchtem Liter Diesel und 2.37 kg CO_2 pro verbrauchtem Liter Benzin emittiert [100,187]. Die Gegenüberstellung der gemessenen CO_2 -Emissionen in g/s und der ausgelesene Kraftstoffverbrauch in L/h des Fahrzeugs in Abbildung 3-15 macht deutlich, dass die Kohlenstoffbilanz zwischen umgesetztem Kraftstoff der Abbildung 3-14 und gemessenen CO_2 der Abbildung 3-13 nahezu geschlossen ist. Dies kommt

daher, dass mehr als 99% der Kohlenstoffatome im Dieselmotorkraftstoff nach dem Verbrennungsprozess in Kohlenstoffatome im CO_2 des Abgases überführt werden. Abbildung 3-15 zeigt einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen dem Kraftstoffverbrauch und dem CO_2 -Ausstoß in g/s mit einer Steigung von 0.68 und einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 98%. Dies entspricht umgerechnet den 2.65 kg CO_2 pro verbrauchtem Liter Diesel. Hierbei wurden die on-board Messdaten unter warmen Betriebsbedingungen der Messfahrten vom 16.12.2021 und 21.12.2021 genutzt.

Der entscheidende Vorteil bei der Verwendung von Emissionsmatrizen besteht darin, dass für beliebige Fahrtverläufe synthetisierte Emissionsverläufe mit Sekundenauflösung generiert werden können, welche unabhängig von ihrer Fahrzeugmasse sind. Diese Emissionsmatrizen zeigen den Emissionsausstoß in Abhängigkeit von der spezifischen Leistung sowie der Geschwindigkeit des untersuchten Fahrzeuges. Diese Möglichkeit stellt einen wesentlichen Vorteil gegenüber der Verwendung der vorgestellten Emissionsmodelle dar, wie der des HBEFA. Emissionsfaktoren des HBEFA basieren auf der CO_2 -Leistungsinterpolationsmethode sowie auf durchschnittlichen CO_2 -Kennfeldern, die in Abhängigkeit von der Motordrehzahl lediglich Mittelwerte für die jeweils betrachtete Einzelsituation liefern [177].

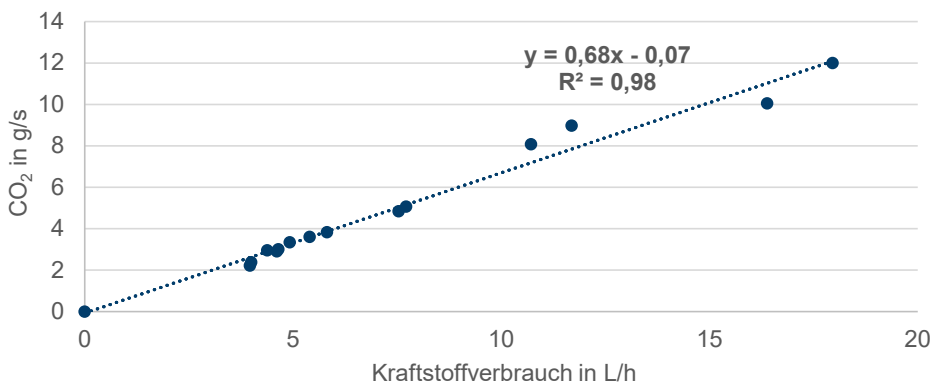


Abbildung 3-15: Gegenüberstellung von Kraftstoffverbrauch in L/h auf der x-Achse und der CO_2 -Emissionen in g/s auf der y-Achse für die Geschwindigkeiten 0 bis 140 km/h und einer spezifischen Leistung $v \cdot b = 5 \text{ m}^2/\text{s}^3$

Es ist daher ersichtlich, dass das hier eingesetzte Verfahren insbesondere in der nachträglichen Generierung von Zertifikationszyklen einen entscheidend höheren Detaillierungsgrad der verwendeten Emissionen bietet. So bietet zum Beispiel das Einlesen des Fahrtverlaufes für den NEFZ-Zyklus der Euro-5-Fahrzeuge in die ermittelten Emissionsmatrizen eine effektive Methodik zur vergleichenden Emissionscharakterisierung.

3.4.2 Methodik zur Modellierung der kumulierten Ozonbildung

Die während der RDE-Messkampagne ermittelten Datensätze wurden nach Beendigung der Messphase luftchemisch, gemäß der im Kapitel 2.1 vorgestellten Mechanismen, bewertet. Zu diesem Zweck wurde ein Bewertungsverfahren entwickelt, dass jeweils unter gleichen Randbedingungen auftretende kumulierte Oxidantienbildung zum Maßstab erhebt. Im Folgenden wird das hier verwendete Bewertungsverfahren im Detail vorgestellt.

Reaktivitätskonzept

Mehr als 90% aller VOC in der Atmosphäre reagieren mit atmosphärischen $\cdot OH$ -Radikalen. Die atmosphärische Prozessierung einer Luftmasse kann daher in guter Näherung durch die totale Reaktivität R_{VOC} mit OH beschrieben werden. Die Zusammensetzung der gefundenen VOC-Mixe erlaubt daher eine Transformation der Konzentration des VOC_i $[VOC_i]$ in seine jeweilige Reaktivität R_{VOC} bezüglich OH mittels ihrer individuellen Geschwindigkeitskonstanten k_{OH+VOC_i} . Die OH-Reaktivität beschreibt den Umsatz eines VOCs mit $\cdot OH$ -Radikalen. Die Summation über alle VOC liefert folglich:

$$R_{VOC} = \sum k_{OH+VOC_i} \times [VOC_i] \quad \text{Gl. 3-5}$$

Die Größe OH-Reaktivität ist außerordentlich nützlich, da sich auf diese Weise die lokale Ozonproduktion für VOC-Mixe unterschiedlicher Zusammensetzung mithilfe eines einzigen Parameters beschreiben lässt [13,17].

Abbildung 3-16 verdeutlicht, wie in der Atmosphäre VOC mit Stickstoffdioxid um die $\cdot OH$ -Radikale konkurrieren. Nur auf dem Reaktionspfad R_{VOC} wird in der Atmosphäre zusätzliches Ozon gebildet. Auf dem Reaktionspfad R_{NO_2} werden Stickoxide in Form von NO_2 zu HNO_3 umgewandelt, welches durch Auswaschprozesse aus der Atmosphäre entfernt wird. Das Verhältnis der OH-Reaktivitäten von VOC (R_{VOC}) und Stickstoffdioxid (R_{NO_2}) steuert die relative Bedeutung der beiden Prozesse beim Spurenstoffabbau. In Abbildung 3-16 sind diese beiden Prozesse in einem vereinfachten Schema des Spurenstoffabbaus von VOC und NO_2 in der Troposphäre dargestellt.

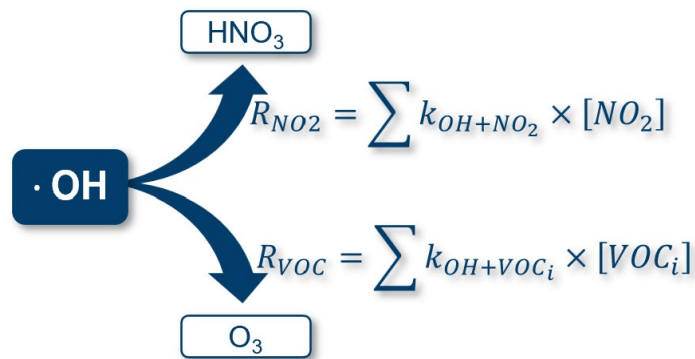


Abbildung 3-16: Vereinfachtes Schema der Reaktionspfade von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen beim Spurenstoffabbau von Stickoxiden und VOC nach Klemp et al.[188]

Ein differenziertes Bild dieser komplexen Prozesse gibt das umfassende photochemische Modellsystem MCM 3.3.1 wieder [26]. Die Resultate derartiger Modellrechnungen lassen sich bei geeigneter Normierung der Vorläuferkonzentrationen in übersichtlicher Weise anhand eines Isoplethenplots ablesen, der die Effizienz der Ozonproduktion als Funktion der Vorläuferkonzentrationen und Vorläuferverhältnisse, sowie der tageszeitlich variablen und ortsabhängigen Strahlungsbedingungen darstellt [13]. Der Isoplethenplot ist eine bewährte Darstellungsform, welche die Ozonproduktion mit seiner nichtlinearen Abhängigkeit von den anfänglichen Konzentrationen von VOC und NO_2 visualisiert [189].

Der wesentliche Vorteil dieser Vorgehensweise besteht darin, dass für die gemessenen Eingangsparameter wie NO_x -Konzentration, VOC-Mix und Strahlungsdaten die für diesen Ort gültige Beschreibung der photochemischen Ozonbildung berechnet werden kann. Abbildung 3-17 zeigt das Resultat von Variationsrechnungen mit MCM-3.3.1, bei dem für verschiedene Startverhältnisse und Start-Reaktivitäten von VOC und NO_2 die resultierenden Ozonproduktionsraten mit den Rahmenbedingungen wie Breitengrad: 52.5° nördlicher Breite, Strahlungsbedingungen: 21.06., mittags 12:00 Uhr dargestellt sind. Als VOC-Mix wurde die mittlere sommerliche VOC-Zusammensetzung der Berliner Innenstadt-Bedingungen[11] herangezogen.

Anhand Abbildung 3-17 wird deutlich, dass der untere rechte Bereich die NO_x -Limitierung und der obere linke Bereiche die VOC-Limitierung darstellt. Der NO_x -limitierte Bereich zeichnet sich durch hohe VOC/ NO_x -Verhältnisse aus. Dieser Bereiche ist typisch für biogen-dominierende ländliche Gebiete. Dagegen weist der VOC-limitierte Bereich niedrige VOC/ NO_x -Verhältnisse

auf, welches einem städtischen Gebiet entspricht. Die gestrichelte Linie repräsentiert ein konstantes VOC/NO_x-Verhältnis [190,191]:

- Als **VOC-Limitierung** werden Bereiche mit niedrigen VOC/NO_x-Verhältnissen im Isoplethenplot bezeichnet. In diesem Fall führt die Reduzierung der NO_x-Konzentrationen zu einer Erhöhung der lokalen P(O₃)-Werte. Niedrige NO_x-Konzentrationen führen zu einer zunehmenden Anzahl der $\cdot OH$ -Radikale und steigern den VOC-Abbau (vgl. Gleichung Gl. 2-7). Dies lässt wiederum über RO₂ und HO₂ die Ozonproduktion ansteigen (vgl. Gleichung Gl. 2-12). In diesem Bereich führt eine Reduzierung der VOCs zu einer Reduzierung der lokalen Ozonbildung [17], wohingegen eine Reduzierung der Stickoxide zu einer Steigerung der lokalen Ozonbildung führt.
- Als **NO_x-Limitierung** werden Bereiche mit hohen VOC/NO_x-Verhältnissen im Isoplethenplot bezeichnet. Hierbei führt die Reduzierung der NO_x-Konzentrationen zu einer Reduzierung der lokalen Ozonbildung, da die Ozonbildung durch die zur Verfügung stehenden Stickoxide limitiert ist. Dagegen bewirkt die Reduzierung der VOCs lediglich eine geringe Reduzierung der lokalen Ozonbildung [45].

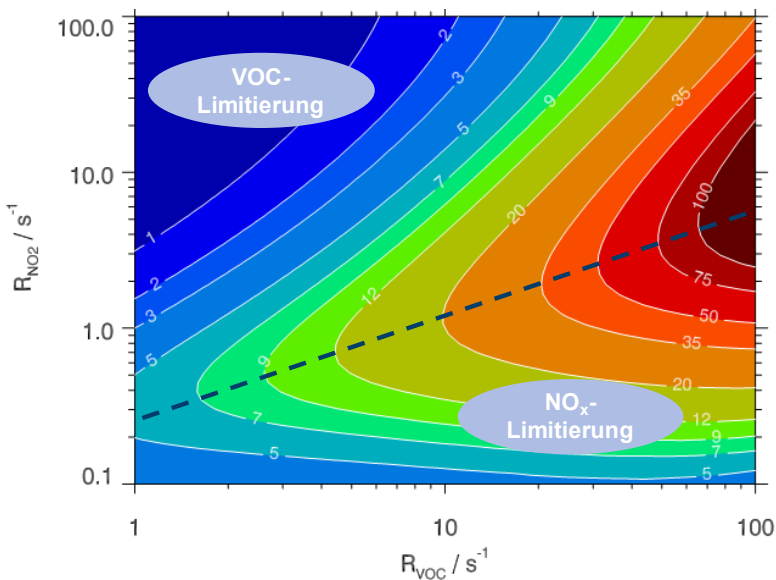


Abbildung 3-17: Ozoneproduktionsraten in ppb/h als Resultat der Variationsrechnungen mit MCM-3.3.1 für verschiedene Startverhältnisse und Start-Reaktivitäten von VOC und NO₂ in einem P(O₃)-Isoplethenplot mit folgenden Rahmenbedingungen: Breitengrad: 52,5° nördlicher Breite, Strahlungsbedingungen: 21.06., Mittags 12:00 Uhr und eine mittlere sommerliche VOC-Zusammensetzung der Berliner Innenstadt [17]. Auf der y-Achse ist die NO₂-Gleichgewichtsreaktivität dargestellt, welche sich aus dem jeweiligen NO_x-Startwert nach kurzer Zeit über den photostationären Zustand einstellt

Abbildung 3-17 zeigt die Ozonproduktionsraten in einem $P(O_3)$ -Isoplethenplot für die VOC-Zusammensetzung der Berliner Innenstadt mittags um 12:00 Uhr. Diese Form der Darstellungsweise eignet sich zur Darstellung der lokalen Ozonbildung zu einer festgelegten Uhrzeit. Hingegen ist die O_3 -Bildung ein tageszeit- und situationsabhängiger Prozess, der die ablaufende Prozessierung und Verdünnung der Luftmasse auf dem vorgegebenen Transportweg von der Emissionsquelle in der Innenstadt bis hin in die ländliche Umgebung berücksichtigt. Um diesen Umstand Rechnung zu tragen, wird durch eine Modellerweiterung die lokalen Ozonbildung als Bewertungsmaßstab dieser Arbeit vorgenommen.

Beschreibung der Methodik

Die vergleichende Bewertung verschiedener alternativer Kraftstoffe basiert auf der modellmäßigen Bestimmung der jeweilig über den Tag ablaufenden Ozonproduktion, die sogenannte kumulierte Ozonproduktion in einer Luftmasse auf einem vorgegebenen Transportweg von der Emissionsquelle in der Innenstadt hinein in die ländliche Umgebung. Auf diesem Weg erfährt diese Luftmasse sowohl photochemischen Abbau als auch Verdünnung mit unbelasteten Luftmassen. Dies führt zunächst zur Abnahme beider Vorläuferkonzentrationen. In biogen-dominierter Hintergrundumgebung steigt die VOC-Reaktivität durch von Pflanzen emittierte Verbindungen wieder an, während sich die Stickoxid-Reaktivität immer weiter verringert [192]. Abbildung 3-18 zeigt die Vorgehensweise bei der vergleichenden $P(O_3)$ -Bewertung verschiedener Mixe.

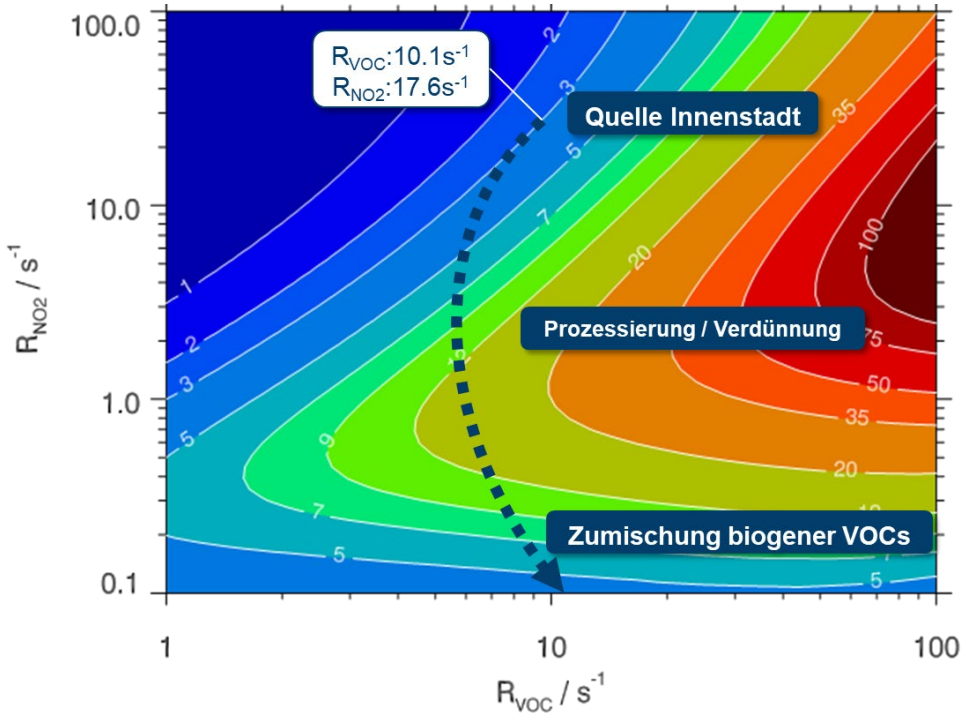


Abbildung 3-18: Isoplethenplot der Ozonproduktion $P(\text{O}_3)$ in ppb/h für 12:00 Uhr mittags, mit dem Startpunkt „Quelle Innenstadt“ und dem Immissionsverhältnis $R_{\text{NO}_2} = 17.6 \text{ s}^{-1}$, $R_{\text{VOC}} = 10.1 \text{ s}^{-1}$ sowie dem „Transportweg“ als gestrichelter Pfeil

Folgende Randbedingungen gelten für ein einfaches nulldimensionales Modell zur vergleichenden Bewertung der Ozonproduktion verschiedener VOC-Mixe (vgl. Abbildung 3-18):

- Die Start-Reaktivität ist abhängig von den spezifischen Randbedingungen der Modelluntersuchungen. Diese ist entweder abhängig von dem gemessenen VOC/ NO_x -Verhältnis im Abgas des eingesetzten Kraftstoffs oder besitzt für Untersuchungszwecke der reinen VOC-Mix-Abhängigkeit ein konstantes VOC/ NO_x -Verhältnis ($R_{\text{NO}_2} = 17.6 \text{ s}^{-1}$ und für $R_{\text{VOC}} = 10.1 \text{ s}^{-1}$). Dies entspricht dem sommerlichen Innenstadt-Mittelwert der von Klemp et al. in den Jahren 2017 – 2018 gefundenen Resultate in Berlin und Stuttgart [11]. Beim Ansatz mit der standardisierten Start-Reaktivität für $R_{\text{NO}_2} = 17.6 \text{ s}^{-1}$ und für $R_{\text{VOC}} = 10.1 \text{ s}^{-1}$ werden nicht die emittierten Abgaskonzentrationen ins Kalkül gezogen, sondern ausschließlich die Unterschiede der Abgas-Mix-Zusammensetzung und die daraus resultierenden Unterschiede in der Ozon-Bildungseffizienz betrachtet. Im Folgenden wird dies als *intrinsische Ozonbildung* bezeichnet. Hingegen wird im zweiten Ansatz, der VOC/ NO_x -abhängigen

Ozonbildung das beobachtete VOC/NO_x-Verhältnis in die Modeluntersuchungen einbezogen und die daraus resultierenden Folgewirkungen analysiert.

- Für die durch biogene Emissionen verursachte sommerliche VOC-Hintergrundkonzentration wird ein einheitlicher Konzentrationsverlauf mit einem Maximalwert von 7 s^{-1} angenommen, wobei der biogene Reaktivitätsanteil mit zunehmender Entfernung von der Stadt kontinuierlich ansteigt [193].
- Für die vergleichende Bewertung der Abgas-Mixe wurden die aus Zylindersammlungen festgestellten Abgas-Konzentrationen reiner Kohlenwasserstoffe sowie oxigenierter Substanzen mit C₂ bis C₁₃ herangezogen, wobei die aufsummierte Start-Reaktivität der bis zu 100 Einzelsubstanzen immer auf $R_{\text{VOC}} 10.1 \text{ s}^{-1}$ normiert wurde.
- Für den zeitlichen Verlauf der VOC-Mixanteile wird vereinfachend angenommen, dass morgens NO_x-, CO- und VOC-Abgasemissionen freigesetzt werden und die luv-seitigen Hintergrundkonzentrationen gegenüber den in der Stadt freigesetzten Immissionskonzentrationen vernachlässigbar sind. Beim anschließenden Transport in die umgebenden biogen dominierten Hintergrundgebiete werden diese Immissionen verdünnt und photochemisch prozessiert. Die zunehmende Bedeutung der in Hintergrundgebieten dominierenden biogenen VOC-Flächenquelle spiegelt sich in ihrem wachsenden Reaktivitäts-Anteil R_{Biogen} an der Gesamt-Reaktivität $R_{\text{VOC_Ges}}$ wider (vgl. Abbildung A 1).
- Da für die Stickoxide keine vergleichbare biogene Quelle existiert, wird für diese eine kontinuierliche Verdünnung auf dem Transportweg von der Stadt in die Hintergrundgebiete angenommen.
- Für die Untersuchungen mit dem null-dimensionalen photochemischen Modellsystem MCM-3.3.1 wurden folgende Randbedingungen gewählt: Berlin, 52° 30' N Sommerbedingungen, Tag des höchsten Sonnenstands am 21.06, wolkenfreie Bedingungen. Start der Modellläufe 6:00 Uhr, 128 Einzelschritte mit je 300 s Dauer.
- In allen Fällen wird bei den MCM-Modellrechnungen ein gleicher Konzentrations- und Zeitverlauf für die biogenen VOCs und für CO angenommen und im Modell bei der Berechnung der Gesamt-Reaktivität ($R_{\text{Ges}} = R_{\text{VOC_Ges}} + R_{\text{CO}}$) berücksichtigt. Dies reduziert zwar die Spannweite der Unterschiede im kumulierten P(O₃) für die verschiedenen VOC-Abgas-Mixe, sorgt aber für eine realitätsnähere Betrachtungsweise (vgl. Abbildung A 1).

Es ist hinzuweisen, dass der hier hinterlegte Isoplethenplot quantitativ nur die Situation während der Mittagszeit um 12:00 Uhr beschreibt. Für alle anderen Tageszeiten sind auf dem Prozessierungs- und Verdünnungsweg kleinere Ozon-Produktionsraten als die hier

angegebenen gültig. Der Startpunkt ist mit dem von Klemp et al.[11] ermittelten Immissionsverhältnis $R_{\text{NO}_2} = 17.6 \text{ s}^{-1}$ und für $R_{\text{VOC}} = 10.1 \text{ s}^{-1}$ angegeben. Der gestrichelte Pfeil illustriert den Transportweg der Luftmassen von der Quelle Innenstadt bis hin zur Zumischung biogener VOCs in der ländlichen Umgebung.

Der in Abbildung 3-18 beschriebene idealisierte Transportweg soll für die vergleichende luftchemische Bewertung der Abgas-Mixe verschiedener alternativer Kraftstoffe herangezogen werden. Hierfür werden für die gemessenen unterschiedlichen VOC-Zusammensetzungen am Startpunkt und für weitere 127 Einzelschritte mit neuen Startwerten für R_{NO_2} und R_{VOC} die jeweilige Ozonproduktion berechnet, aufsummiert und anschließend ein stündlicher Mittelwert für die gesamte Prozessierungszeit gebildet. Startzeitpunkt der Luftmasse in der Innenstadt und somit der Modellrechnungen ist 06:00 Uhr. Für den Startschritt und jeden der weiteren 127 Einzelschritte wird die Ozonbildung nach jeweils 300 s unter Beibehaltung der photochemischen Zwischenprodukte bestimmt. Auf diese Weise wird eine möglichst wirklichkeitsnahe Abbildung der realen Evolution eines photochemisch aktiven Tagesganges simuliert. Im Gegensatz zu dem Isoplethenplot der Abbildung 3-18, bei dem die Darstellung der Ozonproduktion $P(\text{O}_3)$ eines bestimmten Zeitpunktes gezeigt wird, eignet sich Abbildung 3-19 für die Visualisierung eines zeitlichen Verlaufs der $P(\text{O}_3)$ über den Tag. Hierbei wird deutlich, dass verschiedenen Abgas-Mix-Zusammensetzungen zu lediglich geringen Unterschieden in der tageszeit-abhängigen kumulierten Ozonbildung führen.

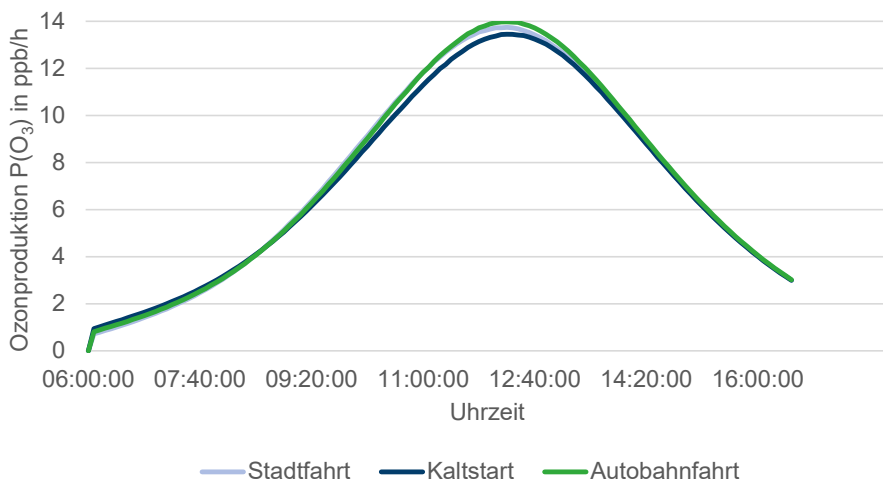


Abbildung 3-19: Tagesverlauf der intrinsischen Ozonbildung für den Abgas-Mix des Super E10 im Kaltstart, unter warmen Betriebsbedingungen während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt

Bei dem hier vorgestellten Modellansatz zur Berechnung der kumulierten Ozonbildung ist zu beachten, dass Depositionsprozesse an Partikeln und am Boden vernachlässigt werden. Weiter berücksichtigt dieser Modellansatz weder die Inversionsauflösung noch die vertikale Verdünnung. Jedoch beeinträchtigt die Vernachlässigung dieser Tatbestände nicht die vergleichende Bewertung der Ozonproduktion verschiedener VOC-Mixe, da diese Einschränkungen für alle Emissions-Mixe allgemein gültig sind.

3.5 Zusammenfassung Kapitel 3

In diesem Kapitel 3 wurde das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte on-board Messsystem beschrieben, welches folgende Merkmale besitzt:

- Der modulare Aufbau der Hardware-Konfiguration umfasst sowohl eine autarke Stromversorgung als auch eine auf die Hardware abgestimmten HMI-Software für die Datenerhebung in Echtzeit.
- Kompakte Außenmaße für den vielseitigen Einsatz in unterschiedlichen Fahrzeugkategorien.
- Zum einen werden die gesetzlichen RDE-Rahmenbedingungen der EU-Kommission erfüllt und zum anderen wird eine Erweiterung des vorgeschriebenen Abgas-Emissionsspektrum für die Abgasnorm Euro-6 um eine Reihe weiterer wichtiger Spurenstoffe realisiert. Neben den sekunden aufgelösten Messungen von CO, CO₂, O₂, NO, NO₂, N₂O und HC kann mittels integrierter VOC-Kanisterprobenahme eine detaillierte GC-MS-Analyse der Abgaszusammensetzung für differenzierten Kohlenwasserstoffe C₂ – C₁₃ erfolgen.

Es wurde darauf geachtet, dass der durchgeführte Versuchsablauf unter Berücksichtigung der den in Kapitel 2.4.1 aufgeführten RDE-Rahmenbedingungen der EU-Kommission entsprach, so dass ein unmittelbarer Vergleich der Resultate mit den jeweiligen Euro-Norm-Grenzwerten möglich ist. Daran anschließend wurde die verwendete Methodik zur Ermittlung von Emissionsfeldern aus on-board Messungen und die Methodik zur Modellierung der kumulierten Ozonbildung erläutert:

- Das ausgewählte Verfahren zur Emissionsmodellierung von Hassel et al. eignet sich zur detaillierten Beschreibung des Emissionsverhaltens von Fahrzeugen betrieben mit unterschiedlichen Kraftstoffen und zur Charakterisierung der Abgasemissionen

einzelner Fahrzeuge anhand von Fahrkurven mit dem Ziel einer vergleichenden Analyse konventioneller und alternativer Kraftstoffe.

- Einzig das von Hassel et al. [178,179] entwickelte Verfahren zur Emissionsmodellierung lässt auf Basis von on-board Daten eine vergleichende Abgasemissionscharakterisierung unterschiedlicher Kraftstoffe anhand von Fahrkurven zu [176].
- Dieses Verfahren ermöglicht eine detaillierte Beschreibung des Emissionsverhaltens von Fahrzeugen betrieben mit diesel- und benzinartigen Kraftstoffen mit einer Zeitauflösung im Sekundenbereich.
- Mithilfe des vorgestellten Reaktivitätskonzepts erfolgt eine Beschreibung der photochemischen lokalen Ozonbildung zu festgelegten Strahlungsbedingungen über die Start-Bedingungen der reaktivitätsgewichteten Größen R_{NO_2} und R_{VOC} .
- Es wurde hingewiesen, dass die Ozonbildung ein tageszeit- und situationsabhängiger Prozess ist, der die ablaufende Prozessierung und Verdünnung der Luftmasse auf dem Transportweg von der Emissionsquelle in der Innenstadt bis hin in die ländliche Umgebung berücksichtigen muss. Um diesen Umstand Rechnung tragen zu können, wurde eine Methodik entwickelt, bei der die lokale O_3 -Bildung erweitert zur Berechnung der tageszeitlichen kumulierten Ozonbildung. Auf diese Art wird eine realitätsnahe Abbildung eines photochemisch aktiven Tagesganges simuliert und eine vergleichende luftchemische Bewertung der Abgas-Mixe verschiedener alternativer Kraftstoffe ermöglicht.

4 Resultate

In diesem Kapitel werden die Resultate der RDE-Messkampagne vorgestellt⁴. Das Kapitel 4.1 listet die Ergebnisse der primären Emissionen für die untersuchten Kraftstoffe auf. Im Detail wird hierfür folgende Vorgehensweise gewählt: Zunächst werden die Resultate der primären Emissionen hinsichtlich der Katalysatorreinigungseffizienz in kalte und in warme Betriebsbedingungen aufgeteilt. Im Anschluss wird der Einfluss unterschiedlicher Fahrzyklen auf das Emissionsverhalten beschrieben. Sondereffekte wie die Ausheizung der Partikel-Rückhalte-Filter für das VOC-Emissionsverhalten werden beschrieben und ihre Bedeutung für das Emissionsverhalten eingeordnet.

Im Kapitel 4.2 werden diese Resultate der Emissionsuntersuchungen dazu verwendet, die jeweilige kumulierte Ozonbildung unter normierten Modellbedingungen für die untersuchten Kraftstoffe zu bestimmen. Für die Betrachtungen zur photochemischen Ozonbildung wird zunächst allein der Einfluss des VOC-Mixes auf die Ozonbildung betrachtet. Hierbei werden für die verschiedenen VOC-Emissionsmixe für einen modellierten Norm-Tagesgang für alle Emissionsmixe gleiche Start-Reaktivitäten gewählt, so dass Unterschiede in der Ozonbildung allein durch die unterschiedliche VOC-Zusammensetzung entstehen (vgl. Kapitel 4.2.1). In einem zweiten Ansatz wird das beobachtete VOC zu NO_x-Verhältnis in diese Modelluntersuchungen einbezogen und die daraus resultierenden Folgewirkungen diskutiert (vgl. Kapitel 4.2.2).

4.1 Primäre Emissionen

Die RDE-Messung basiert auf den Resultaten der Emissionsmessungen auf der ausgewählten Referenz-Messstrecke (vgl. Abbildung 3-12), welche den RDE-Rahmenbedingungen der Europäischen Kommission im Kapitel 2.4.1 entspricht. Die Fahrstreckenanteile bestehen aus 35% Stadt-, 23% Autobahn- und 42% Landstraßenfahrt. Die Emissionsdaten der RDE-Messung werden in warme Betriebsbedingungen (Kapitel 4.1.1) und kalte Betriebsbedingungen (Kapitel 4.1.2) unterteilt, da sich kalte und warme Betriebsbedingungen sowohl hinsichtlich der Emissionszusammensetzung als auch in ihrer Quantität um mehr als

⁴ Im Kapitel 4 werden konsequent die eigenen Resultate der RDE-Messkampagne und der Modellrechnungen gezeigt und einander gegenübergestellt. Ein Vergleich der ermittelten Resultate mit weiteren Studien erfolgt im Kapitel 5.

eine Größenordnung unterscheiden können. Die Ermittlung der streckenbezogenen Emissionsfaktoren wird anhand des für die jeweilige Abgasnorm gültigen Fahrzyklus ausgewertet. Für die Versuchsfahrzeuge mit der Abgasnorm Euro-6 wie Opel Astra K 1.2 Turbo und Dacia Duster II 1.6 SCe LPG wurde der WLTP-Fahrzyklus und für das Versuchsfahrzeug VW T5 2.0 TDI mit der Abgasnorm Euro-5 wurde der NEFZ-Fahrzyklus verwendet. Zusätzlich werden für alle drei Versuchsfahrzeuge die streckenbezogenen Emissionsfaktoren unter RDE-Bedingungen ermittelt.

Zur Ermittlung der streckenbezogenen Emissionsfaktoren nach dem WLTP- und NEFZ-Zyklus werden zunächst die aus den on-board-Messungen ermittelten sekundlichen Abgas-Konzentrationen unter Verwendung der Resultate der Abgas-Volumenstrommessungen in Massenemissionen konvertiert. Daraufhin werden Emissionsmatrizen erstellt und anschließend wird die jeweilige Fahrkurve nach dem WLTP- oder NEFZ-Zertifikationszyklus eingelesen. Diese Vorgehensweise bietet den Vorteil, dass die gemittelten Matrixelemente weitgehend unbeeinflusst von singulären Emissionsspitzen sind, da episodische Emissionsspitzen durch kurzzeitige Sauerstoff-Belastung des Katalysators auf diesem Wege wirksam geglättet werden. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass anhand des Füllungsgrades der Matrix und der Entwicklung der Standardabweichungen der Matrixelemente auf die erforderliche RDE-Messzeit geschlossen werden kann. Abbildung 4-1 zeigt das Ablaufdiagramm zur Berechnung von streckenbezogenen Emissionsfaktoren.

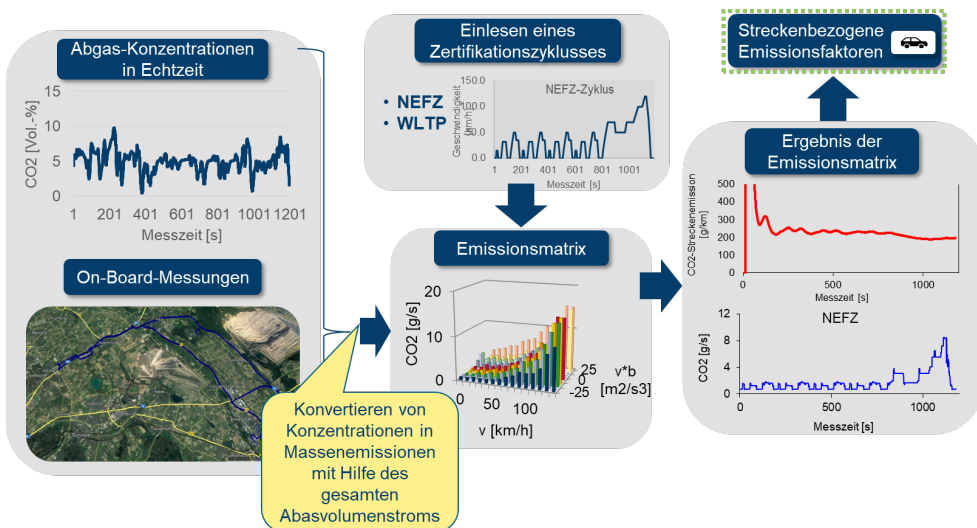


Abbildung 4-1: Ablaufdiagramm zur Berechnung von Fahrzyklen-bezogene Streckenemissionen

Abbildung 4-1 beinhaltet die Konvertierung der zeitabhängigen Emissionen in g/s in streckenbezogenen Emissionsfaktoren in g/km. Aus Gründen der Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Pkw-Typen werden streckenbezogene Emissionsfaktoren berechnet, um pauschale Aussagen über den Emissionsausstoß unabhängig von der zulässigen Gesamtmasse zu treffen. Die streckenbezogenen Emissionsfaktoren aus den Resultaten der Matrix-Auslesungen werden für die jeweiligen Fahrkurven gemäß folgender Gleichung bestimmt:

$$Spurengas(kumuliert) \left(\frac{g}{km} \right) = \frac{\int_0^t \frac{dSpurengas}{dt} * dt}{\int_0^t \frac{dx}{dt} * dt} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Gleichung Gl. 4-1 beschreibt den Zusammenhang zwischen dem gemessenen Spurengaswert innerhalb eines zeitlichen Intervalls dt und dem innerhalb diesen Zeitintervalls dt zurückgelegten Weg dx. Gleichung Gl. 4-1 wird im Rahmen des Ablaufdiagramms zur Berechnung von streckenbezogenen Emissionsfaktoren für die beiden Bewertungsmaßstäbe genutzt:

- Fahrzyklen-bezogene Streckenemissionen
- RDE-Streckenemissionen

Mit der Anwendung des Ablaufs zur Berechnung von streckenbezogenen Emissionsfaktoren (vgl. Abbildung 4-1) wurde der zeitliche Verlauf des CO₂-Emissionsausstoßes für den NEFZ Fahrzyklus generiert, welcher in der Abbildung 4-2 dargestellt ist. Für die Bestimmung der gesetzlich festgelegten Abgasgrenzwerte der Abgasnorm Euro-5 des Versuchsfahrzeugs VW T5 2.0 TDI ist der NEFZ-Fahrzyklus maßgeblich [194]. Im Folgenden ist in hellblau der zeitliche Emissionsverlauf von CO₂ in g/s und in dunkelblau die der kumulierten Streckenemissionen in g/km dargestellt. Der grüne Verlauf kennzeichnet die durchschnittlichen CO₂-Streckenemissionen bei neuzugelassenen Fahrzeugen von 120 g/km im Jahr 2018 [101].

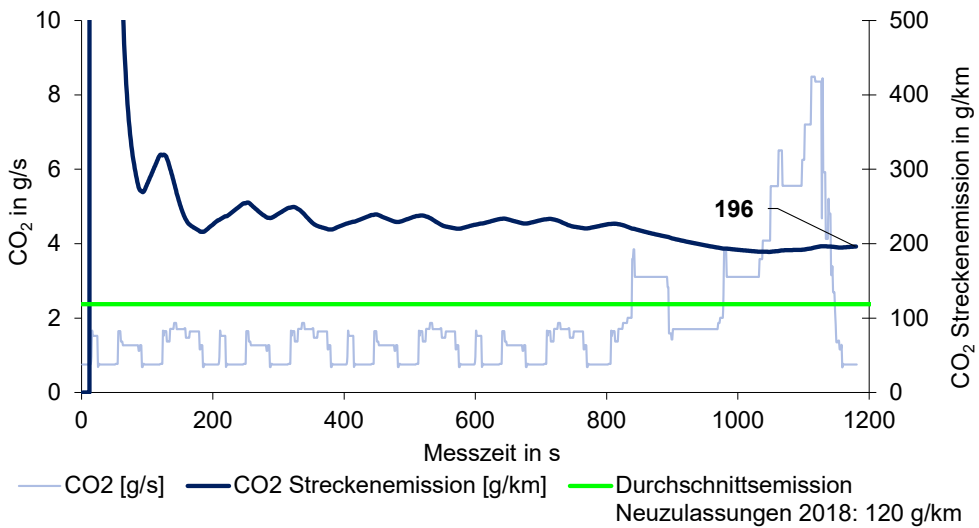


Abbildung 4-2: Emissionsverlauf von CO₂ in g/s in hellblau basierend auf dem NEFZ-Zyklus für den konventionellen Dieselmotor B7, kumulierte Streckenemissionen g/km in dunkelblau und der Durchschnittsemission der Pkw-Neuzulassung in Deutschland im Jahr 2018 in grün

Die Beziehung zwischen den zeitlichen Emissionen in g/s und den kumulierten Streckenemissionen in g/km für die unterschiedlichen Spurengase kann mit der Gl. 4-1 beschrieben werden. Analog zur Abbildung 4-2 wurde in Abbildung 4-3 mit der Anwendung eines Fahrverlaufes auf eine Emissionsmatrix der zeitliche Verlauf für den WLTP-Fahrzyklus erstellt. Der WLTP-Fahrzyklus gilt als Vergleichsmaßstab für die Bestimmung der gesetzlichen Abgasgrenzwerte der Abgasnorm Euro-6 [118,194]. Für die RDE-Untersuchungen an den Euro-6-Fahrzeugen wurden die Versuchsfahrzeuge Opel Astra K 1.2 Turbo und Dacia Duster II 1.6 SCe LPG eingesetzt.

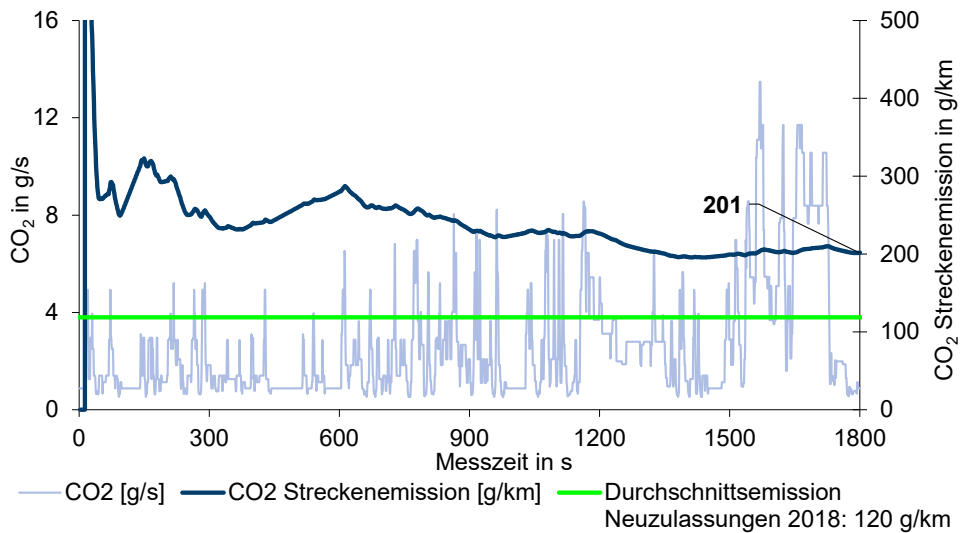


Abbildung 4-3: Emissionsverlauf von CO₂ in g/s in hellblau basierend auf dem WLTP-Zyklus für den konventionellen Benzinkraftstoff E10, kumulierte Streckenemissionen g/km in dunkelblau und der Durchschnittsemission der Pkw-Neuzulassung in Deutschland im Jahr 2018 in grün

Zur Ermittlung der RDE-Streckenemissionen wird hingegen unmittelbar der gesamte Datensatz für die Kalkulation der streckenbezogenen Emissionsfaktoren herangezogen. Wiederum werden die experimentellen Modaldaten für die Abgas-Konzentrationen mit dem gemessenen Volumenstrom des EFM verrechnet. Dabei werden für jede Messfahrt unter on-board-Bedingungen bei Berücksichtigung der Erfordernisse des offiziellen RDE-Abgasprüfverfahrens Mittelwertbildungen der RDE-Streckenemissionen durchgeführt. Die Ergebnisse der RDE-Streckenemissionen spiegeln das durchschnittliche Emissionsverhalten unter on-board-Bedingungen im Straßenverkehr wider. Abbildung 4-4 zeigt das Ablaufdiagramm zur Berechnung von RDE-Streckenemissionen.

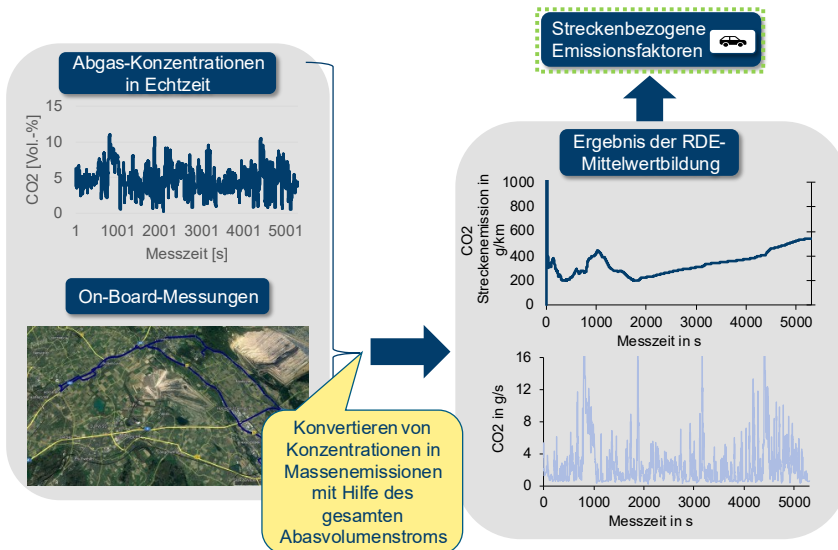


Abbildung 4-4: Ablaufdiagramm zur Berechnung von RDE-Streckenemissionen

Aus dem Vergleich der Resultate der RDE-Streckenemissionen mit den Resultaten der Fahrzyklen-bezogenen Streckenemissionen wird im Kapitel 4.1.1 erkennbar, in welchem Ausmaß die Emissionen für den WLTP- und NEFZ-Fahrzyklus das reale Emissionsverhalten abbilden. Insbesondere kann bei dieser Vorgehensweise ein direkter Vergleich zwischen den RDE-Streckenemissionen und den streckenbezogenen Emissionen basierend auf den beiden Fahrzyklen vorgenommen werden. Dies liegt daran, dass sowohl die Resultate der RDE-Streckenemissionen als auch die Resultate der Fahrzyklen-bezogenen Streckenemissionen auf den gleichen Datensatz basieren.

4.1.1 Emissionen unter warmen Betriebsbedingungen

Im Folgenden Abschnitt werden die Emissionen unter warmen Betriebsbedingungen betrachtet. Nach Kapitel 2.3 und Kapitel 2.4.1 wurden betriebswarme Bedingungen bestimmt, indem die Emissionen der ersten 300 s einer Fahrt verworfen wurden und nur der Rest der Sekundendaten zur Generierung entsprechender Emissionsmatrizen genutzt wurde. Das methodische Vorgehen zur Ermittlung der streckenbezogenen Emissionsfaktoren umfasst das Erstellen der Emissionsmatrizen nach Abbildung 3-13, das Generieren eines zeitlichen Verlaufs für einen bestimmten Fahrzyklus nach Abbildung 4-2 und die anschließende Berechnung der streckenbezogenen Emissionsfaktoren in g/km und mg/km (vgl. Abbildung 4-1 und

Abbildung 4-4). Die ermittelten Daten nehmen Bezug auf mehr als jeweils 15000 Datenpunkte für jeden der untersuchten Kraftstoffe.

Emissionen dieselartiger Kraftstoffe

Abbildung 4-5 zeigt die normierten streckenbezogenen Emissionsfaktoren in g/km für CO₂ und in mg/km für NO, NO₂ sowie die Summe der beiden als NO_x unter NEFZ-Fahrbedingungen. Hierbei wurden neben dem konventionellen Diesel, R33 Blue Diesel, GtL-Diesel, Biodiesel CARE HVO Diesel, Biodiesel FAME UCOME und FAME RME untersucht. Der CO₂-Wert dient als Vergleichsmaß für den Kraftstoffverbrauch. Weder für NO noch für NO₂ existieren separate gesetzliche Abgasgrenzwerte, lediglich für die Summe NO_x existiert ein gesetzlicher Grenzwert für die Abgasnorm Euro-5 in Höhe von 280 mg/km.

Die niedrigsten NO- und NO₂-Emissionen werden beim Einsatz des Biodiesel FAME UCOME erreicht und beim Einsatz von konventionellen Diesel B7 werden die höchsten NO- und NO₂-Werte emittiert. Somit erzielt der Biodiesel-Kraftstoff FAME UCOME mit 501 mg/km den niedrigsten und der konventionellen Diesel B7 mit 1026 mg/km den höchsten NO_x-Wert. Alle untersuchten dieselartigen Kraftstoffe überschreiten den NO_x-Grenzwert der Euro-5 Abgasnorm von 280 mg/km um bis zu einem Faktor 3.7.

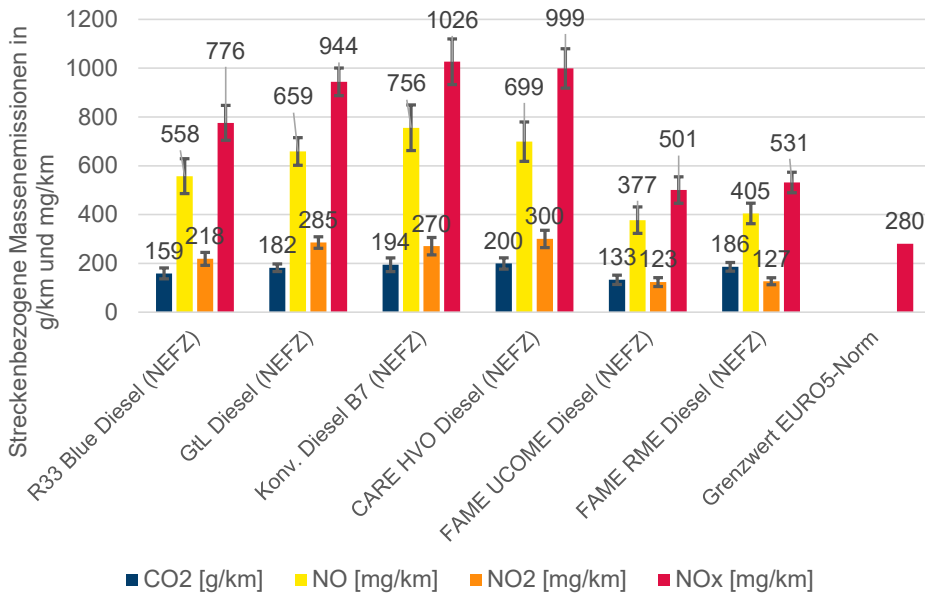


Abbildung 4-5: Durchschnittliche Emissionsfaktoren berechnet aus den streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO₂ und in mg/km für NO, NO₂, NO_x für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe aus den on-board-Messungen für den NEFZ-Zyklus-Fahrkurvenverlauf unter warmen Betriebsbedingungen

Abbildung 4-6 zeigt die normierten streckenbezogenen Emissionsfaktoren in g/km für CO₂ und in mg/km für CO sowie für HC. Hierbei erfolgte eine Abschätzung der HC-Emissionsfaktoren nach Gleichung Gl. 4-2 aus der Summe der gemessenen Kohlenstoff-Konzentration, der molaren Masse von Kohlenwasserstoff von 13.02 g/mol, der molaren Masse des Abgases von 28.0 g/mol und dem Volumenabgasstrom des EFM:

$$HC_{mg/s} = \dot{V}_{Abgasstrom} * C_{ppmC} * \frac{M_{HC}}{M_{Abgas}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Anschließend wurden die zeitabhängigen Emissionen in mg/s mittels Gleichung Gl. 4-1 in streckenbezogene Emissionsfaktoren mit der Einheit mg/km überführt. Für HC allein existieren keine gesetzlichen Grenzwerte, jedoch werden diese in der Summe als NO_x+HC reglementiert. In Abbildung 4-6 werden die Resultate für die untersuchten dieselartigen Kraftstoffe einander gegenübergestellt. Hinsichtlich der CO-Emissionen erzielt der Biodieselskraftstoff FAME U-COME den niedrigsten und der CARE HVO Diesel den höchsten Wert. Bei den HC-Emissionen erreicht CARE HVO Diesel den niedrigsten und der FAME RME den höchsten streckenbezogenen HC-Emissionsfaktor. GtL-Diesel und CARE Diesel besitzen höhere

durchschnittliche CO-Emissionen als der konventionelle Diesel, alle anderen Kraftstoffe weisen niedrigere CO-Emissionen auf. Unter Berücksichtigung der NO_x-Emissionen der Abbildung 4-5 überschreiten alle untersuchten dieselartige Kraftstoffe den Grenzwert für die Summe NO_x+HC der Euro-5 Abgasnorm von 350 mg/km um bis zu einem Faktor 3. Der CO-Grenzwert der Abgasnorm Euro-5 von 740 mg/km wird von keinem der untersuchten dieselartigen Kraftstoffe überschritten.

In diesem Kapitel werden die Fahrzyklen-bezogenen Streckenemissionen und die RDE-Streckenemissionen ausschließlich unter warmen Betriebsbedingungen betrachtet. Bei zusätzlicher Berücksichtigung der Kaltstart-Anteile, bei denen das Einsetzen der reinigenden Wirkung des Katalysators noch nicht stattfindet, würden insbesondere die VOC- und CO-Emissionen deutlich ansteigen. Daher fällt bei dieselbetriebenen Fahrzeugen dieser Betrag umso höher aus, je kürzer die Fahrtstrecke und umso größer der Kaltstart-Phasen-Anteil ist.

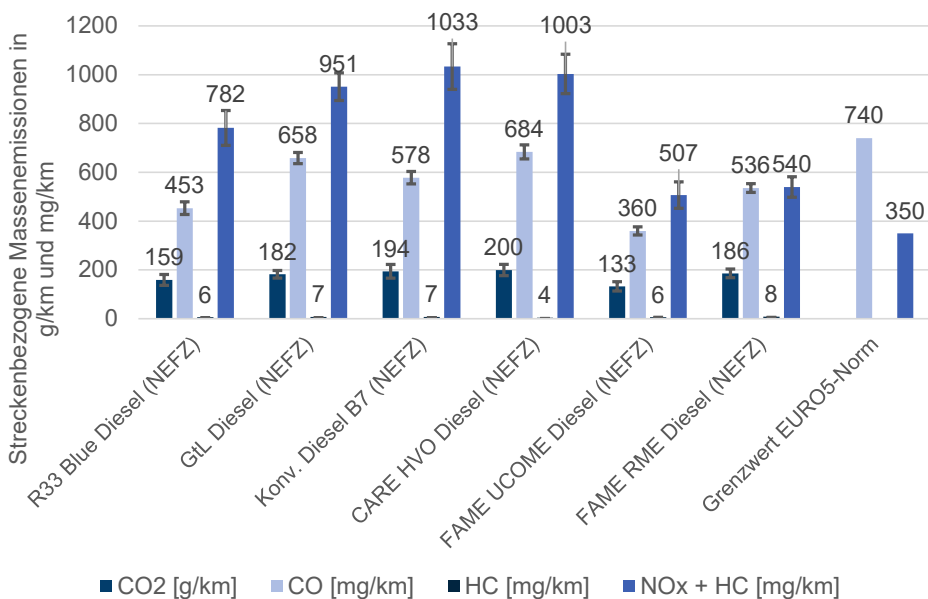


Abbildung 4-6: Durchschnittliche Emissionsfaktoren berechnet den streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO₂ und in mg/km für CO, HC für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe aus den on-board Untersuchungen für den NEFZ-Fahrzyklus-Fahrkurvenverlauf unter warmen Betriebsbedingungen

Abbildung 4-7 zeigt die streckenbezogenen Emissionsfaktoren der Treibhausgase in g/km für CO₂ und in mg/km N₂O. Für N₂O existieren keine gesetzlichen Grenzwerte. Bei den N₂O-Emissionen erzielt der Biodieselskraftstoff FAME UCOME den niedrigsten und der konventionelle

Diesel den höchsten Wert unter den vermessenen dieselartigen Kraftstoffen. Alle alternativen dieselartigen Kraftstoffe weisen niedrigere durchschnittliche N_2O -Emissionen auf als der konventionelle Diesel.

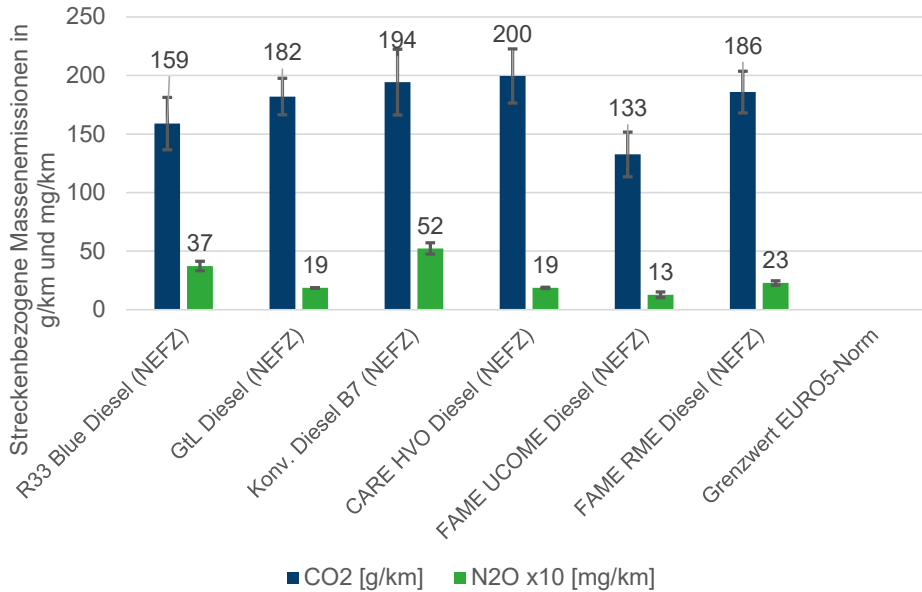


Abbildung 4-7: Durchschnittliche Emissionsfaktoren berechnet aus den streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO_2 und in mg/km für N_2O für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe aus den on-board-Messungen für den NEFZ-Zyklus-Fahrkurvenverlauf unter warmen Betriebsbedingungen

Für den Vergleich der Resultate aus der Anwendung des NEFZ-Fahrprofils mit denen der RDE-Streckenemissionen (Abbildung 4-5, Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7) werden im Folgenden Resultate der RDE-Streckenemissionen für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe gezeigt. Abbildung 4-8 zeigt die RDE-Streckenemissionen in g/km für CO_2 und in mg/km für NO , NO_2 sowie die Summe der beiden als NO_x auf. Die niedrigsten NO -Emissionen werden bei dem Einsatz von FAME RME und die niedrigsten NO_2 -Emissionen werden bei dem Einsatz des Biodiesel FAME UCOME erreicht. Bei dem Einsatz von GtL-Diesel werden die höchsten NO_2 -Werte emittiert, die um 16% höher sind als die des konventionellen Diesel B7. Die höchsten NO -Emissionen werden mit dem Diesel B7 erreicht.

Kraftstoffe wie der Biodieselskraftstoff FAME RME, der Biokraftstoff FAME UCOME und der R33 Blue Diesel und der GtL-Diesel erzielen niedrigere NO_x -Emissionsfaktoren verglichen mit denen des konventionellen Diesels. Dagegen emittiert der CARE HVO Diesel einen NO_x -Wert

von 1052 mg/km unter realen Fahrbedingungen und liegt somit oberhalb der Emissionsfaktoren bei Einsatz des konventionellen Diesels von 1024 mg/km. Die in Abbildung 4-8 illustrierten dieselartigen Kraftstoffe überschreiten den NO_x -Grenzwert der Euro-5 Abgasnorm von 280 mg/km um mehr als einen Faktor 3.

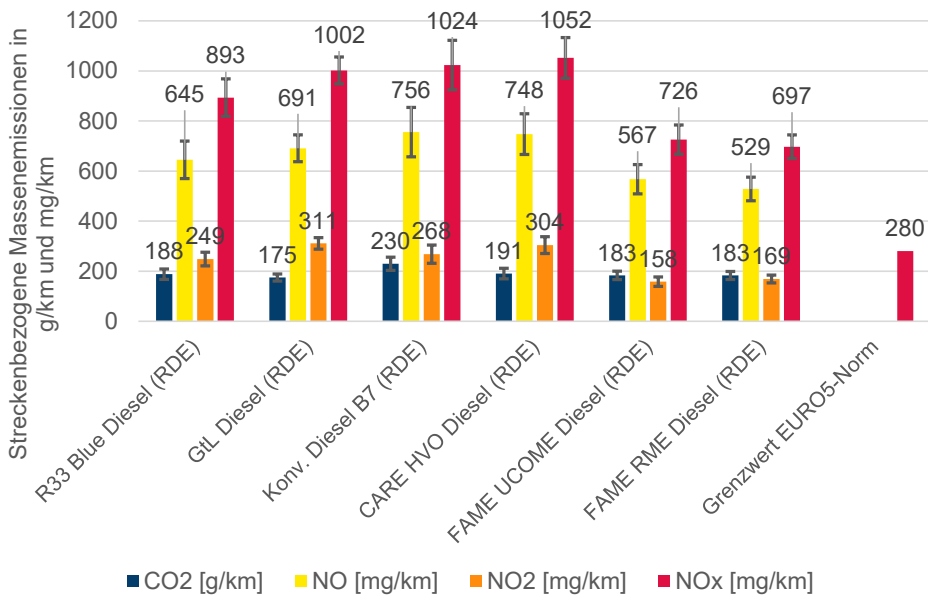


Abbildung 4-8: Durchschnittliche Emissionsfaktoren berechnet aus den streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO_2 und in mg/km für NO , NO_2 , NO_x für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe unter RDE-Bedingungen (warme Betriebsbedingungen)

Abbildung 4-9 zeigt die RDE-Streckenemissionen in g/km für CO_2 und in mg/km für CO sowie für HC . Hinsichtlich der CO -Emissionen erzielt der Biodieselskraftstoff FAME RME den niedrigsten und der R33 Blue Diesel den höchsten Wert. CARE HVO Diesel erreicht die niedrigsten und der FAME RME die höchsten HC -Emissionen. Es ist anzumerken, dass für die hier gezeigten HC -Emissionen, die auf Ausheizvorgängen des Partikel-Katalysators basierenden Anteile hier unberücksichtigt bleiben und explizit im Kapitel 4.1.3 diskutiert werden. Bei Einsatz von GtL-Diesel und von FAME RME werden geringere durchschnittliche CO -Emissionen ausgestoßen verglichen mit denen des konventionellen Diesel B7. Der Einsatz der restlichen dieselartigen Kraftstoffe weist hingegen höhere CO -Werte auf. Zusammen mit den NO_x -Emissionen der Abbildung 4-8 überschreiten alle untersuchten dieselartigen Kraftstoffe den Grenzwert für die Summe $\text{NO}_x + \text{HC}$ der Euro-5 Abgasnorm von 350 mg/km um mehr als einen

Faktor 3. Der CO-Grenzwert der Abgasnorm Euro-5 von 740 mg/km wird von allen untersuchten dieselartigen Kraftstoffen unter RDE-Bedingungen unterschritten.

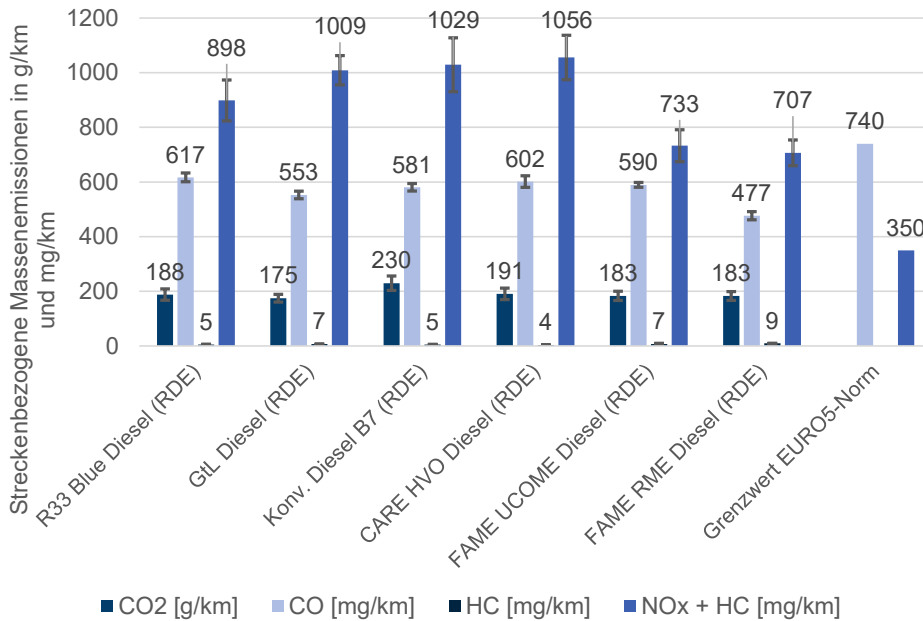


Abbildung 4-9: Durchschnittliche Emissionsfaktoren berechnet aus der Berechnung der streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO₂ und in mg/km für CO, HC für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe unter RDE-Bedingungen (warme Betriebsbedingungen)

Abbildung 4-10 zeigt die RDE-Streckenemissionen der Treibhausgase in g/km für CO₂ und in mg/km N₂O. Bei den N₂O-Emissionen erzielt der GtL-Diesel den niedrigsten und der konventionelle Diesel den höchsten Wert unter den dieselartigen Kraftstoffen. Alle alternativen dieselartigen Kraftstoffe weisen niedrigere durchschnittliche N₂O-Emissionen auf als der konventionelle Diesel.

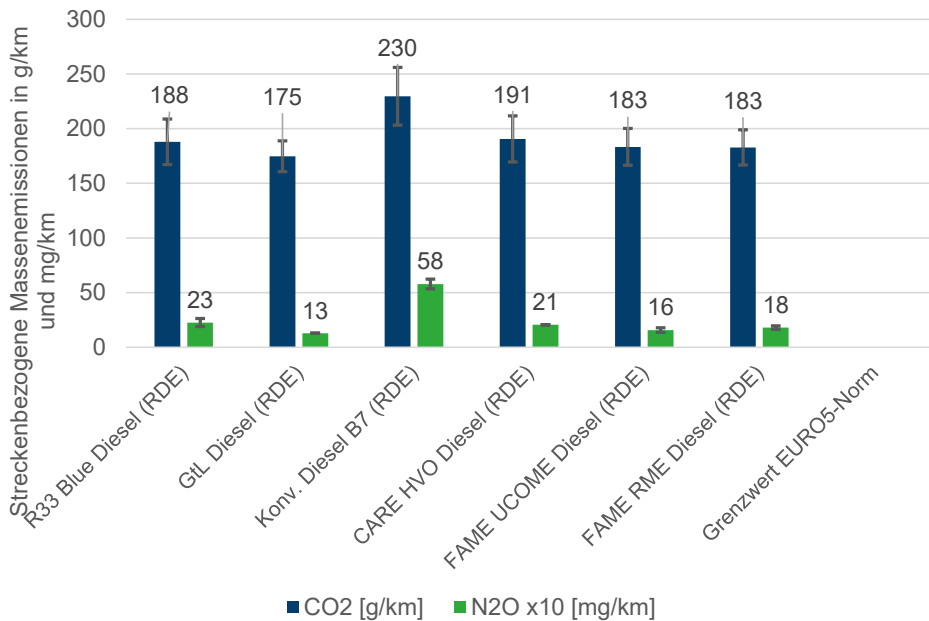


Abbildung 4-10: Durchschnittliche Emissionsfaktoren berechnet aus der Berechnung der streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO₂ und in mg/km für N₂O für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe unter RDE-Bedingungen (warme Betriebsbedingungen)

Ein Vergleich der durchschnittlichen Emissionsfaktoren für den NEFZ-Fahrzyklus mit dem der durchschnittlichen Emissionsfaktoren unter RDE-Bedingungen verdeutlicht die Unterschiede des durchschnittlichen Emissions-Ausstoßes für Kraftstoffe bei Anwendung verschiedener Fahrbedingungen. Die NO-Emissionen nehmen bei Einsatz des FAME UCOME Diesel unter RDE-Bedingungen um 50% zu und die NO₂-Emissionen nehmen um 33% zu. Schlussfolgernd nehmen unter RDE-Fahrbedingungen die NO_x-Emissionen bei Einsatz von FAME UCOME gegenüber NEFZ-Fahrbedingungen um 45% zu, wohingegen die NO_x-Werte bei Einsatz des konventionellen Diesels nahezu konstant bleiben (vgl. Abbildung 4-5 und Abbildung 4-8).

Basierend auf den durchschnittlichen Emissionsfaktoren unter NEFZ-Fahrbedingungen der Abbildung 4-8, Abbildung 4-9 und Abbildung 4-10 wurden die Emissionsfaktoren bei Einsatz des konventionellen Diesels als Bezugsgröße für die Bestimmung der relativen Änderung der jeweiligen Emissionen gesetzt. Die relative Änderung der durchschnittlichen Emissionsfaktoren der untersuchten Diesel-Kraftstofftypen für CO, CO₂, NO, NO₂, NO_x, N₂O und HC bezogen auf den jeweiligen CO-, CO₂-, NO-, NO₂-, NO_x-, N₂O- und HC-Emissionsfaktor für den meistgenutzten konventionellen Diesels ist in der Abbildung 4-11

dargestellt. Dabei kennzeichnen negative Werte eine Reduzierung und positive Werte eine Zunahme der durchschnittlichen Emissionsfaktoren für den jeweiligen Kraftstoff.

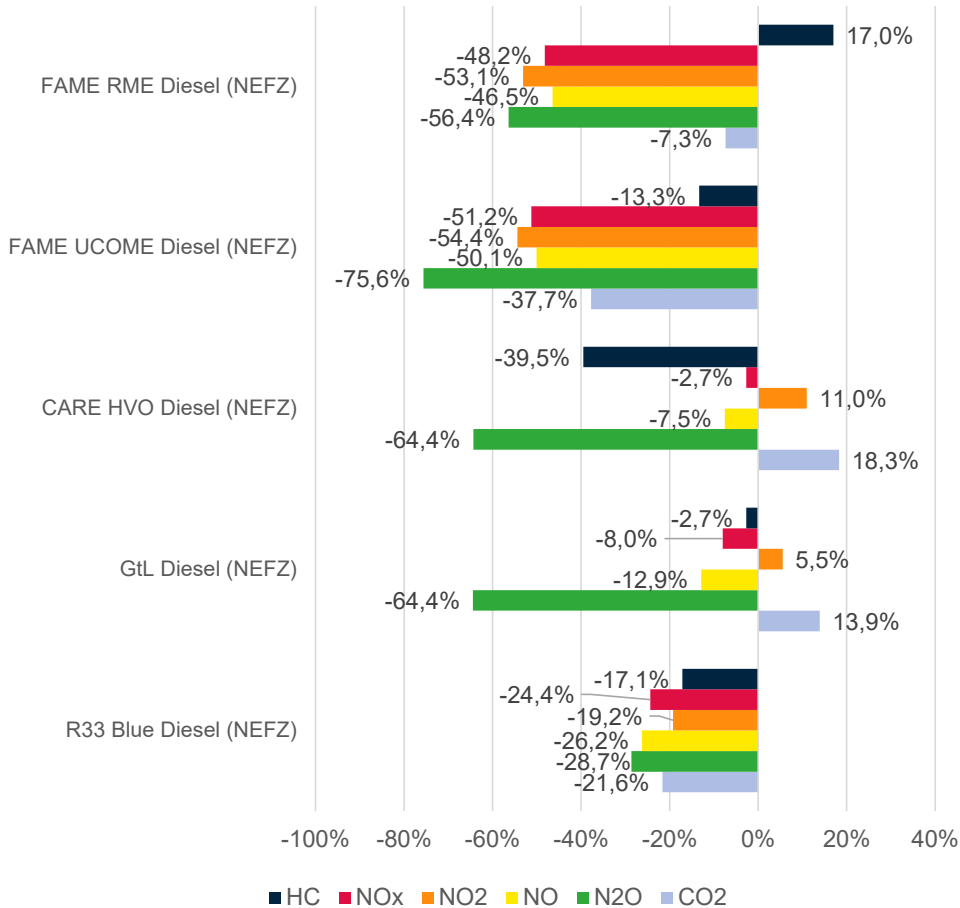


Abbildung 4-11: Relative Änderung der durchschnittlichen Fahrzyklen-bezogene Streckenemissionen für CO, CO₂, NO, NO₂, NO_x, N₂O und HC bezogen auf den meistgenutzten konventionellen Dieselmotorkraftstoff in Prozent unter NEFZ-Fahrbedingungen berechnet

Folgende Aussagen lassen sich zu den Fahrzyklen-bezogene Streckenemissionen von untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffen unter Berücksichtigung des NEFZ-Fahrzyklus ableiten:

- Alle untersuchten dieselartigen Kraftstoffe überschreiten den NO_x-Grenzwert der Euro-5 Abgasnorm von 280 mg/km um bis zu einem Faktor 3.7 und weisen somit hohe NO- und NO₂-Emissionsfaktoren auf.

- Die höchsten NO- und NO₂-Emissionsreduktionspotentiale werden beim Einsatz der beiden Biodiesel FAME UCOME und FAME RME erreicht. Das NO_x-Reduktionspotential beträgt für die beiden Biodiesel-Kraftstoffe 50%. Die NO_x-Emissionen sind bei den dieselartigen Kraftstoffen auf Grund der hohen Absolutwerte von wesentlicher Bedeutung.
- Hinsichtlich der CO- und HC-Emissionen ist kein Trend erkennbar, allerdings fallen die absoluten CO- und HC-Emissionsfaktoren klein aus. Der CO-Grenzwert der Abgasnorm Euro-5 wird von allen untersuchten dieselartigen Kraftstoffen unterschritten.
- Bei Betrachtung der N₂O-Emissionen ist erkennbar, dass bei Einsatz des FAME UCOME mit 75.6% die höchste Verminderung der Emissionen unter NEFZ-Bedingungen verzeichnet, verglichen mit denen des konventionellen Dieselmotors. Jedoch sind die N₂O-Emissionsmengen von 5.8 mg/km bei einem CO₂-Ausstoß von 230 g/km gering. Trotz der 298-Mal größeren Klimawirkung des N₂O entspricht eine N₂O-Reduktion von 75.6% einer äquivalenten CO₂-Reduktion von unter 1%.

Emissionen benzinartiger Kraftstoffe

Analog zu dem Vorgehen für dieselartige Kraftstoffe wurde eine Auswertung der untersuchten benzinartigen Kraftstoffe sowohl unter der Berücksichtigung des WLTP-Fahrzyklus als auch eine Auswertung der RDE-Streckenemissionen durchgeführt. Für beide Bewertungsmaßstäbe werden im Anhang A 4 die durchschnittlichen Emissionsfaktoren für CO, CO₂, NO, NO₂, NO_x, N₂O und HC aufgelistet. Hierbei wurden neben dem konventionellen Kraftstoff Super E5, der Kraftstoff Super E10, der Ultimate 102, das Alkylatbenzin 4T und das LPG untersucht. Als Vergleichsbasis für Fahrzyklen-bezogenen Streckenemissionen wurde hier der WLTP-Fahrzyklus eingelesen, da dieser für die Zertifizierung von Fahrzeugen mit der Abgasnorm Euro-6 maßgeblich ist.

Basierend auf Fahrzyklen-bezogene Streckenemissionen (vgl. Abbildung A 9, Abbildung A 10 und Abbildung A 11) wurden die Emissionsfaktoren bei Einsatz des konventionellen Super E5 als Bezugsgröße für die Bestimmung der relativen Änderung der jeweiligen Emissionen gesetzt. Die relative Änderung der durchschnittlichen Emissionsfaktoren der untersuchten Benzin-Kraftstofftypen für CO, CO₂, NO, NO₂, NO_x, N₂O und HC bezogen auf den jeweiligen CO-, CO₂-, NO-, NO₂-, NO_x-, N₂O- und HC-Emissionswert bei Einsatz des meistgenutzten konventionellen Benzin-Kraftstoffs Super E5 ist in der Abbildung 4-12 dargestellt. Analog zur Abbildung 4-11 kennzeichnen in Abbildung 4-12 negative Werte eine Reduzierung und positive Werte eine Zunahme der durchschnittlichen Emissionsfaktoren für den jeweiligen Kraftstoff.

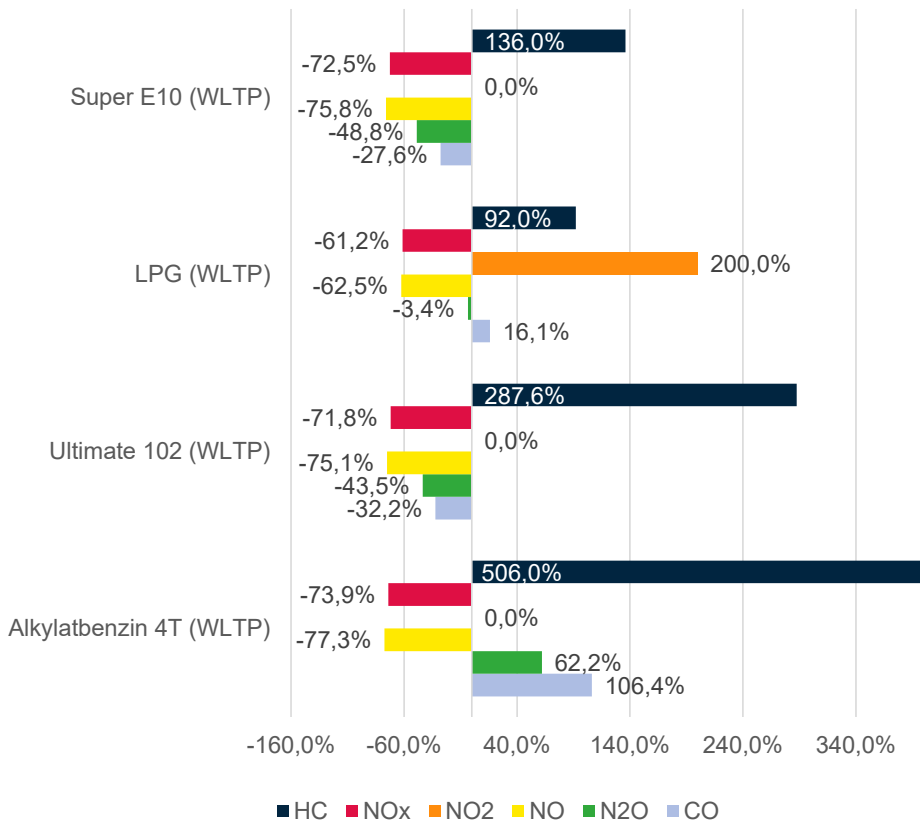


Abbildung 4-12: Relative Änderung der durchschnittlichen Fahrzyklen-bezogene Streckenemissionen für CO, CO₂, NO, NO₂, NO_x, N₂O und HC bezogen auf den meistgenutzten konventionellen Benzinkraftstoff Super E5 in Prozent unter WLTP-Fahrbedingungen

Zu den Fahrzyklen-bezogene Streckenemissionen von untersuchten konventionellen und alternativen benzinartigen Kraftstoffen unter Berücksichtigung des WLTP-Fahrzyklus können folgende Aussagen gemacht werden:

- Alle untersuchten benzinartigen Kraftstoffe unterschreiten den NO_x-Grenzwert der Euro-6 Abgasnorm und weisen zudem niedrige NO- und NO₂-Emissionsfaktoren auf. Trotz niedriger NO_x-Emissionswerte wird beim Einsatz von Alkylatbenzin 4T ein Reduktionspotential von 73,9% gegenüber dem konventionellen Super E5 erzielt.
- Alle untersuchten benzinartigen Kraftstoffe unter WLTP-Fahrbedingungen eine Steigerung der HC-Emissionen verglichen mit denen des konventionellen Benzinkraftstoffs Super E5.

- Hinsichtlich der CO-Emissionen wurde für das Ultimate 102 unter WLTP-Fahrbedingungen eine Verminderung der durchschnittlichen CO-Emissionen um 32.2% beobachtet.
- Der Einsatz des Alkylatbenzin 4T führt zu einer Steigerung der CO-Emissionen um 106.4% und der HC-Ausstoß steigt um 506.0% an.
- Das Super E10 erreicht mit 48.8% die höchste Verminderung der N₂O-Emissionen im Vergleich zum Super E5. Der Einsatz des Alkylatbenzin 4T führt hingegen zu einer Steigerung der N₂O-Emissionen um 62.2%. Dies entspricht einer äquivalenten CO₂-Steigerung von unter 1%. Somit fallen die absoluten N₂O-Emissionsmengen im Vergleich zum CO₂-Ausstoß nur unwesentlich ins Gewicht.

4.1.2 Kaltstartemissionen

Nach Kapitel 2.3 werden die Kaltstartemissionen als Emissionsausstoß während der ersten 300 s nach Motorstart definiert. Gemäß des RDE-Abgastestverfahrens (vgl. Kapitel 2.4.1) ist für die Kaltstartbedingungen kein festes Temperaturintervall vorgegeben. Die Kaltstartemissionen umfassen pauschal die ersten 300 s nach dem Start des Verbrennungsmotors. Während dieses Zeitintervalls ist die Betriebstemperatur des Katalysators von Benzin- und Dieselfahrzeugen noch nicht erreicht und die Konvertierung der Schadstoffe ist noch nicht optimal. Zur Konditionierung vor Beginn einer Messfahrt wurde das Versuchsfahrzeug jeweils vor dem Start des Verbrennungsmotors zwischen 18 und 20 Stunden mit geschlossenen Türen und ausgeschaltetem Motor in einer Garage bei einer Raumtemperatur von 15°C bis 20°C abgestellt.

Kaltstartemissionen dieselartiger Kraftstoffe

In der Abbildung 4-13 sind für den konventionellen Diesel, die auf die Gesamtemissionen normierten, kumulierten CO₂-, CO-, NO_x-, N₂O-, HC-, NO- und NO₂-Emissionen einer realen Messfahrt mit einer Dauer von 1500 s auf der Referenz-Messstrecke mit Kaltstart und dem dazugehörigen Geschwindigkeitsprofil dargestellt. Die normierten kumulierten NO- und NO₂-Emissionen, welche zusammen die Summe der NO_x-Massenemissionen bilden, wurden separat dargestellt. Des Weiteren sind für die verschiedenen Emissionen die Anteile während der ersten 300 s an den kumulierten Emissionen der Messfahrt aufgeführt. Die Kaltstartemissionsanteile der dargestellten Messfahrt betragen für CO₂ 16%, für CO 25%, für NO_x 14%, für N₂O 23%, für HC 23%, für NO 15% und für NO₂ 10%.

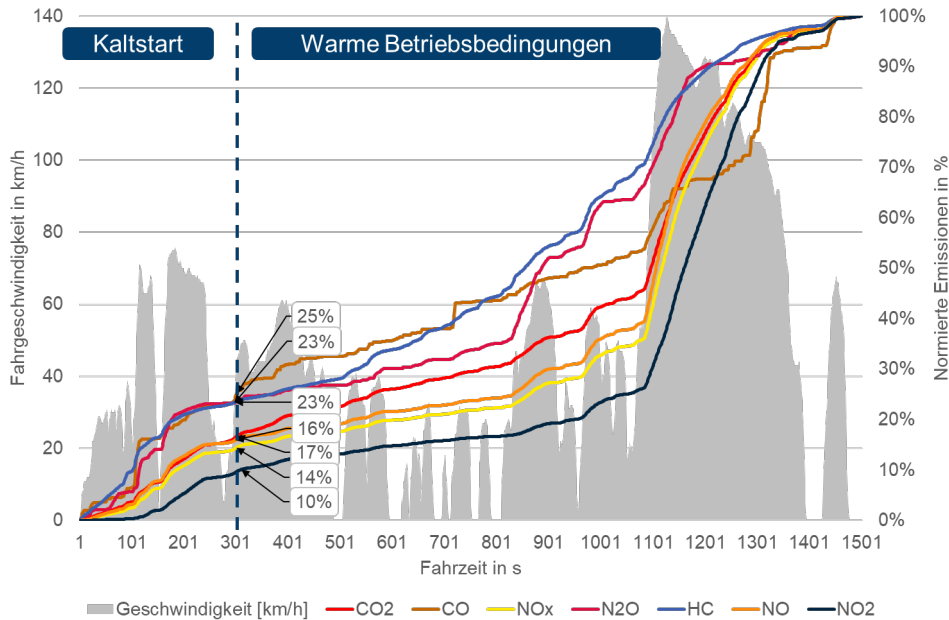


Abbildung 4-13: Normierte kumulierte CO₂-, CO-, NO_x-, N₂O-, HC-, NO- und NO₂-Massenemissionen des VW T5 2.0 TDI Euro-5 betrieben mit konventionellem Diesel B7 während einer Messfahrt auf einer Teilstrecke der ausgewählten Referenz-Messstrecke mit einer Dauer von 1500 s

Für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe zeigt Tabelle 4-1 für die CO₂-, CO-, NO_x-, N₂O-, HC-, NO- und NO₂-Emissionen die jeweiligen Emissionsanteile während der ersten 300 s gegenüber den kumulierten Massenemissionen während der restlichen Messfahrt von 1200 s. Kraftstoffe wie R33 Blue Diesel, CARE HVO Diesel und Biodiesel FAME UCOME verzeichnen die höchsten CO₂-Kaltstartemissionsanteile, bezogen auf eine Messfahrt auf der Teilstrecke mit einer Dauer von insgesamt 1500 s. Die niedrigsten CO₂-Kaltstartemissionsanteile weisen Diesel B7 und GtL-Diesel auf. Der GtL-Diesel weist sowohl die größten CO-Kaltstartemissionsanteile als auch die höchsten HC-Kaltstartemissionsanteile auf. Hingegen erreicht R33 Blue Diesel die niedrigsten HC-Kaltstartanteile.

Bei den NO_x- Kaltstartemissionsanteilen hat der Biodiesel FAME RME die geringsten und der Biodiesel FAME UCOME die höchsten Emissionsanteile im Kaltstart. Eine besonders hohe Variabilität ist für die N₂O-Kaltstartemissionsanteile zu beobachten. So erzielt der GtL-Diesel die größten und der konventionelle Dieselmotorkraftstoff B7 die kleinsten Emissionsanteile.

Tabelle 4-1: Kaltstartemissionsanteile der ersten 300 s der kumulierten CO₂-, CO-, NO_x-, N₂O-, HC-, NO- und NO₂-Emissionen einer realen Messfahrt mit einer Dauer von 1500 s auf der Referenz-Messstrecke für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe in Prozent

Kraftstoff	CO ₂	CO	N ₂ O	HC	NO _x	NO	NO ₂
Diesel B7	16%	25%	23%	23%	14%	15%	10%
GtL-Diesel	16%	43%	56%	43%	13%	15%	6%
R33 Blue Diesel	21%	33%	28%	19%	16%	18%	14%
CARE HVO Diesel	21%	23%	55%	41%	17%	20%	10%
Biodiesel FAME UCOME	21%	27%	48%	39%	18%	20%	11%
Biodiesel FAME RME	19%	41%	33%	29%	12%	13%	8%

Aus den Kaltstartemissionsanteilen der Tabelle 4-1 wurden für eine detaillierte Darstellung in der Tabelle 4-2 die durchschnittlichen Massenemissionen in g/km für CO₂, CO und mg/km für NO_x, N₂O, HC, NO und NO₂ für die untersuchten alternativen und konventionellen dieselartigen Kraftstoffe unter RDE Fahrbedingungen im Kaltstart berechnet. Der Vergleich der CO₂-Emissionen zeigt, dass der konventionelle Diesel B7 Kraftstoff die niedrigsten und der GtL-Diesel die höchsten Emissionen im Kaltstart erzielt. Biodiesel FAME RME weist zwar den niedrigsten CO-Kaltstartemissionswert auf, besitzt aber zugleich die höchsten HC-Kaltstartemissionen. Hingegen weist der GtL-Diesel sowie der Biodiesel FAME UCOME die größten CO-Kaltstartemissionen auf.

Biodiesel FAME RME besitzt im Kaltstart sowohl die niedrigsten NO_x-Emissionen als auch die kleinsten N₂O-Emissionen. Hingegen führt der Einsatz des GtL-Diesel zu den höchsten N₂O-Emissionen und zu den größten NO_x-Emissionswerten.

Tabelle 4-2: Kaltstartemissionen und Standardabweichung für CO₂, CO, NO_x, N₂O, HC, NO und NO₂ für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe unter RDE-Fahrbedingungen

Kraftstoff	CO ₂ in g/km	CO in g/km	N ₂ O in mg/km	HC in mg/km	NO _x in mg/km	NO in mg/km	NO ₂ in mg/km
Diesel B7	208.3 ±45.4	1.0 ±0.4	13.4 ±10.0	8.2 ±1.7	809.7 ±195.4	685.2 ±171.4	124.5 ±31.4
GtL- Diesel	243.1 ±21.8	1.2 ±0.2	14.3 ±11.4	11.9 ±14.2	1090.9 ±152.2	898.7 ±147.9	181.1 ±54.5
R33 Blue Diesel	233.2 ±5.0	1.0 ±0.2	7.7 ±1.3	5.2 ±1.9	988.8 ±45.0	803.2 ±62.4	185.6 ±17.5
CARE HVO Diesel	228.7 ±1.3	0.9 ±0.1	7.5 ±4.2	7.1 ±7.0	948.2 ±24.5	754.4 ±48.6	194.6 ±45.0
Biodiesel FAME UCOME	237.3 ±28.8	1.2 ±0.1	7.6 ±0.3	18.7 ±3.1	801.7 ±86.3	685.9 ±75.4	116.4 ±10.2
Biodiesel FAME RME	239.2 ±2.2	0.9 ±0.2	7.4 ±1.0	21.5 ±1.3	645.3 ±37.8	556.7 ±28.6	89.5 ±9.1

Kaltstartemissionen benzinartiger Kraftstoffe

Analog zu der Abbildung 4-13 wurden die auf die Gesamtemissionen normierten kumulierten CO₂-, CO-, NO_x-, N₂O-, HC-, NO- und NO₂-Emissionen für den konventionellen Benzin-kraftstoff Super E5 ermittelt. Abbildung 4-14 zeigt die normierten kumulierten Massenemissionen des Dacia Duster II 1.6 S Ce 115 LPG während einer Messfahrt mit einer Gesamtdauer von 1500 s auf der Referenz-Messstrecke mit Kaltstartanteil. Für die untersuchten Schadstoffe sind die Anteile während der ersten 300 s den kumulierten Emissionen der Messfahrt unter warmen Betriebsbedingungen gegenübergestellt. Die Kaltstartemissionsanteile der dargestellten Messfahrt betragen für CO₂ 20%, für CO 21%, für NO_x 55%, für N₂O 38%, für HC 88%, für NO 55% und für NO₂ 82%.

Abbildung 4-14 verdeutlicht, dass im Gegensatz zum dieselbetriebenen Versuchsfahrzeug der Benzin-Pkw Dacia Duster II 1.6 S Ce 115 LPG über 88% der gesamten Kohlenwasserstoffemissionen und mehr als 55% der gesamten Stickoxidemissionen während des Kaltstarts erfolgen. Knapp Zwei Fünftel des nicht reglementierten Distickstoffmonoxid werden ebenfalls während des Kaltstarts ausgestoßen. Zudem unterscheidet sich die Kaltstartphase des

dieselbetriebenen VW T5 2.0 TDI Euro-5 (vgl. Abbildung 4-13) grundlegend von der des benzinbetriebenen Dacia Duster II 1.6 SCe 115 LPG Euro-6 (vgl. Abbildung 4-14), welcher vor Einsatz des Katalysators einen prägnanten Anstieg der HC-, CO-, NO_x- und N₂O-Emissionen in den ersten 300 s zeigt. Hingegen ist beim VW T5 2.0 TDI Euro-5 ein eher kontinuierlicher Emissionsanstieg der HC-, CO-, NO_x- und N₂O-Emissionen über die gesamte Dauer von 1500 s zu sehen.

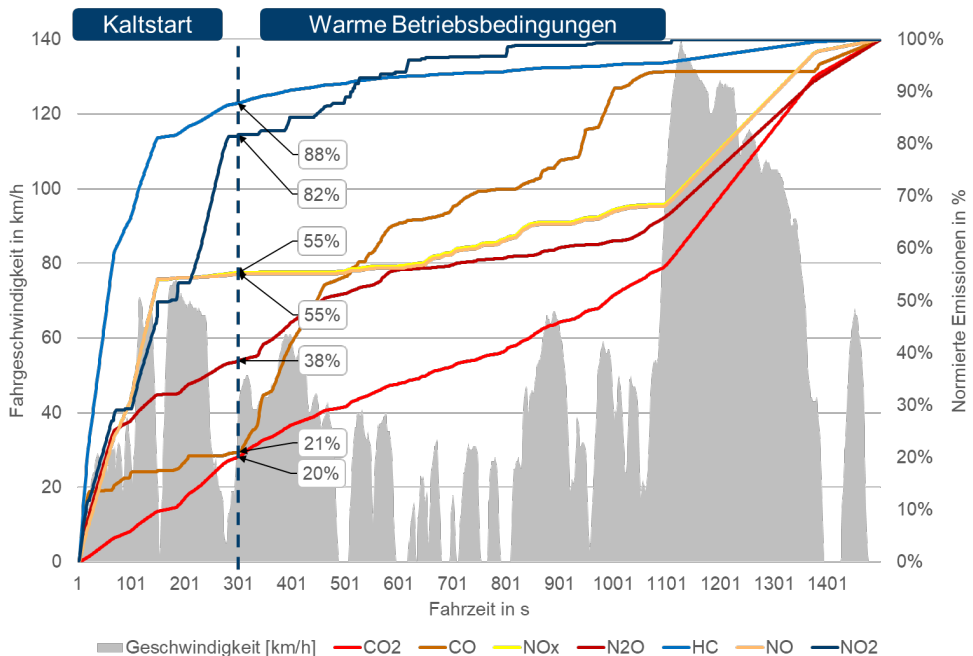


Abbildung 4-14: Normierte kumulierte CO₂-, CO-, NO_x-, N₂O-, HC-, NO- und NO₂-Massenemissionen des Dacia Duster II 1.6 SCe 115 LPG Euro-6 betrieben mit dem konventionellen Super E5 während einer Messfahrt auf einer Teilstrecke der ausgewählten Referenz-Messstrecke mit einer Dauer von 1500 s

Für die benzinartigen Kraftstoffe wurden ebenfalls Kaltstartemissionen definiert, hierbei wurden Kraftstoffe wie Super E10, Ultimate 102 sowie Alkylatbenzin 4T mittels Opel Astra K 1.2 Turbo Euro-6 und Kraftstoffe wie LPG sowie Super E5 mittels Dacia Duster II 1.6 SCe 115 LPG Euro-6 ermittelt. Für die untersuchten konventionellen und alternativen benzinartigen Kraftstoffe werden im Anhang A 4 in Tabelle A 6 die CO₂-, CO-, NO_x-, N₂O-, HC-, NO- und NO₂-Emissionsanteile der ersten 300 s einer realen Messfahrt mit einer Dauer von 1500 s auf der Referenz-Messstrecke gezeigt.

Für Kaltstartbedingungen wurden in der Tabelle A 7 die durchschnittlichen Massenemissionen

in g/km für CO₂, CO und mg/km für NO_x, N₂O, HC, NO sowie NO₂ für die untersuchten benzinartigen Kraftstoffe unter RDE-Fahrbedingungen berechnet und in Abbildung 4-15 mit denen der dieselartigen Kraftstoffe verglichen. Hinsichtlich der absoluten CO- und N₂O-Emissionen ist kein Trend erkennbar (vgl. Tabelle 4-2 und Tabelle A 7). Hingegen hebt Abbildung 4-15 zum einen die hohen HC-Kaltstartemissionen benzinartiger Kraftstoffe hervor und zum anderen verdeutlicht es die gegenüber den benzinartigen Kraftstoffen hohen NO_x-Kaltstartemissionen dieselartiger Kraftstoffe.

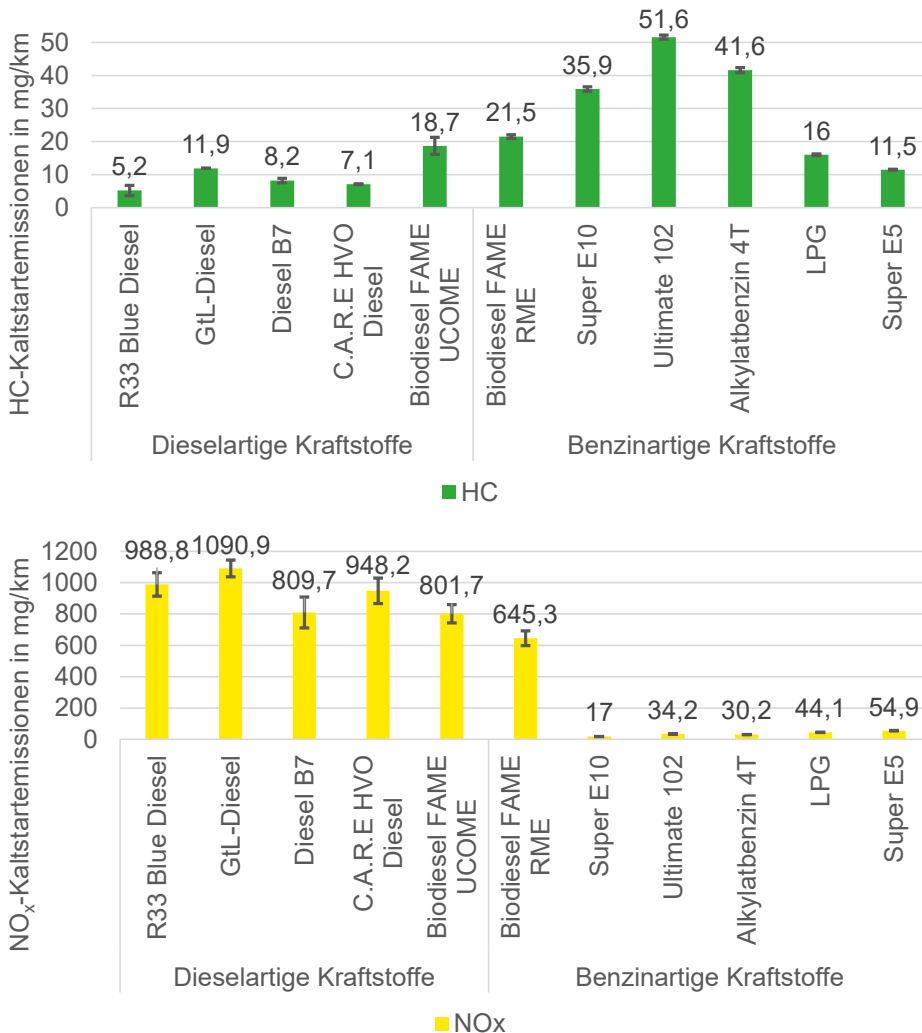


Abbildung 4-15: a) HC-Kaltstartemissionen (oben) und die zugehörigen Standardabweichungen sowie b) NO_x-Kaltstartemissionen (unten) und die zugehörigen Standardabweichungen für die untersuchten diesel- und benzinartigen Kraftstoffe unter RDE-Fahrbedingungen in mg/km

4.1.3 Ausheizeffekte des Partikel-Katalysators

Während der RDE-Messkampagne wurden bei den Abgasuntersuchungen von konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffen Ausheizeffekte des Partikel-Katalysators (DPF-Katalysator) identifiziert und qualifiziert. Nach Kapitel 2.3.1 wird der Diesel-Oxidationskatalysator neben der Reduzierung von CO- und HC-Emissionen als passiver katalytischer Brenner für die aktive DPF-Regeneration verwendet. Durch die gezielte Oxidation von HC am DOC wird im Abgas eine Regenerationstemperatur im Bereich von etwa 500°C erzeugt und somit der DPF-Ausheizvorgang eingeleitet.

In Intervallen von 290 km bis 350 km der zurückgelegten Wegstrecke wurde bei Messfahrten mit dem konventionellen Diesel B7, dem R33 Blue Diesel, dem Biodiesel FAME UCOME und dem Biodiesel FAME RME jeweils DPF-Ausheizvorgänge beobachtet, welche bei Fahrzeuggeschwindigkeiten oberhalb von 120 km/h starteten. Abbildung 4-16 zeigt exemplarisch bei Einsatz des R33 Blue Diesel für das Versuchsfahrzeug VW T5 2.0 TDI unter RDE-Bedingungen (Kraftstoff R33 Blue Diesel) bei warmen Betriebsbedingungen den zeitlichen Verlauf der Fahrzeuggeschwindigkeit in km/h sowie den zeitlichen Verlauf der Abgastemperatur in °C vor dem Partikelfilter während des DPF-Ausheizvorgangs. Im unteren Teil der Abbildung 4-16 werden sowohl die HC-Emissionen in g/s als auch die HC-Streckenemissionen in mg/km dargestellt. Die graue Fläche im Zeitintervall zwischen Fahrzeit 1300 s bis 2300 s markiert die Dauer des DPF-Ausheizvorgangs während der RDE-Messfahrt.

Abbildung 4-16 zeigt bis zu einer Fahrzeit von 1300 s, dass während der dargestellten RDE-Messfahrt die Abgastemperatur ein Temperaturniveau zwischen 167 °C und 270°C in Abhängigkeit von der Fahrzeuggeschwindigkeit aufweist. Dabei liegt das HC-Emissionsniveau zwischen 0.1 mg/s und 0.8 mg/s. Bei einer Fahrzeit von 1200 s wird auf dem Autobahnabschnitt der RDE-Teststrecke eine Fahrzeuggeschwindigkeit von etwa 120 km/h erreicht. Dadurch wird der Ausheizvorgang ausgelöst, der durch einen deutlichen Anstieg der Abgastemperatur bis zu 635°C gekennzeichnet ist. Sowohl die Abgastemperatur als auch die HC-Emissionen bleiben nach der Initiierung trotz veränderlicher Geschwindigkeiten auf einem hohen Niveau. Dabei ist die zeitliche Änderung der Abgastemperatur träge, verglichen mit dem stark wechselnden Geschwindigkeitsverlauf. Die Abgastemperatur liegt während der Ausheizphase (Start: 1200 s, Ende: 2300 s, vgl. Abbildung 4-16) mit 550°C-600°C um etwa 300°C höher als vor und nach dem DPF-Ausheizvorgang. Während des DPF-Ausheizvorgangs werden Spitzenwerte der HC-Emissionen von 17 mg/s erzielt, welche folglich bis zu 170-Mal größer sind als die HC-Emissionswerte vor und nach dem DPF-Ausheizvorgang.

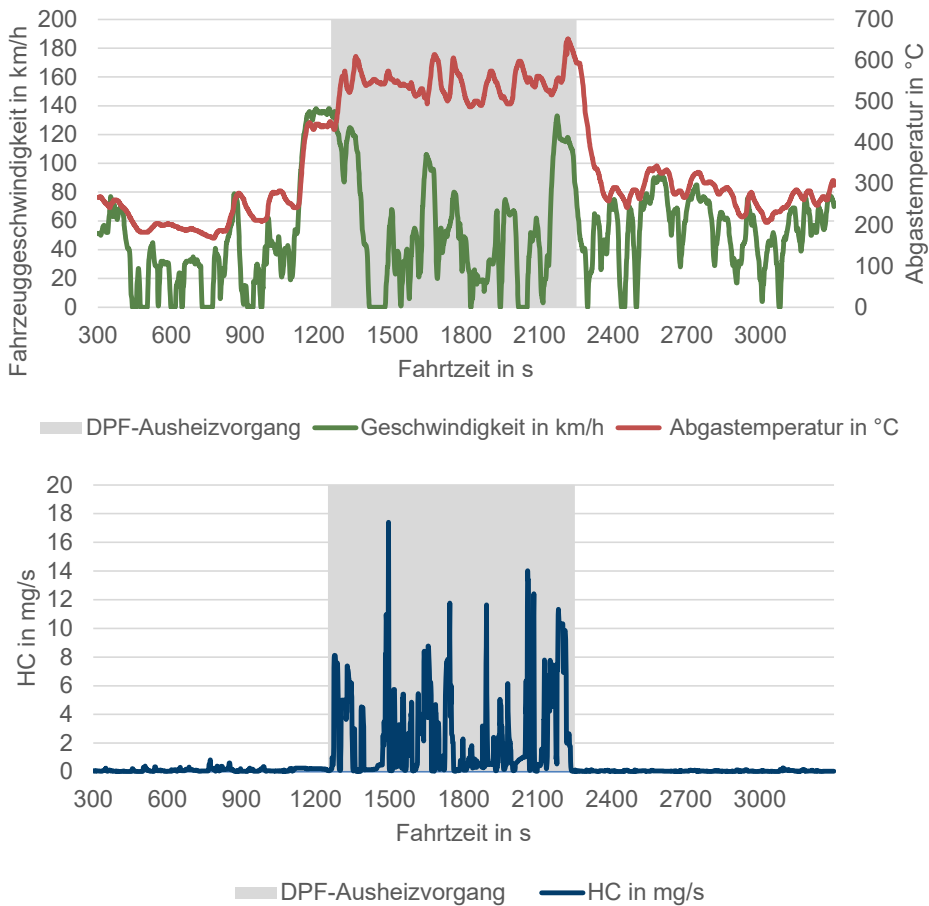


Abbildung 4-16: a) Zeitlicher Verlauf der Fahrzeuggeschwindigkeit in km/h und der Abgastemperatur in °C, b) HC-Emissionen in g/s bei Einsatz des R33 Blue Diesel im Versuchsfahrzeug VW T5 2.0 TDI unter RDE-Bedingungen unter warmen Betriebsbedingungen während einer Messfahrt unter Berücksichtigung des DPF-Ausheizvorgangs

Je nach eingesetztem Kraftstoffe unterscheiden sich die gezeigten Verläufe der Abgastemperatur und die HC-Emissionen des DPF-Ausheizvorgangs (Abbildung 4-16). Tabelle 4-3 zeigt für die Kraftstoffe Diesel B7, R33 Blue Diesel, Biodiesel FAME UCOME und Biodiesel FAME RME unter RDE-Bedingungen während des DPF-Ausheizvorgangs die ermittelte Dauer t_{DPF} in s, die durchschnittliche Abgastemperatur T_{DPF} in °C, die durchschnittliche Streckenemissionen HC_{DPF} in mg/km, die Spitzenwerte der HC-Emissionen HC_{Peak_t} in mg/s sowie HC_{Peak} in mg/km und die ausgestoßene HC-Gesamtmenge in g.

Nach Tabelle 4-3 wurden Ausheizvorgansdauer t_{DPF} von etwa 15 bis zu mehr als 60 Minuten

bei durchschnittliche Abgastemperatur T_{DPF} von etwa 500 C beobachtet. Zur Berechnung der absoluten HC-Gesamtmenge in mg während eines Ausheizvorganges wurde für den jeweiligen Kraftstoff ein Integral über die Ausheizdauer der zeitabhängigen HC-Emissionen gebildet. Die zeitabhängigen Spitzenwerte der HC-Emissionen HC_{Peak} sind mit bis zu einem Faktor 8.4 höher als die HC-Emissionsmittelwerte HC_{Mittel} . Es wurden Spitzenwerte der HC-Emissionen HC_{Peak_t} im Bereich von 13 bis 17 mg/s ermittelt. Die berechnete höchste HC-Gesamtemissionsmenge während des jeweiligen DPF-Ausheizvorgangs wird beim Einsatz des Biodiesel FAME UCOME und die niedrigste beim Einsatz des R33 Blue Diesel emittiert.

Tabelle 4-3: Dauer t_{DPF} in s, durchschnittliche Abgastemperatur T_{DPF} in °C, durchschnittliche Streckenemissionen HC_{DPF} in mg/km, Spitzenwerte der HC-Emissionen HC_{Peak} in mg/s, der zeitabhängige HC-Emissionsmittelwert HC_{Mittel} in mg/s und die ausgestoßene HC-Gesamtmenge in mg während des DPF-Ausheizvorgangs bei Einsatz der Kraftstoffe Diesel B7, R33 Blue Diesel, Biodiesel FAME UCOME und Biodiesel FAME RME unter RDE-Bedingungen

Kraftstoff	t_{DPF} in s	T_{DPF} in °C	HC_{DPF} in mg/km	HC_{Peak_t} in mg/s	HC in mg	HC_{Mittel} in mg/s
Diesel B7	1801	510	67	16	3383	1.9
R33 Blue Diesel	1001	526	66	17	2388	2.4
Biodiesel FAME UCOME	3777	471	68	13	6323	1.7
Biodiesel FAME RME	2551	485	97	15	4967	1.9

Die in der Abbildung 4-16 und Tabelle 4-3 ausgestoßene HC-Gesamtemissionsmenge der Kraftstoffe konventionellen Diesel B7, R33 Blue Diesel, Biodiesel FAME UCOME und Biodiesel FAME RME werden in der Abbildung 4-17 mit der ausgestoßenen HC-Gesamtemissionsmenge bei Einsatz des jeweiligen Kraftstoffs unter warmen und kalten Betriebsbedingungen denen unter RDE-Bedingungen gegenübergestellt. Zur Berechnung der ausgestoßenen HC-Gesamtemissionsmenge unter RDE-Bedingungen wurde die Ausheizdauer t_{DPF} (vgl. Tabelle 4-3) bei Einsatz des jeweiligen Kraftstoffs mit den zeitabhängigen HC-Emissionsmittelwert unter warmen und kalten Betriebsbedingungen multipliziert. Auf diese Weise wird die gleiche Zeitbasis für alle Betriebsbedingungen geschaffen und die HC-Emissionsmengen können unmittelbar miteinander verglichen werden (vgl. Tabelle 4-3, Abbildung 4-17).

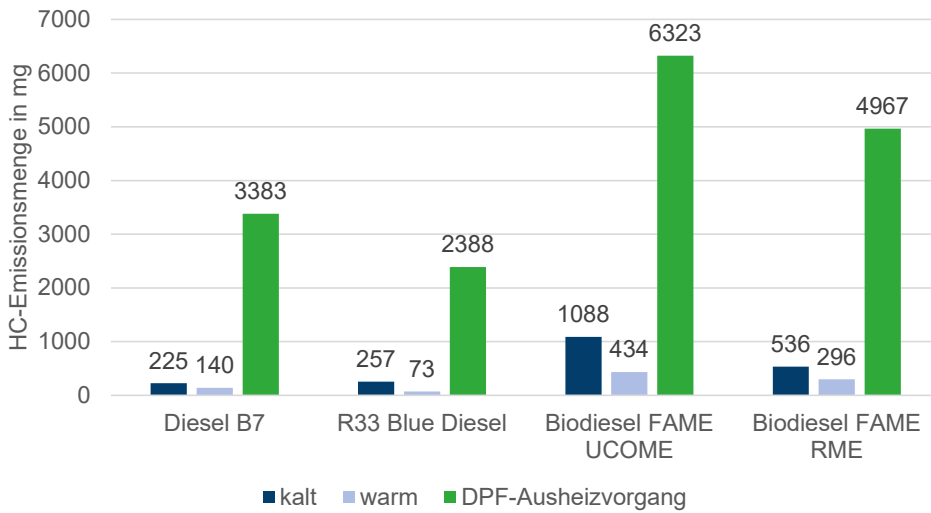


Abbildung 4-17: Gegenüberstellung der HC-Emissionsmenge in mg bei Kaltstart-Bedingungen, unter warmen Bedingungen und während des DPF-Ausheizvorgangs bei Einsatz der Kraftstoffe Diesel B7, R33 Blue Diesel, Biodiesel FAME UCOME und Biodiesel FAME RME unter RDE-Bedingungen bezogen auf die Länge der jeweiligen Ausheizdauer t_{DPF}

Sowohl die DPF-Ausheizvorgänge als auch der Motor-Kaltstart finden in bestimmten Intervallen statt. Daher wurden sowohl für den Kaltstart als auch für den Ausheizvorgang Zuschlagsfaktoren gebildet (vgl. Abbildung 4-18). Hierzu wurde zunächst mit der HC-Emissionsmenge des DPF-Ausheizvorgangs (vgl. Abbildung 4-17) und der ermittelten Intervallstrecke von 300 km ein Emissionsfaktor berechnet. Dieser Emissionsfaktor während des DPF-Ausheizvorgangs wurde den Emissionsfaktoren unter warmen Betriebsbedingungen (vgl. Abbildung 4-9) und im Kaltstart (vgl. Tabelle 4-2) gegenübergestellt. In einem zweiten Schritt wurden Zuschlagsfaktoren berechnet. Der Zuschlagsfaktor beschreibt die Differenz zwischen dem Emissionsfaktor im Kaltstart und dem unter warmen Betriebsbedingungen sowie die Differenz zwischen dem während des DPF-Ausheizvorgangs und dem unter warmen Betriebsbedingungen.

Die Gegenüberstellung der HC-Emissionsfaktoren (oberer Teil Abbildung 4-18) verdeutlicht, dass im Kaltstart und während des DPF-Ausheizvorgangs die HC-Werte um bis zu einem Faktor 3 höher sind als die unter warmen Betriebsbedingungen. Somit wird bei dem Vergleich der HC-Zuschlagsfaktoren (unterer Teil Abbildung 4-18) deutlich, dass unter Berücksichtigung der ermittelten Intervallstrecke von 300 km der DPF-Ausheizvorgang pro gefahrenem Kilometer deutlich höhere HC-Werte aufweist als unter warmen Betriebsbedingungen pro gefahrenem Kilometer. Die HC-Zuschlagsfaktoren für den Kaltstart befinden sich auf einem vergleichbaren

Niveau wie jene für den DPF-Ausheizvorgang. Sowohl die HC-Zuschlagsfaktoren für den Kaltstart als auch die für den DPF-Ausheizvorgang lassen die gesamten HC-Streckenemissionen einer Fahrt in Abhängigkeit von der Gesamtstreckenlänge ansteigen. Folglich ist die alleinige Betrachtung der HC-Emissionen unter warmen Betriebsbedingungen unzureichend und sollte für eine gesamtheitliche Betrachtung, die HC-Emissionen aus dem Kaltstart und die aus dem DPF-Ausheizvorgang ebenfalls berücksichtigen. Jedoch ist anzumerken, dass trotz Berücksichtigung der HC-Zuschlagsfaktoren für den Kaltstart und für den DPF-Ausheizvorgang, die dieselartigen Kraftstoffe niedrigere HC-Emissionen aufweisen als die benzinartigen Kraftstoffe im Kaltstart (vgl. Tabelle A 7).

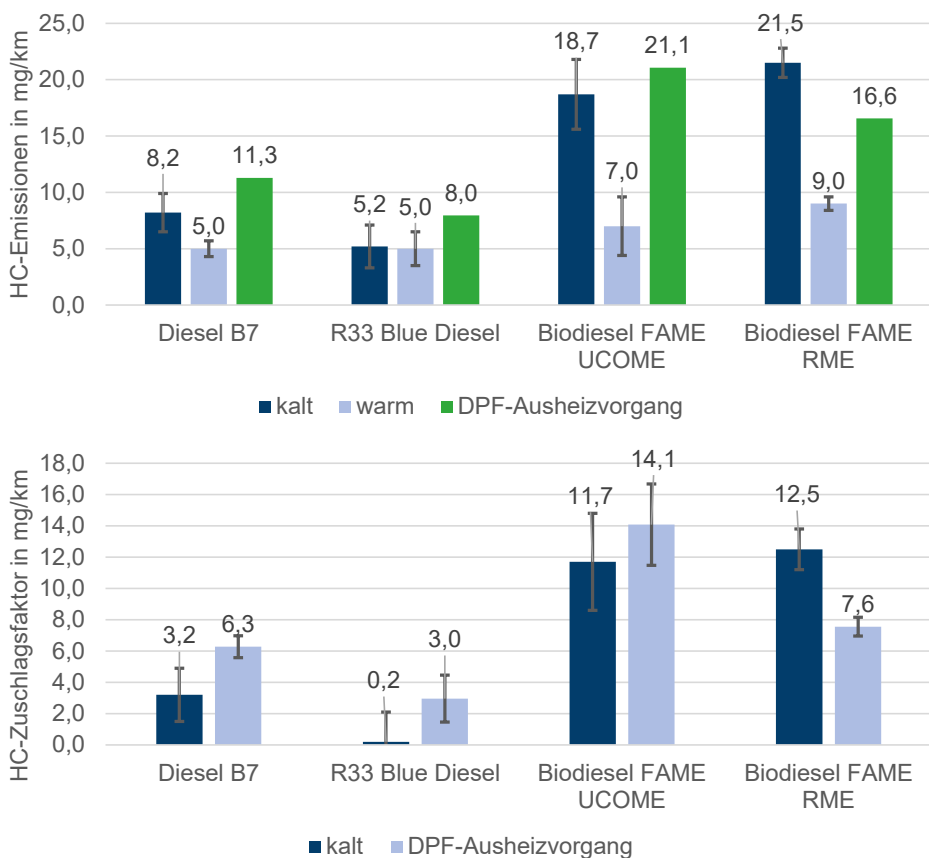


Abbildung 4-18: a) HC-Emissionsfaktoren (vgl. Abbildung 4-9 und Tabelle 4-2) und b) HC-Zuschlagsfaktoren für Kaltstart und für den DPF-Ausheizvorgang bei Einsatz der Kraftstoffe Diesel B7, R33 Blue Diesel, Biodiesel FAME UCOME und Biodiesel FAME RME unter RDE-Bedingungen

4.2 Ozonbildung verschiedener Emissions-Mixe

Dieses Kapitel 4.2 beschreibt die Ozonbildung verschiedener Emissions-Mixe über einen Tagegang bei Einsatz der untersuchten konventionellen und alternativen benzin- und dieselartigen Kraftstoffe. Dazu wird zunächst im ersten Abschnitt die VOC-Zusammensetzung der verwendeten Kraftstoffe und die Zusammensetzung der während der RDE-Messkampagne gemessenen VOC-Abgas-Mixe vorgestellt. Mit den hier vorgestellten VOC-Mixen werden vergleichende Untersuchungen zur troposphärischen Ozonbildung durchgeführt und anschließend die Modellergebnisse zur troposphärischen Ozonbildung diskutiert (vgl. Kapitel 3.4.2).

4.2.1 Zusammensetzung der Kohlenwasserstoff-Mixe

Im folgenden Abschnitt werden die ermittelten VOC-Reaktivitätszusammensetzungen der Abgas-Mixe bei Einsatz ausgewählter Kraftstoffe für unterschiedliche Betriebsbedingungen wie Kaltstart, Stadtfahrt und Autobahnfahrt für die wichtigsten Komponenten verschiedener VOC-Klassen vorgestellt.

Zusammensetzung der Emissions-Mixe

Für die bessere Vergleichbarkeit mit den Innenstadt-Mittelwerten in Berlin und Stuttgart wurden die gezeigten VOC-Reaktivitätszusammensetzungen jeweils auf $R_{\text{VOC}} = 10 \text{ s}^{-1}$ normiert. Abbildung 4-19 zeigt für Kaltstartbedingungen die VOC-Zusammensetzungen des Abgases von ausgewählten diesel- und benzinartigen Kraftstoffen mit den wichtigsten Komponenten verschiedener VOC-Klassen. Als Kaltstartbedingungen sind in dieser Arbeit die ersten 300 s der Messfahrt definiert, bei denen das Einsetzen der reinigenden Wirkung des Katalysators gerade noch nicht stattfindet (vgl. Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14).

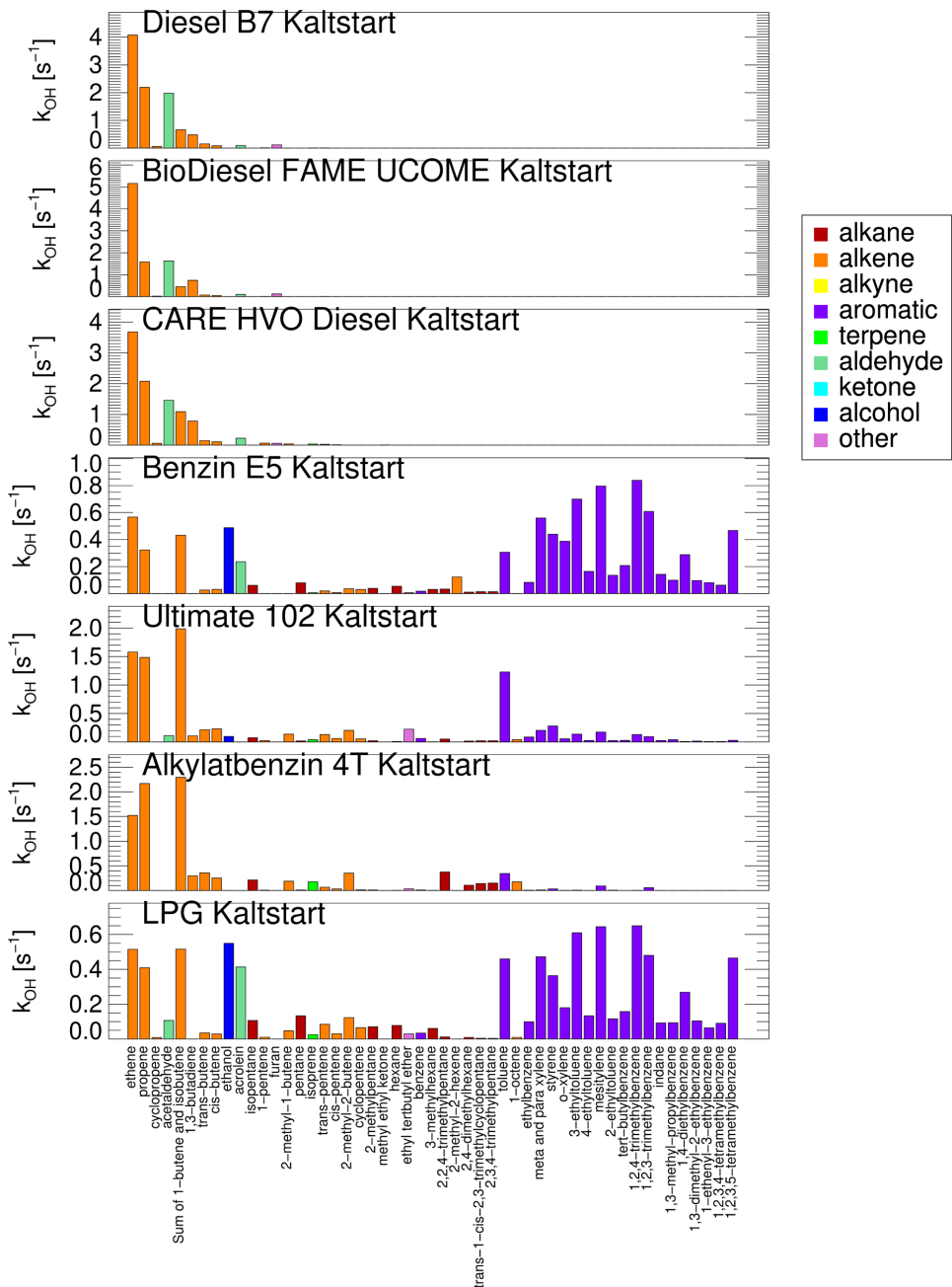


Abbildung 4-19: VOC-Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe bei Einsatz von ausgewählten diesel- und benzinartigen Kraftstoffen unter Kaltstartbedingungen normiert auf eine Gesamt-Reaktivität von $10 s^{-1}$. In Abhängigkeit der Reaktivitäts-Anteilsverteilung ist die k_{OH} -Achse unterschiedlich skaliert

Abbildung 4-19 zeigt die Beiträge der Substanzgruppen im Diesel- und Benzinabgas im Kaltstart. Ergänzend zur grafischen Darstellung zeigt Tabelle 4-4 im Detail die Anteile der VOC-Reaktivitätszusammensetzung der Emissions-Mixe im Kaltstart für ausgewählte diesel- und benzinartige Kraftstoffe (vgl. Abbildung 4-19)⁵.

Tabelle 4-4: Anteile der verschiedenen Stoffgruppen an den Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe im Kaltstart der ausgewählten diesel- und benzinartigen Kraftstoffe in Prozent

	Diesel B7	Biodiesel FAME UCOME	CARE HVO Diesel	Super E5	Ultimate 102	Alkylat- benzin 4T	LPG
ALCOHOL	0%	0%	0%	5%	1%	0%	6%
ALDEHYDE	21%	17%	17%	3%	1%	0%	5%
ALKANE	0%	0%	0%	7%	4%	13%	10%
ALKENE	77%	81%	81%	17%	64%	79%	19%
AROMATIC	0%	0%	0%	68%	28%	6%	60%
ETHER	2%	2%	2%	0%	2%	0%	0%
TERPENE	0%	0%	0%	0%	0%	2%	0%

Die Abgase der diesel- und benzinartigen Kraftstoffe weisen folgende Gemeinsamkeiten im Kaltstart auf:

- Der Anteil an der OH-Reaktivität dieselartiger Kraftstoffe:
 - Werden von Alkenen und Aldehyden dominiert.
 - Der Alken-Anteil beträgt 80%, wohingegen Alkane nicht signifikant beitragen.
 - Der Aldehyd-Anteil liegt bei etwa 20%.
- Der Anteil an der OH-Reaktivität benzinartiger Kraftstoffe:
 - Die Aromaten-Anteile sind hoch variabel und betragen zwischen 6% und 68%.
 - Der Alken-Anteil liegt im Bereich zwischen 17% und 79%.
 - Es werden Alkan-Anteile von bis zu 13% ermittelt.

⁵ Die VOC-Reaktivitätszusammensetzung des LPG und des Super E5 im Kaltstart ist nahezu identisch. Grund dafür ist, dass der Motorstart beim LPG-betriebenen Fahrzeug zunächst mit dem Super E5 erfolgt.

Analog zur Abbildung 4-19 verdeutlicht Abbildung 4-20 die Anteile während einer Stadtfahrt unter warmen Betriebsbedingungen. Das Abgas der diesel- und benzinartigen Kraftstoffe weist folgende VOC-Reaktivitätszusammensetzung während der Stadtfahrt auf (vgl. Tabelle A 8):

- Der Anteil an der OH-Reaktivität dieselartiger Kraftstoffe:
 - Der Alken-Anteil beträgt bis zu 70%.
 - Der Aldehyd-Anteil erreicht zwischen 22% und 48%.
 - Der Alkan-Anteil ist hoch variabel und liegt im Bereich zwischen 4% und 50%.
- Der Anteil an der OH-Reaktivität benzinartiger Kraftstoffe:
 - Aromaten-Anteil zwischen 19% und 66%.
 - Der Alken-Anteil liegt im Bereich zwischen 19% und 45%.
 - Es werden Alkan-Anteile von bis zu 31% ermittelt.

Unter warmen Betriebsbedingungen während der Autobahnfahrt zeigt der Abgas-Mix der diesel- und benzinartigen Kraftstoffe folgende VOC-Reaktivitätszusammensetzung (vgl. Tabelle A 9, Abbildung A 14):

- Der Anteil an der OH-Reaktivität dieselartiger Kraftstoffe:
 - Der Alken-Anteil erreicht 53% bis 62%.
 - Die Aldehyd-Anteile liegen im Bereich zwischen 32% bis 42%.
 - Es wurden Alkan-Anteile von bis zu 4% gefunden.
- Der Anteil an der OH-Reaktivität benzinartiger Kraftstoffe:
 - Die Aromaten-Anteile sind hoch variabel und betragen zwischen 10% und 67%.
 - Der Alken-Anteil ist ebenfalls hoch variabel und liegt im Bereich zwischen 20% und 67%.
 - Es wurden Alkan-Anteile von bis zu 16% ermittelt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die VOC-Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe dieselartiger Kraftstoffe vor allem aus Aldehyden und Alkenen bestehen. Die geringe Variation dieser Anteile ist nahezu unabhängig von den Betriebsbedingungen. Hingegen werden die VOC-Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe der benzinartigen Kraftstoffe durch Aromaten und Alkene dominiert. Eine Ausnahme bildet das Alkylatbenzin 4T, welches mit 31% den höchsten Alkan-Anteil aufweist. Eine weitere Ausnahme bildet das LPG, welches mit 7% den höchsten Aldehyd-Anteil und mit 10% den höchsten Ethanol-Anteil unter den benzinartigen Kraftstoffen besitzt.

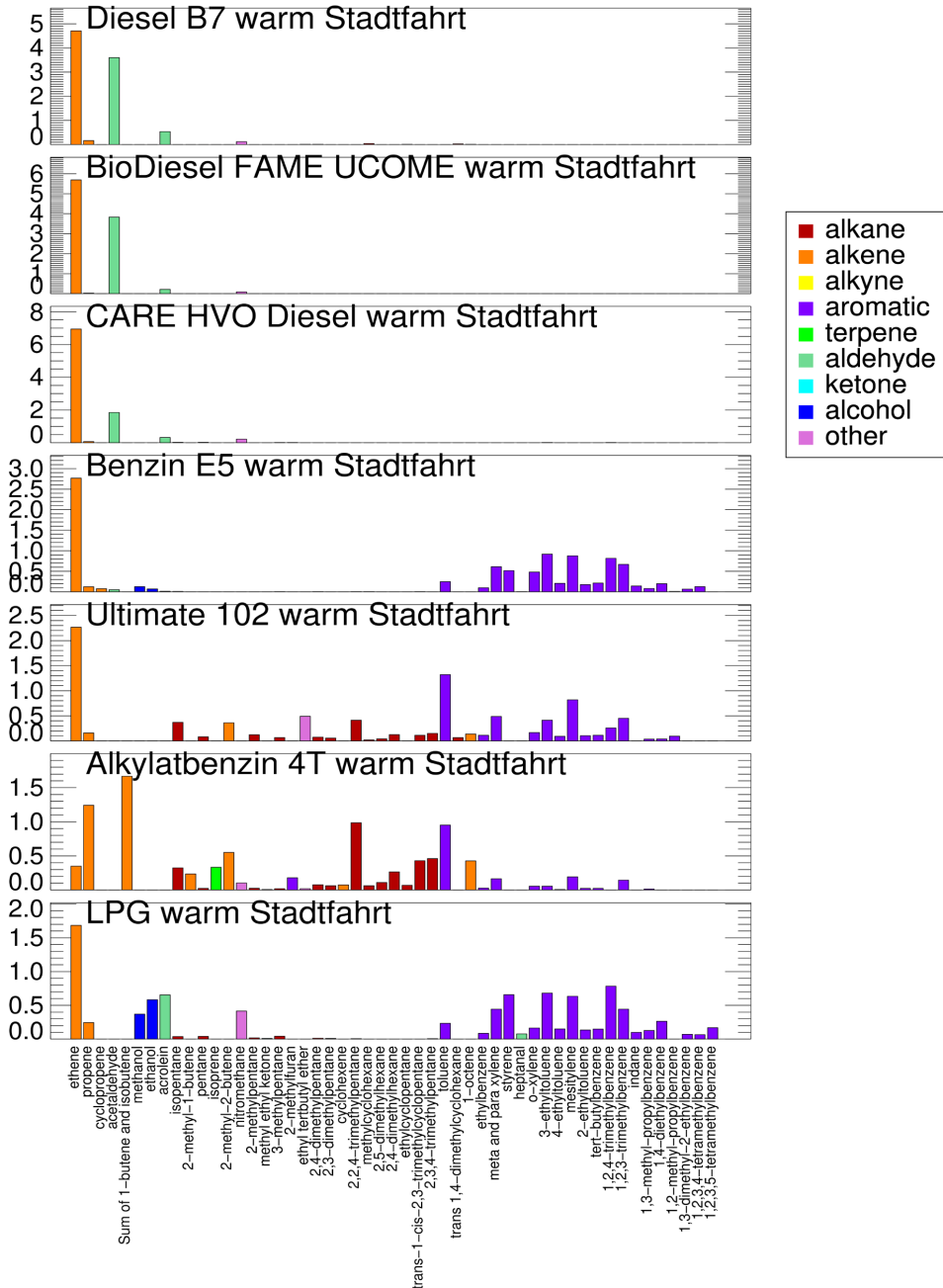


Abbildung 4-20: VOC-Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe bei Einsatz von ausgewählten diesel- und benzinartigen Kraftstoffen unter warmen Betriebsbedingungen während einer Stadtfahrt normiert auf eine Gesamt-Reaktivität von 10 s^{-1} . In Abhängigkeit der Reaktivitäts-Anteilsverteilung ist die k_{OH} -Achse unterschiedlich skaliert

Vergleich der VOC-Zusammensetzungen der Kraftstoffe mit denen der zugehörigen Emissions-Mixe

Abbildung 4-21 zeigt den Vergleich der VOC-Zusammensetzungen der Kraftstoffe mit denen der zugehörigen Emissions-Mixe.

Abbildung 4-21 zeigt für die Emissions-Mix-Klassen im Kaltstart eine weitgehend einheitliche Struktur. Die OH-Reaktivität wird überwiegend von einem Alken-Anteil von 80% und einem Aldehyd-Anteil von 20% dominiert. Es ist seit langem bekannt, dass gerade in städtischen Gebieten die VOC-Kaltstartemissionen der Benzin-Pkws im verkehrsnahen Bereich dominieren [159,195]. Auf der anderen Seite sind die VOC-Emissionen unter warmen Betriebsbedingungen ebenfalls nicht zu vernachlässigen, da sie häufig unmittelbar in biogen dominierten Gebieten stattfinden wie auf der Autobahn in ländlichen Hintergrundgebieten und während langer Fahrtstrecken emittiert werden.

Diese Folgerungen können aus dem Vergleich der VOC-Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe, mit denen der Kraftstoffzusammensetzungen dieselartiger Kraftstoffe gezogen werden:

- Trotz hoher Variation in der Kraftstoff-Zusammensetzung zeigen die Emissions-Mixe eine weitgehend einheitliche VOC-Reaktivitätszusammensetzung, welche durch die Reaktivität von Alkenen und Aldehyden dominiert wird.
- Alkane sind im Diesel-Emissions-Mix unbedeutend, in den Kraftstoffen besitzen sie allerdings eine der dominierenden Komponente von bis zu 56%.
- Der Aromaten-Anteil im Kraftstoff liegt im Bereich zwischen 10% bis 80 %, in den Emissions-Mixen sind diese dagegen unter 1%.

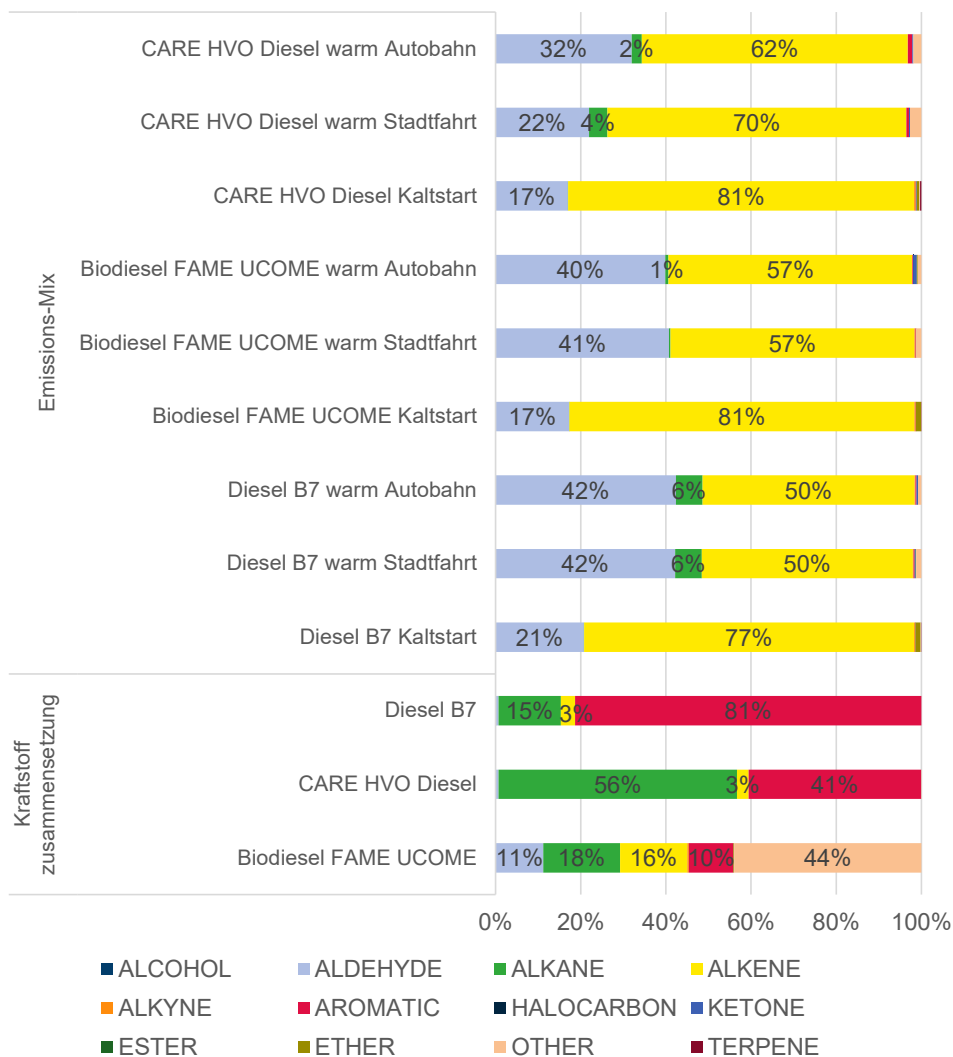


Abbildung 4-21: Gegenüberstellung der Stoffklassenteile der VOC-Reaktivitäten der Emissions-Mixe im Kaltstart, während der Stadtfahrt, während der Autobahnfahrt mit denen der Kraftstoffzusammensetzungen der ausgewählten dieselartigen Kraftstoffe

Folgendes kann zur VOC-Reaktivitätszusammensetzung benzinartiger Kraftstoffe und deren Abgas-Mix festgehalten werden (vgl. Abbildung 4-22):

- Der Anteil der Aromaten bei den Emissionen wird vom Aromaten-Anteil im Kraftstoff und den Betriebsbedingungen bestimmt. Der Aromaten-Anteil im Emissions-Mix steigt mit zunehmenden Aromatengehalt im Kraftstoff. Die höchsten Aromaten-Anteile im Emissions-Mix wurden für warme Betriebsbedingungen ermittelt.
- Im Kaltstart und während der Autobahnfahrt steigt der Alkan-Anteil an der OH-Reaktivität des Emissions-Mixes mit zunehmenden Alkan-Anteil im Kraftstoff. Eine Ausnahme bilden die Emissionen bei Einsatz des Super E5 während der Stadtfahrt, welches einen Alkan-Anteil von unter 1% aufweist.
- Selbst bei niedrigen Alken-Anteilen im Kraftstoff werden hohe Alken-Reaktivitäts-Anteile im Kaltstart ermittelt.
- Die Aldehyd-Anteile im Kraftstoff betragen bis zu 28%, im Emissions-Mix liegen diese unter 3%.

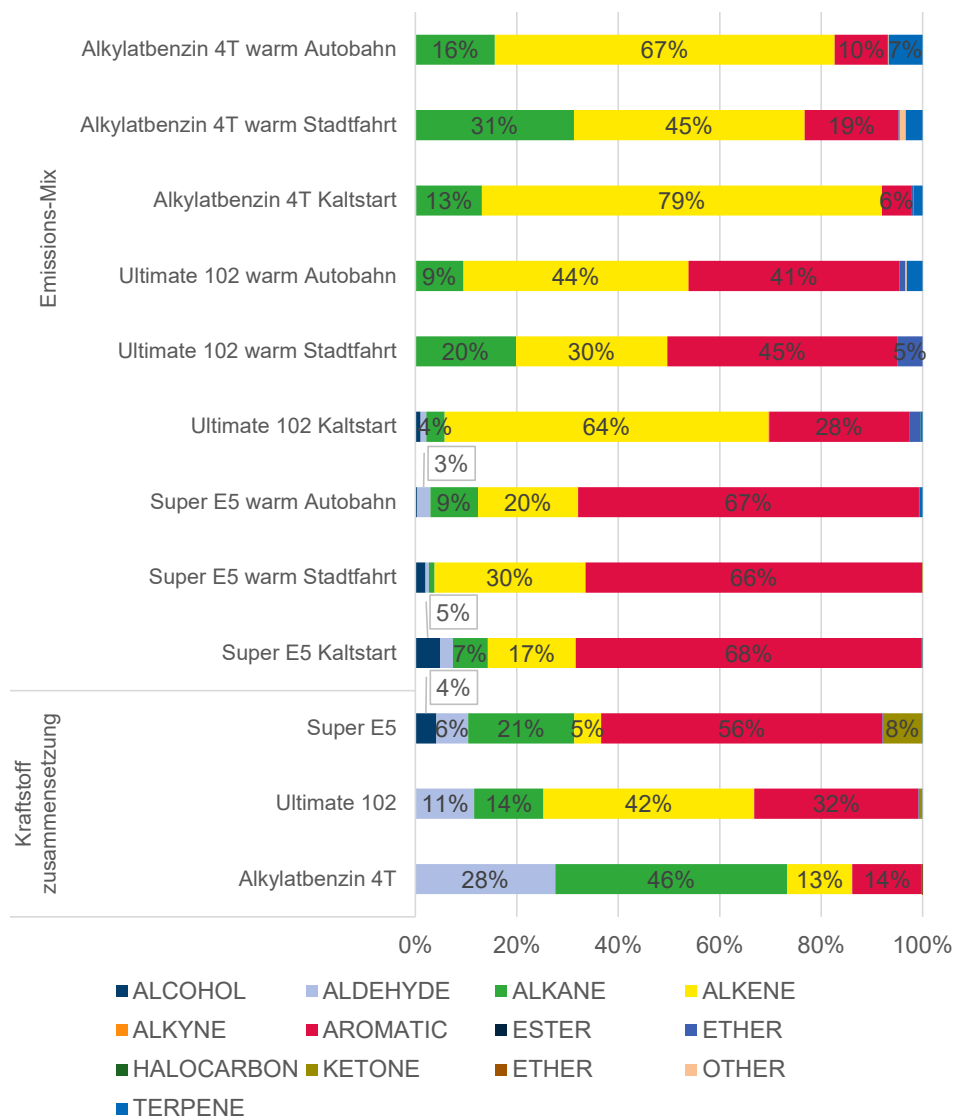


Abbildung 4-22: Gegenüberstellung der Stoffklassenteile der VOC-Reaktivitäten des Emissions-Mixes im Kaltstart, während der Stadtfahrt, während der Autobahnfahrt mit den der Kraftstoffzusammensetzung der ausgewählten benzinartigen Kraftstoffe

4.2.2 Modellierung der troposphärischen Ozonbildung von Verkehrs-Mixen

Dieses Kapitel erläutert die Resultate der beschriebenen Methodik zur Modellierung der kumulierten Ozonbildung (vgl. Kapitel 3.4.2) unter Verwendung konstanter und beobachteter VOC/NO_x-Emissionsverhältnisse. Im Folgenden werden die Ergebnisse der zwei Modellansätze vorgestellt. Zum einen wird der Einfluss der VOC-Zusammensetzung der sogenannten *intrinsischen Ozonbildung* untersucht und zum anderen wird bei der *VOC/NO_x-abhängigen Ozonbildung* der Einfluss des VOC/NO_x-Start-Verhältnisses auf die O₃-Bildung betrachtet. Im ersten Modellansatz wird die Abhängigkeit der Ozonproduktion aus der VOC-Mix-Zusammensetzung bei Einsatz des ausgewählten Kraftstoffs unter einem konstanten VOC/NO_x-Verhältnis untersucht. Beim zweiten Modellansatz wird das individuelle VOC/NO_x-Verhältnis und zusätzlich die Abhängigkeit der VOC-Mix-Zusammensetzung betrachtet.

Modelluntersuchungen zur intrinsischen Ozonbildung mit einem standardisierten NO_x/VOC-Verhältnis

Die vergleichende Bewertung der kumulierten Ozonbildung konventioneller sowie alternativer benzin- und dieselartiger Kraftstoffe fokussiert sich im ersten Teil ausschließlich auf die Untersuchung des Einflusses des jeweiligen VOC-Mixes auf die Ozonbildung einer Luftmasse auf dem Weg vom Emissionsort in der Stadt während des Transports hin zu ländlichen Hintergrundgebieten. Zu diesem Zweck werden für alle untersuchten Kraftstoffe die Zusammensetzungen des jeweils bestimmten VOC-Mixes mit einer standardisierten Start-Reaktivität für R_{NO₂} und für R_{VOC} eingesetzt. Diese Form der Vorgehensweise ermöglicht die Erstellung eines relativen Rankings der Ozonproduktion verschiedener VOC-Mixe.

Für die vergleichende Bewertung der Ozonproduktion verschiedener VOC-Mixe wurde die Start-Reaktivität in allen Fällen von R_{NO₂} = 17.6 s⁻¹ und für R_{VOC} = 10.1 s⁻¹ gewählt. Dies entspricht dem Mittelwert der von Klemp et al. in den Sommern der Jahre 2017 und 2018 beobachteten Reaktivitäten [11]. Zusätzlich gelten die im Kapitel 3.4.2 aufgeführten Randbedingungen. Wie im Kapitel 3.4.2 beschrieben, werden bei dieser Methodik zur intrinsischen Ozonbildung nicht die beobachteten Abgasverhältnisse von VOC zu NO_x betrachtet, sondern ausschließlich die VOC-Abgaskonzentrations-Zusammensetzung. Abbildung 4-23 zeigt die Ozonbildung und die Verdünnung und Prozessierung einer Luftmasse mit einer Start-Reaktivität von R_{NO₂} = 17.6 s⁻¹ und R_{VOC} = 10.1 s⁻¹. Weiterhin sind die sich zeitlich ändernden VOC/NO_x-Verhältnisse in Folge der Prozessierungs- und Verdünnungsprozesse während des

Transportes von der Emissionsquelle in die ländlichen Gebiete eingezeichnet. Die Krümmung in der Kurve der VOC/NO_x-Verhältnisse kommt durch die Einmischung und von biogenen VOC-Emissionen aus ländlichen Gebieten zu Stande. Da die biogenen VOC-Emissionen nicht von einer NO_x-Emission begleitet sind, ist ein erneuter Anstieg des VOC/NO_x-Verhältnisses im Bereich der ländlichen Hintergrundgebiete die Folge.

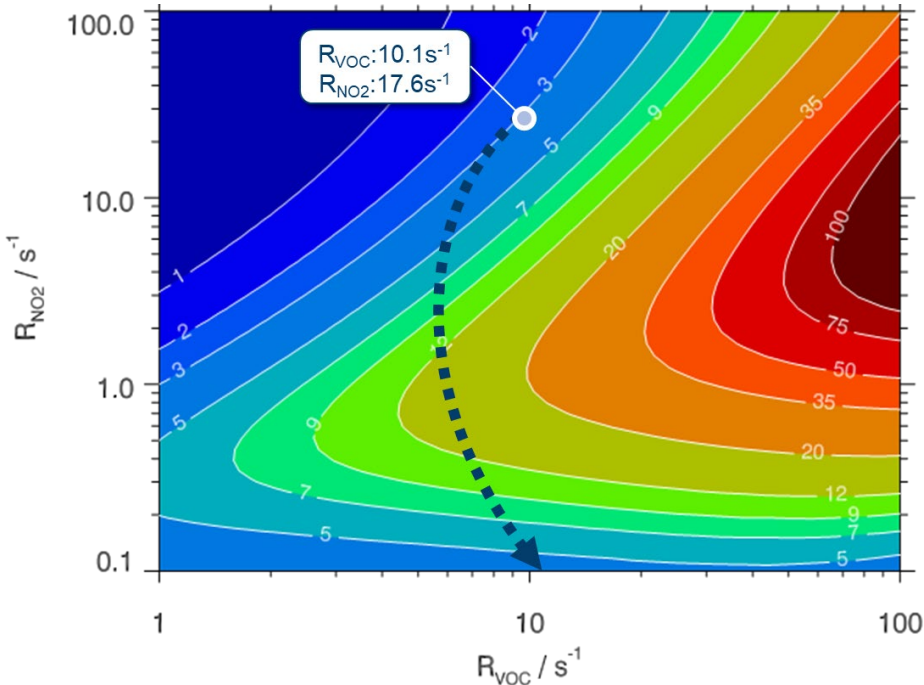


Abbildung 4-23: Isoplethenplot der Ozonproduktion $P(\text{O}_3)$ in ppb/h für 12:00 Uhr mittags, 20. Juni, wolkenlose Bedingungen mit einer standardisierten Start-Reaktivität für $R_{\text{NO}_2} = 17.6 \text{ s}^{-1}$ und für $R_{\text{VOC}} = 10.1 \text{ s}^{-1}$ des VOC-Mixes. Für den hinterlegten Isoplethenplot wurde als VOC-Mix der Mittelwert des in Berlin im Jahr 2018 gefundenen VOC-Mixes herangezogen. Der gepunktete Kurvenverlauf stellt den schematischen Transportweg eines Luftpaketes vom städtischen Quellgebiet hin in ländliche Umgebung

Abbildung 4-24 zeigt die Mittelwerte der kumulierten Ozonproduktion $P(\text{O}_3)$ unter intrinsischen ozon-Bildungsbedingungen für die benzinartigen und dieselartigen Kraftstoffe über einen Tag (vgl. Kapitel 3.4.2). Für jeden Kraftstoff werden $P(\text{O}_3)$ -Mittelwerte für die drei verschiedene Fahrsituationen im Kaltstart, während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt ermittelt. Hierbei erreicht R33 Blue Diesel mit 7.0 ppb/h den niedrigsten und Ultimate 102 mit 9.6 ppb/h den höchsten Wert der mittleren intrinsischen Ozonproduktion pro Stunde. Die Abgasgemische benzinartiger Kraftstoffe liegen bei der mittleren intrinsischen Ozonproduktion im Mittel um 0.5 bis 1.0 ppb/h oberhalb jener der dieselartigen Kraftstoffe.

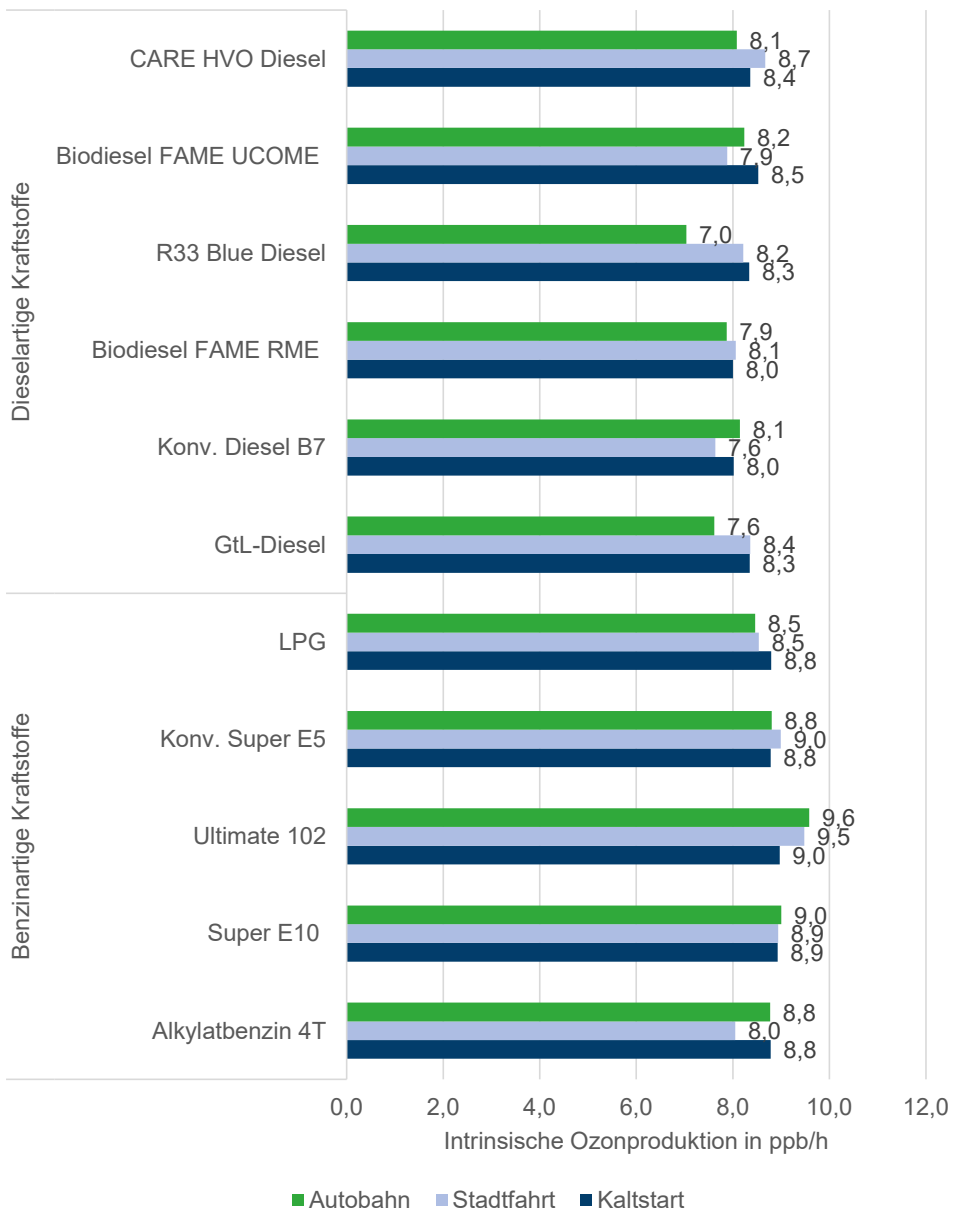


Abbildung 4-24: Mittelwerte der intrinsischen Ozonproduktion $P(O_3)$ in ppb/h aus den unter RDE-Bedingungen bestimmten VOC-Mixen für die untersuchten benzin- und dieselartigen Kraftstoffe im Kaltstart, während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt

Die in der Abbildung 4-24 gezeigten Ergebnisse der Ozonbildung aus den unter RDE-Bedingungen gemessenen VOC-Mixen für die untersuchten benzin- und dieselartigen Kraftstoffe

wurden in Abbildung 4-25 in insgesamt vier Gruppen unterteilt und für jede Gruppe gemittelt. Insgesamt werden die Gruppen nach benzin- und dieselartigen Kraftstoffen sowie zusätzlich nach konventionellen und alternativen Kraftstoffen unterteilt. Weiterhin wird bei jeder der vier Gruppen zwischen den Betriebszuständen Kaltstart und den beiden warmen Betriebszuständen (Stadtfahrt und Autobahnfahrt) differenziert. In Abbildung 4-25 werden Super E5, Super E10 sowie Ultimate 102 den konventionellen benzinartigen Kraftstoffen zugeordnet. LPG sowie Alkylatbenzin 4T bilden die Gruppe der alternativen benzinartigen Kraftstoffen. Kraftstoffe wie GtL-Diesel, R33 Blue Diesel, CARE HVO Diesel, Biodiesel FAME UCOME sowie FAME RME gehören zu der Gruppe der alternativen dieselartigen Kraftstoffe. Die Gruppe der konventionellen dieselartigen Kraftstoffe wird einzig durch den konventionellen Diesel B7 repräsentiert.

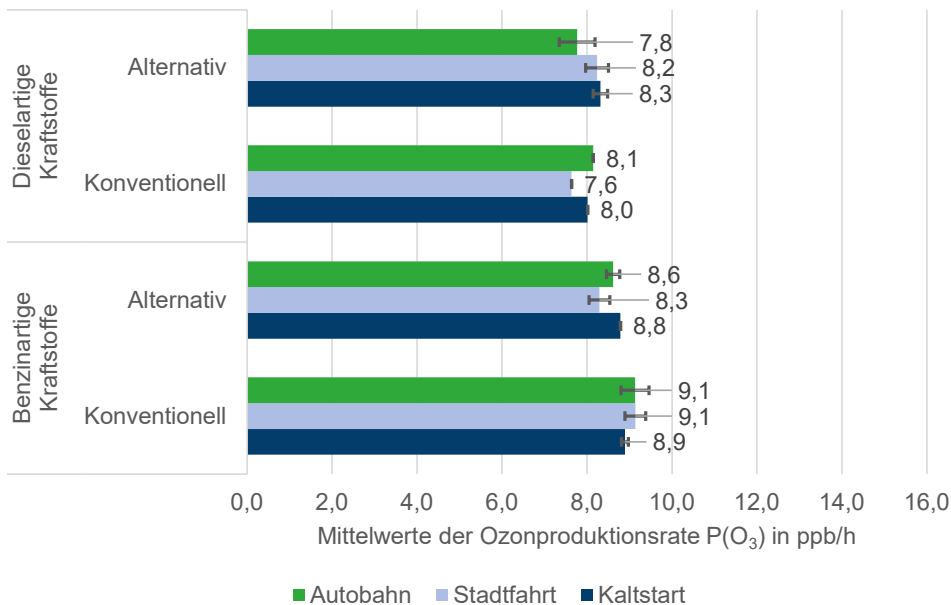


Abbildung 4-25: Mittelwerte und Standardabweichungen der intrinsischen Ozonbildung unterteilt in die vier Gruppen konventionelle und alternative benzinartige Kraftstoffe sowie konventionelle und alternative dieselartige Kraftstoffe im Kaltstart, während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt

Folgendes kann aus der Analyse der mittleren intrinsischen Ozonbildung für die vier Gruppen gefolgert werden (vgl. Abbildung 4-25):

- Bei gleicher Reaktivität führt der Einsatz alternativer benzinartiger Kraftstoffe unter allen Betriebsbedingungen zu einer Reduktion der $P(O_3)$ -Mittelwerte verglichen mit

jener der konventionellen benzinartigen Kraftstoffe. Eine Ausnahme stellt der Kaltstart dar, bei dem der Unterschied nicht signifikant ist.

- Der $P(O_3)$ -Mittelwert aller dieselartigen Kraftstoffe liegt unterhalb des $P(O_3)$ -Mittelwertes aller benzinartiger Kraftstoffe.
- Die beobachtete geringe Spannbreite von nur 0.5 ppb/h innerhalb der jeweiligen Kraftstoff-Gruppe zeigt den geringen Einfluss des Betriebszustandes auf die intrinsischen $P(O_3)$ -Werte.
- Konventionelle benzinartige Kraftstoffe zeigen sowohl unter warmen Betriebsbedingungen als auch im Kaltstart einen nahezu identischen $P(O_3)$ -Mittelwert.
- Für den konventionellen dieselbasierten Kraftstoff werden die niedrigsten $P(O_3)$ -Mittelwerte erzielt.
- Konventionelle dieselartige Kraftstoffe besitzen unter Autobahnbedingungen den höchsten $P(O_3)$ -Mittelwert. Hingegen führt der Einsatz alternativer dieselartiger Kraftstoffe während der Autobahnfahrt zu einer Reduktion des $P(O_3)$ -Mittelwertes um mehr als 5% gegenüber denen für die beiden übrigen Fahrzustände.

Modelluntersuchungen zur VOC/ NO_x -abhängigen Ozonbildung

Während der RDE-Messkampagne wurden die in der Tabelle 4-5 gezeigten Reaktivitäten ermittelt. Diese dienen als Eingangsgrößen für die Modelluntersuchung zur kumulierten Ozonbildung mit dem vom Kraftstoff abhängigen beobachteten Emissionsverhältnis und dem daraus gebildeten VOC/ NO_x -Verhältnis. Nach Kapitel 2.1 fungieren Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid als Brennstoff der Ozonbildung. Folgendes kann zu der Summe aus CO- und VOC-Reaktivitäten festgehalten werden (vgl. Tabelle 4-5):

- Für alle untersuchten Kraftstoffe dominieren hohe VOC- und CO-Reaktivitäten im Kaltstart. Im Kaltstart sind die VOC- und CO-Reaktivitäten bei Einsatz benzinartiger Kraftstoffe um den Faktor 11 höher als die der dieselartiger Kraftstoffe.
- Bei Einsatz dieselartiger Kraftstoffe werden im Kaltstart um den Faktor 12 höhere VOC- und CO-Reaktivitäten als unter warmen Betriebsbedingungen ermittelt. Hingegen sind die VOC- und CO-Reaktivitäten benzinartiger Kraftstoffe im Kaltstart um den Faktor 345 größer. Eine Besonderheit bildet das LPG, bei dem die Reaktivitäten im Kaltstart lediglich um den Faktor 3 höher sind als unter warmen Betriebsbedingungen.
- Bei Einsatz von Super E5 werden unter Stadtfahrt-Betriebsbedingungen die niedrigsten VOC- und CO-Reaktivitäten unter allen untersuchten Kraftstoffen beobachtet. Bei Einsatz von Super E5 werden unter Autobahn-Betriebsbedingungen um den Faktor 6 größere VOC- und CO-Reaktivitäten ermittelt als unter Stadtfahrt-Bedingungen.

Tabelle 4-5: CO-, VOC- und NO_x-Reaktivitäten in s⁻¹ sowie das resultierende (VOC+CO)/NO_x-Verhältnis der Kanister Proben der untersuchten Kraftstoffe für die Betriebszustände im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt als Eingangsgrößen für die Modelluntersuchung mittels MCM 3.3.1

	Versuchsfahrzeug	Kraftstofftyp	Betriebszustand	R _{CO} in s ⁻¹	R _{VOC} in s ⁻¹	R _{NO_x} in s ⁻¹	(VOC+CO)/NO _x in s ⁻¹ /s ⁻¹
Dieselartige Kraftstoffe	Volkswagen T5 2.0 TDI (Baujahr 2014, Abgasnorm Euro-5)	Diesel B7	Kaltstart	2704	4743	14618	0.5
			Stadtfahrt	104	502	27751	0.02
			Autobahn	114	634	37934	0.02
		GtL-Diesel	Kaltstart	2444	3540	23210	0.3
			Stadtfahrt	312	465	39146	0.02
			Autobahn	140	426	60703	0.01
		R33 Blue Diesel	Kaltstart	7592	3178	17970	0.6
			Stadtfahrt	6448	270	15867	0.4
			Autobahn	910	166	33779	0.03
		CARE HVO Diesel	Kaltstart	4264	3309	21831	0.3
			Stadtfahrt	780	216	30569	0.03
			Autobahn	1352	145	73892	0.02
		Biodiesel FAME RME	Kaltstart	4160	8991	8816	1.5
			Stadtfahrt	3120	883	14368	0.3
			Autobahn	728	761	38539	0.04
		Biodiesel FAME UCOME	Kaltstart	8216	9358	11803	1.5
			Stadtfahrt	910	681	15549	0.1
			Autobahn	1976	671	52676	0.05

	Versuchsfahrzeug	Kraftstofftyp	Betriebszustand	R _{CO} in s ⁻¹	R _{VOC} in s ⁻¹	R _{NOx} in s ⁻¹	(VOC+CO)/ NO _x in s ⁻¹ /s ⁻¹
Benzinartige Kraftstoffe	Opel Astra K 1.2 Turbo (Baujahr 2021, Abgasnorm Euro-6)	Super E10	Kaltstart	45604	31570	70724	1.1
			Stadtfahrt	156	92	3689	0.1
			Autobahn	520	894	2621	0.5
		Ultimate 102	Kaltstart	53872	40448	66861	1.4
			Stadtfahrt	5200	25	1529	3.4
			Autobahn	52	883	492	1.9
		Alkylat- benzin 4T	Kaltstart	62036	44101	60103	1.8
			Stadtfahrt	2080	52	206	10.3
			Autobahn	3120	764	2974	1.3
	Dacia Duster II 1.6 SCe 115 LPG (Baujahr 2019, Abgasnorm Euro-6)	LPG	Kaltstart	2860	7941	68761	0.2
			Stadtfahrt	3484	24	6132	0.6
			Autobahn	4316	18	487	8.9
		Super E5	Kaltstart	31980	163286	150165	1.3
			Stadtfahrt	302	264	2519	0.2
			Autobahn	572	149	826	0.9

Mit Ausnahme des LPG sind die VOC+CO zu NO_x-Start-Verhältnisse im Kaltstart der benzinartigen Kraftstoffe höher als bei dieselartigen Kraftstoffe (vgl. Tabelle 4-5). Die in der Tabelle 4-5 gelisteten VOC- und NO_x-Start-Reaktivitäten der untersuchten Kraftstoffe werden exemplarisch im Kaltstart in der Abbildung 4-26 an einem Isoplethenplot der lokalen Ozonproduktion für 12:00 Uhr mittags gezeigt. Hierbei wird eine Verdünnung auf 1/1000 angenommen, welche dem Emissionsausstoß mit einem Abstand von wenigen Metern zum Auspuffendrohr entspricht. Folglich werden die in der Tabelle 4-5 gezeigten VOC- und NO_x-Reaktivitäten durch den Faktor 1000 dividiert und unter realitätsnahen atmosphärischen Bedingungen bis zu einer

Reaktivität von bis jeweils 100 s^{-1} in einen Isoplethenplot übertragen. Lediglich die umgerechnete Start-Reaktivität bei Einsatz des konventionellen Super E5 mit $R_{\text{VOC}+\text{CO}}=195.3 \text{ s}^{-1}$ und $R_{\text{NO}_x}=150.2 \text{ s}^{-1}$ liegt oberhalb der dargestellten x- und y-Achsenwerte und wurde aus diesem Grund in dem obersten rechten Eckpunkt des Isoplethenplots eingezeichnet.

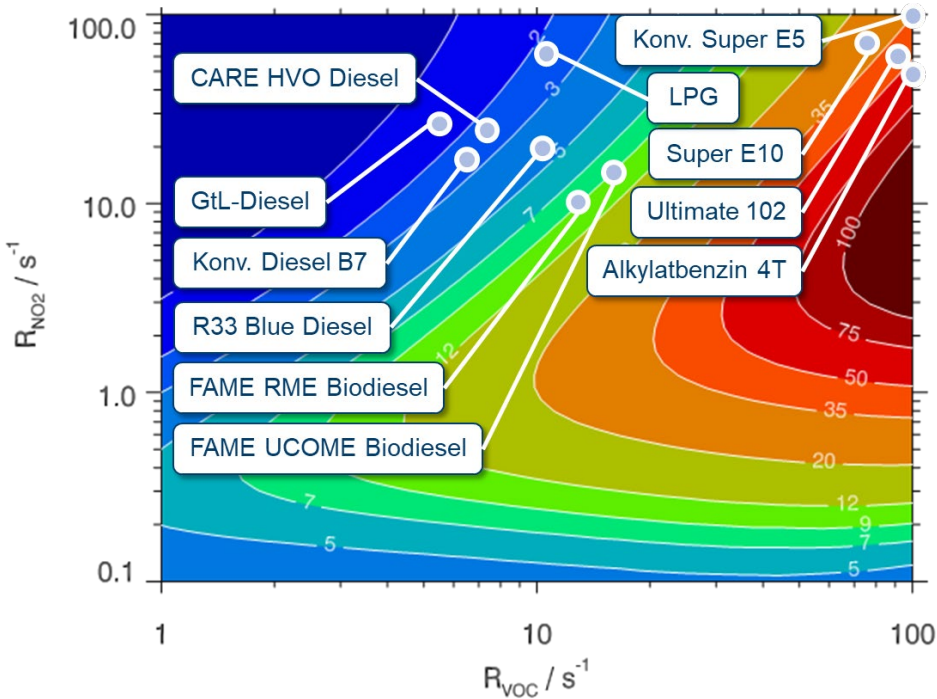


Abbildung 4-26: Isoplethenplot der lokalen Ozonproduktion $P(\text{O}_3)$ in ppb/h für 12:00 Uhr mittags, mit den verschiedenen Startpunkten der konventionellen und alternativen benzin- sowie dieselartigen Kraftstoffe im Kaltstart

Ein $P(\text{O}_3)$ -Isoplethenplot eignet sich zur Darstellung der lokalen Ozonbildung zu einer festgelegten Uhrzeit (vgl. Kapitel 3.4.2). Der gemessene Eingangsparameter wie das VOC zu NO_x -Verhältnis liefert die für diesen Ort gültige Beschreibung der photochemischen Ozonbildung. Hingegen ist die kumulierte Ozonbildung ein tagesabhängiger Prozess, der den vorgegebenen Transportweg einer Luftmasse von der Emissionsquelle in der Innenstadt bis hin in die ländliche Umgebung impliziert. Um diesen Umstand Rechnung zu tragen, wurden zunächst Untersuchungen durchgeführt, die die Transformation der lokalen Ozonbildung zur kumulierten Ozonbildung eines Tagesgangs gewährleisten.

Dieselbetriebene Fahrzeuge und benzinbetriebene Fahrzeuge besitzen unterschiedliche VOC/ NO_2 -Start-Verhältnisse (vgl. Abbildung 4-26). Diese VOC/ NO_2 -Start-Verhältnisse der

verschiedenen Abgas-Mixe sollten bei den Modellrechnungen in einem atmosphärisch relevanten Bereich mit Reaktivitäten für $R_{\text{VOC}} \leq 10 \text{ s}^{-1}$ und für $R_{\text{NO}_2} \leq 100 \text{ s}^{-1}$ stattfinden. Folglich ist es erforderlich zu zeigen, dass die Transformation der Start-Reaktivitäten auf den luftchemisch relevanten Bereich im Isoplethenplot unter Erhalt sonstiger Rahmenbedingungen durchgeführt werden kann. Zu diesem Zweck wurde zum einen der Einfluss des VOC/NO₂-Start-Verhältnisses auf die resultierende kumulierte Ozonbildung untersucht. Zum anderen wurde der Einfluss der absoluten VOC- und NO_x-Startkonzentrationen auf die resultierende kumulierte O₃-Bildung über einen Tagesgang analysiert. Für die lokale O₃-Bildung kann dies an einem Isoplethenplot abgelesen werden, hingegen muss für die kumulierte Ozonbildung dieser Umstand zunächst einmal gezeigt werden. Abbildung 4-27 zeigt den Einfluss der Variation von VOC-Start-Reaktivität bei konstanten NO₂-Startwerten auf die Ozonproduktion, welche aus der Veränderung des VOC/NO₂-Verhältnisses resultiert.

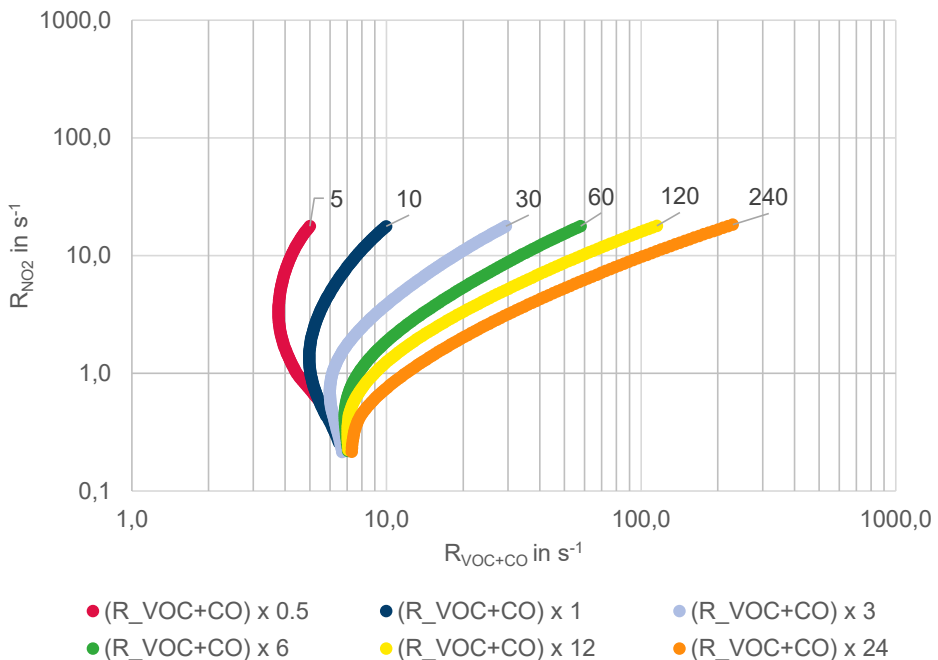


Abbildung 4-27: Transportweg einer Luftmasse von der Quelle in der Innenstadt bis in die ländliche Umgebung während des Verdünnungs- und Prozessierungsverlaufs mit den VOC-Start-Reaktivitäten von 5 s^{-1} in rot, 10 s^{-1} in blau, 30 s^{-1} in hellblau, 60 s^{-1} in grün, 120 s^{-1} in gelb und 240 s^{-1} in orange in logarithmischer Darstellung für ein variables VOC/NO_x-Verhältnis

Abbildung 4-27 zeigt in logarithmischer Darstellung exemplarisch für den VOC-Abgas-Mix des LPG die resultierenden Kurvenverläufe der Ozonbildung über den Tagesverlauf bei den sechs VOC-Start-Reaktivitäten 5 s^{-1} in rot, 10 s^{-1} in blau, 30 s^{-1} in hellblau, 60 s^{-1} in grün, 120 s^{-1} in gelb und 240 s^{-1} in orange.

gelb und 240 s^{-1} in orange. Die allgemeine Transformationseigenschaft wird durch den folgenden mathematischen Zusammenhang beschrieben, wobei N_1 den Skalierungsfaktor darstellt. Folgendes soll geprüft werden:

$$N_1 * P(O_3) = P(O_3)((VOC * N_1)/NO_x) \quad \text{Gl. 4-3}$$

Entsprechend der Beschreibung der Methodik im Kapitel 3.4.2 beschreiben die sechs farbigen Transportwege, angefangen bei der jeweiligen Start-Reaktivität, von oben nach unten in insgesamt 128 Modellschritten den Verdünnungs- und Prozessierungsverlauf einer Luftmasse von der Quelle in der Innenstadt bis in die ländliche Umgebung. Analog zur Abbildung 4-27 zeigt Abbildung 4-28 den Einfluss der Variation des VOC/NO₂-Verhältnisses durch die gleichmäßige Steigerung der VOC- und NO₂-Startwerte auf die kumulierte Ozonbildung.

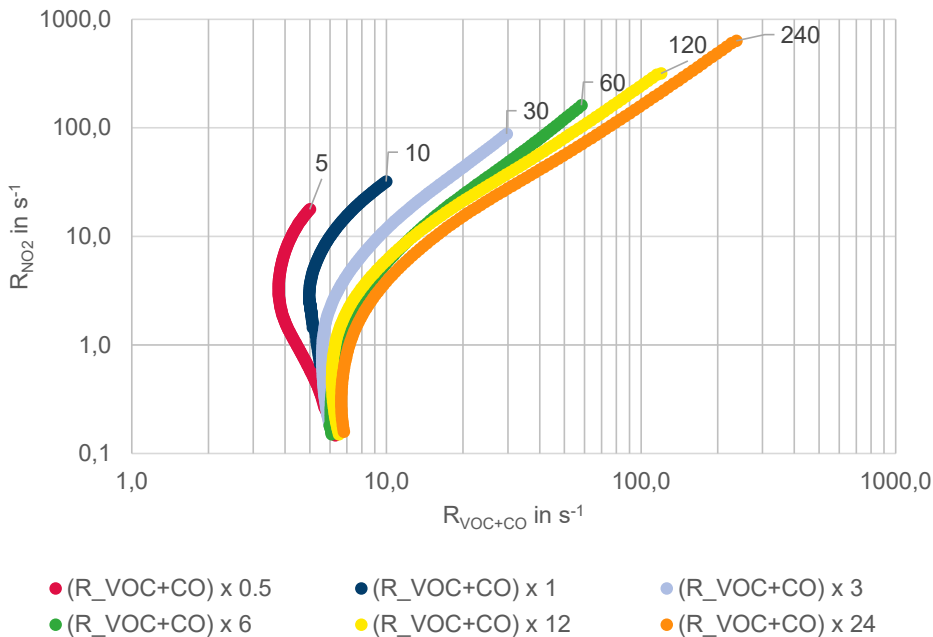


Abbildung 4-28: Transportweg einer Luftmasse von der Quelle in der Innenstadt bis in die ländliche Umgebung während des Verdünnungs- und Prozessierungsverlaufs mit einem konstanten VOC zu NO₂-Start-Verhältnis von $5 \text{ s}^{-1}/16 \text{ s}^{-1}$ bei gleichzeitiger Steigerung der VOC- und NO₂-Startwerte in logarithmischer Darstellung

Abbildung 4-28 zeigt in logarithmischer Darstellung exemplarisch für den VOC-Abgas-Mix bei Einsatz des LPG die resultierenden Kurvenverläufe der Ozonbildung über den Tagesverlauf bei einem konstanten VOC/NO₂-Start-Verhältnis von $5 \text{ s}^{-1}/16 \text{ s}^{-1}$. Bei den sechs

unterschiedlichen absoluten VOC- und NO_2 -Start-Reaktivitäten steigen sowohl die VOC- als auch die NO_2 -Start-Reaktivität der Kurvenverläufe. Es soll geprüft werden, mit welcher Güte der in Gl. 4-4 dargestellte mathematischen Zusammenhang erfüllt ist:

$$P(\text{O}_3) = P(\text{O}_3)((\text{VOC} * N_1)/(\text{NO}_x * N_1)) = \text{const.} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Der Zusammenhang zwischen der auf diesem Transportweg berechneten kumulierten Ozonproduktion und der VOC-Start-Reaktivität ist in der Abbildung 4-29 abgebildet (vgl. Abbildung 4-27 und Abbildung 4-28). Hierbei repräsentiert die dunkel-blaue Kurve den Fall für ein variables VOC/ NO_2 -Verhältnis und die hell-blaue Kurve zeigt den Fall für ein konstantes VOC/ NO_2 -Verhältnis. Es ist ersichtlich, dass bei einer konstanten NO_2 -Start-Reaktivität mit zunehmender VOC-Start-Reaktivität und folglich bei einem variablen VOC/ NO_2 -Verhältnis die Ozonproduktion linear mit einer Steigung von 0.12 ansteigt. Hingegen verdeutlicht der Fall des konstanten VOC/ NO_2 -Verhältnisses mit einer Steigung von nahezu null das konstante Ozonbildungspotential. Dies verdeutlicht, dass nur die Variation des VOC/ NO_2 -Verhältnisses die Höhe der kumulierten Ozonproduktion beeinflusst. Hingegen führt die gleichmäßige Erhöhung der VOC- und NO_2 -Konzentrationen zu keiner substantziellen Veränderung der kumulierten Ozonproduktion.

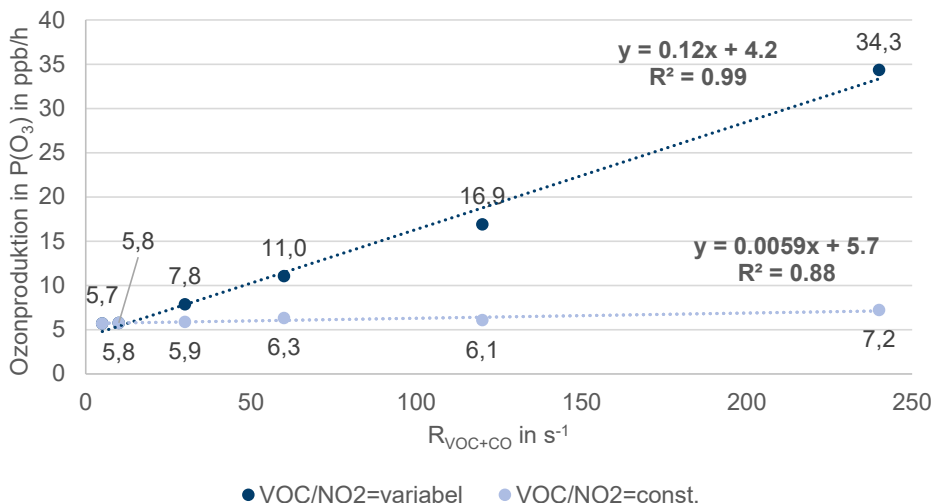


Abbildung 4-29: Ermittelter Zusammenhang zwischen der auf dem Transportweg berechneten mittleren Ozonproduktion in ppb/h und der VOC-Start-Reaktivität bei einem konstanten VOC/ NO_2 -Verhältnis (hellblau) und bei einem variablen VOC/ NO_2 -Verhältnis (dunkelblau)

Die vorangegangene Analyse zeigt, dass eine Skalierung des VOC/NO_x-Verhältnisses zulässig ist, da die Höhe der kumulierten Ozonbildung von der Veränderung des VOC/NO₂-Verhältnisses abhängt, nicht jedoch von den absoluten VOC- und NO_x-Werten. Daher wird unter Beibehaltung des jeweiligen VOC/NO_x-Verhältnisses bei einem konstanten $R_{\text{NO}_2}=17.6 \text{ s}^{-1}$ lediglich die Höhe der VOC-Reaktivität skaliert. Im Übrigen erfolgen die MCM-Modellrechnungen entsprechend der beschriebenen Vorgehensweise der intrinsischen Ozonbildung (vgl. Kapitel 3.4.2).

Im Gegensatz zur Abbildung 4-26, in der unter Betrachtung der VOC- und NO_x-Start-Reaktivitäten die lokale Ozonproduktion um 12:00 Uhr mittags gezeigt ist, werden in Abbildung 4-30 die kumulierten P(O₃)-Raten über einen Tagesgang dargestellt. Dabei werden in Abbildung 4-30 die detaillierten Resultate der VOC/NO_x-abhängigen P(O₃)-Mittelwerte für die drei verschiedenen Fahrsituationen im Kaltstart, während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt gezeigt, die auf dem beobachteten Emissionsverhältnis unter RDE-Bedingungen beruhen. Im Kaltstart werden bei dem Einsatz des CARE HVO Diesel der niedrigste und beim Alkylatbenzin 4T der höchste P(O₃)-Wert erhalten.

Folgende Aussagen lassen sich unter Betrachtung der VOC- und NO_x-Start-Reaktivitäten (vgl. Abbildung 4-26) zu der kumulierten O₃-Bildung bei Einsatz von benzin- und dieselartigen Kraftstoffen im Kaltstart ableiten (vgl. Abbildung 4-30):

- Die VOC- und NO_x-Start-Reaktivitäten dieselartiger Kraftstoffe sind kleiner als die von benzinartigen Kraftstoffen. Eine Besonderheit bildet hierbei das LPG im Kaltstart, welches eine im Vergleich zu den benzinartigen Kraftstoffen niedrigere VOC-Reaktivität aufweist und folglich einen Start-Reaktivitäts-Punkt in der Nähe von dieselartigen Kraftstoffen liegt.
- Dieselartige Kraftstoffe zeigen eine homogene Verteilung der VOC- und NO_x-Start-Reaktivitäten und eine geringe Variation der kumulierten O₃-Bildung. Ausnahmen bilden die P(O₃)-Werte bei Einsatz des FAME UCOME und des FAME RME im Kaltstart.

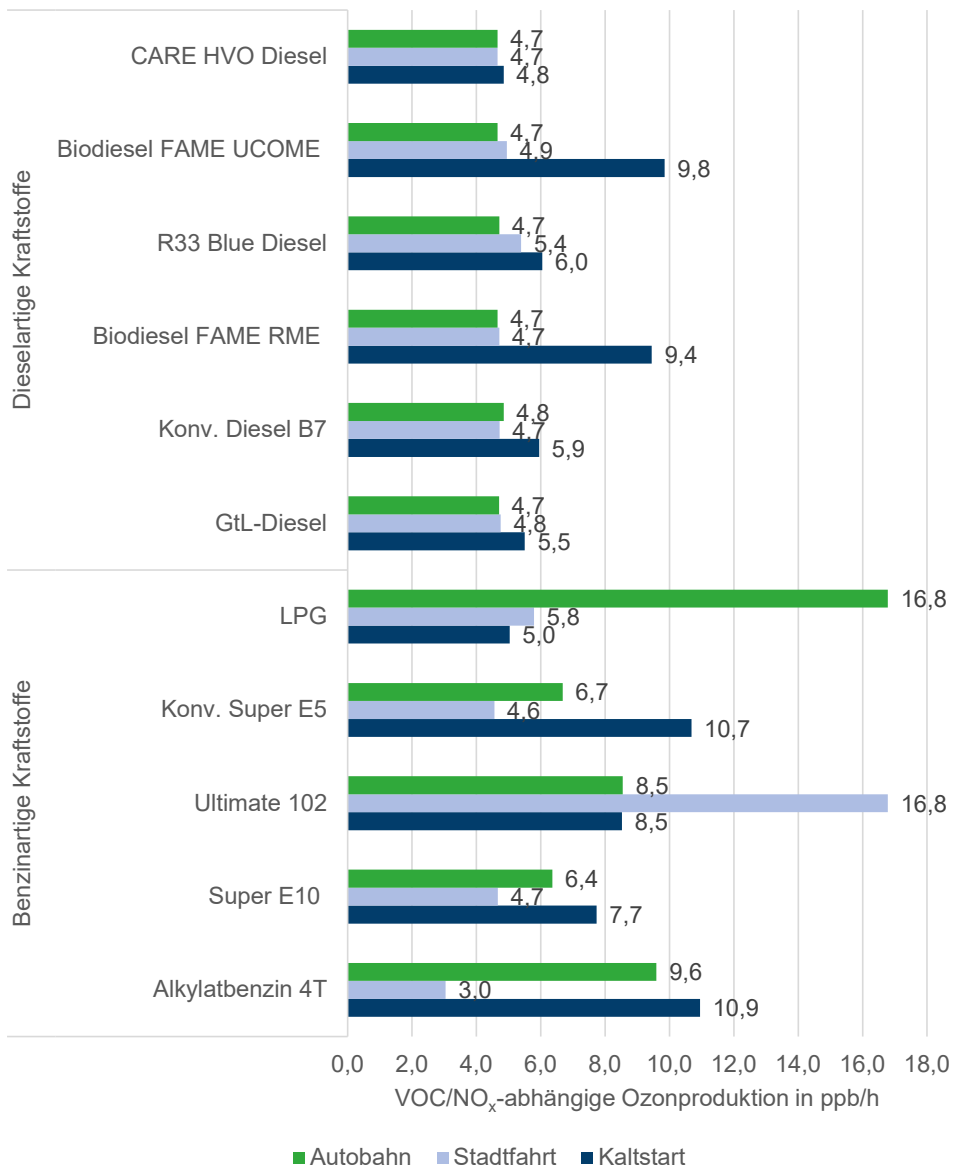


Abbildung 4-30: Über einen Tag gemittelte VOC/NO_x-abhängige Ozonproduktion $P(O_3)$ in ppb/h aus den unter RDE-Bedingungen beobachteten Emissionsverhältnissen für die untersuchten benzin- und dieselartigen Kraftstoffe im Kaltstart, während der Stadt- und Autobahnfahrt

Unter Stadtfahrt-Bedingungen führt die Betankung mit konventionellen Super E5 zum niedrigsten und die mit Ultimate 102 zum höchsten Ozon-Bildungspotential (vgl. Abbildung A 18).

Hingegen wird unter Autobahnfahrt-Bedingungen beim Einsatz von allen dieselartigen Kraftstoffen ein nahezu identischer $P(O_3)$ -Wert ermittelt. Für das LPG wird unter Autobahnbedingungen der höchste $P(O_3)$ -Wert berechnet. Folgendes kann aus der Betrachtung der VOC- und NO_x -Start-Reaktivitäten (vgl. Abbildung A 18, Abbildung A 19) zur kumulierten Ozonbildung bei Einsatz von benzin- und dieselartigen Kraftstoffen während der Stadt- und Autobahnfahrt gefolgert werden (vgl. Abbildung 4-30):

- Sowohl unter Stadtfahrt- als auch unter Autobahnfahrt-Bedingungen sind die VOC- und NO_x -Start-Reaktivitäten bei Einsatz dieselartiger Kraftstoffe kleiner als die von benzinartigen Kraftstoffen.
- Dieselartige Kraftstoffe weisen während der Autobahnfahrt kleinere VOC- und NO_x -Start-Reaktivitäten als während der Stadtfahrt auf. Jedoch werden sowohl unter Autobahnfahrt-Bedingungen als auch unter Stadtfahrt-Bedingungen nahezu gleichgroße Ozonbildungsraten erzielt.
- Benzinartige Kraftstoffe weisen mit Ausnahme von Ultimate 102 unter Stadtfahrt-Bedingungen kleinere Ozonbildungsraten als unter Autobahnfahrt-Bedingungen auf.

Zur besseren Übersicht wurden die in Abbildung 4-30 gezeigten Ergebnisse des Ozonbildungspotentials basierend auf den unter RDE-Bedingungen beobachteten Emissionsverhältnis für die untersuchten benzin- und dieselartigen Kraftstoffe in insgesamt vier Gruppen unterteilt und für jede Gruppe ein $P(O_3)$ -Mittelwert gebildet (vgl. in Abbildung 4-31). Die Gruppen sind nach benzin- und dieselartigen Kraftstoffen sowie zusätzlich nach konventionellen und alternativen Kraftstoffen unterteilt. Zusätzlich wird bei jeder der vier Gruppen zwischen den Betriebszuständen Kaltstart und den beiden warmen Betriebszuständen während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt differenziert.

In Abbildung 4-31 werden Super E5, Super E10 sowie Ultimate 102 den konventionellen benzinartigen Kraftstoffen und LPG sowie Alkylatbenzin 4T den alternativen benzinartigen Kraftstoffen zugeordnet. Kraftstoffe wie GtL-Diesel, R33 Blue Diesel, CARE HVO Diesel, Biodiesel FAME UCOME sowie FAME RME gehören den alternativen dieselartigen Kraftstoffen an. Die Gruppe der konventionellen dieselartigen Kraftstoffe wird einzig durch den konventionellen Diesel B7 repräsentiert.

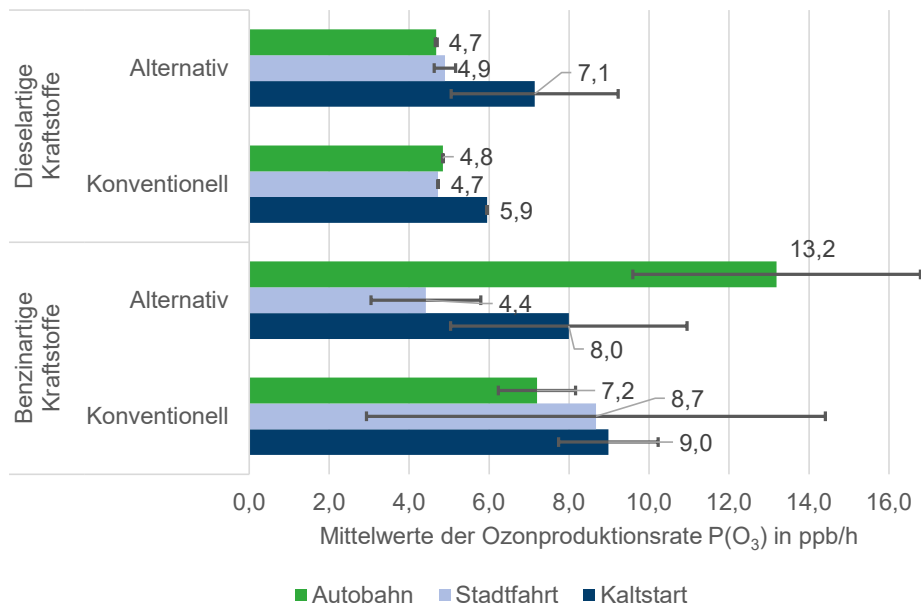


Abbildung 4-31: Mittelwerte und Standardabweichungen der VOC/NO_x-abhängigen Ozonbildung unterteilt in die vier Gruppen konventionelle und alternative benzinartige Kraftstoffe sowie konventionelle und alternative dieselartige Kraftstoffe im Kaltstart, während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt

Im Hinblick auf die durchschnittlichen P(O₃)-Mittelwerte basierend auf dem vom Kraftstoff abhängigen VOC/NO_x-Verhältnis können anhand Abbildung 4-31 folgende Aussagen für benzin- und dieselartige Kraftstoffe festgehalten werden:

- Mit Ausnahme der alternativen benzinartigen Kraftstoffe unter Stadtfahrt-Bedingungen liegen die P(O₃)-Mittelwerte dieselartiger Kraftstoffe unterhalb der von benzinartigen Kraftstoffen.
- Im Kaltstart zeigen die konventionellen benzinartigen Kraftstoffe den höchsten P(O₃)-Mittelwert. Unter warmen Betriebsbedingungen erzielen dieselartige Kraftstoffe die niedrigsten P(O₃)-Werte.
- Konventionelle benzinartige Kraftstoffe zeigen die höchsten P(O₃)-Mittelwerte unabhängig von dem Betriebszustand.
- Für alternative benzinartige Kraftstoffe werden im Kaltstart und während der Stadtfahrt niedrige P(O₃)-Werte gefunden als für den konventionellen Super E5.
- Konventionelle dieselbasierte Kraftstoffe liegen im Kaltstart unter dem P(O₃)-Mittelwert der alternativen dieselartigen Kraftstoffe. Sowohl unter Stadtfahrt-Bedingungen als

auch unter Autobahnfahrt-Bedingungen werden nahezu identische $P(O_3)$ -Mittelwerte beobachtet.

- Der Einsatz alternativer dieselartiger Kraftstoffe führt während der Autobahnfahrt zu einer geringfügigen Reduktion der $P(O_3)$ -Mittelwerte. Für Stadtfahrt-Bedingungen wird ein umgekehrtes Verhalten beobachtet.

Im Hinblick auf die Reduktion der VOC/ NO_x -abhängigen Ozonbildung führt der Einsatz von CARE HVO Diesel und Super E10 zu den ausgeglichensten $P(O_3)$ -Werten. Sowohl unter Autobahnfahrt-Betriebsbedingungen als auch im Kaltstart ist die Ozonproduktion des Super E10 unterhalb dem $P(O_3)$ -Niveau des konventionellen Benzinkraftstoffs. Ebenfalls ist die Ozonproduktion des CARE HVO Diesels sowohl unter warmen Betriebsbedingungen als auch im Kaltstart unterhalb des $P(O_3)$ -Niveaus des konventionellen Diesels. Darüber hinaus besitzen Kraftstoffe wie LPG und GtL-Diesel im Kaltstart sowie das Alkylatbenzin 4T unter Stadtfahrt-Bedingungen ein $P(O_3)$ -Reduktionspotential.

4.3 Zusammenfassung Kapitel 4

Während der RDE-Messkampagne im Jahr 2021 und 2022 wurde die Abgaszusammensetzung bei Einsatz von insgesamt elf unterschiedlichen Kraftstoffen anhand eines dieselbetriebenen und zwei benzinbetriebenen Versuchsfahrzeuge untersucht (vgl. Tabelle 3-2). Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen ableiten:

- Unter **warmen Betriebsbedingungen** sind die NO_x -Emissionen bei Einsatz dieselartiger Kraftstoffe auf Grund der hohen Absolutwerte von wesentlicher Bedeutung. Das höchste NO_x -Reduktionspotential bei Austausch des konventionellen Diesel B7 durch Biodiesel FAME UCOME und durch FAME RME beträgt etwa 30%.
- Sowohl die HC-Emissionen als auch der CO-Ausstoß bei Einsatz benzinartiger Kraftstoffe dominieren auf Grund der hohen Absolutwerte den Abgas-Mix der Pkw-Flotte. Der Einsatz des Alkylatbenzin 4T führt zu einer Steigerung der CO- und HC-Emissionen um mehr als Faktor 4 gegenüber dem konventionellen Super E5.
- **Im Kaltstart** erzeugen benzinartige Kraftstoffe hohe HC-Kaltstartemissionen, hingegen führen dieselartige Kraftstoffe zu hohen NO_x -Kaltstartemissionen.
- Im Kaltstart weisen sowohl diesel- als auch benzinartige Kraftstoffe die höchsten N_2O -Emissionen auf. Trotz der 298-fach höhere Klimawirkung fallen die absoluten N_2O -Emissionsmengen im Vergleich zum CO_2 -Ausstoß jedoch nur unwesentlich ins Gewicht. Die äquivalente CO_2 -Reduktion liegt unter 1%.

- Die untersuchten **Ausheizeffekte des Partikel-Katalysators** bei Einsatz des konventionellen Diesel B7, R33 Blue Diesel, Biodiesel FAME UCOME und Biodiesel FAME RME führen bei Ausheizdauern von bis zu einer Stunde zu einem Anstieg der HC-Emissionsmengen zu einem Faktor 15 während der Ausheizzeiten gegenüber den entsprechenden HC-Emissionsmengen unter warmen Betriebsbedingungen.
- Ein Vergleich der **Emissions-Mix Zusammensetzung** und der **Kraftstoffzusammensetzung** dieselartiger Kraftstoffe zeigt, dass trotz hoher Variation in der Kraftstoff-Zusammensetzung die Emissions-Mixe eine einheitliche VOC-Reaktivitätszusammensetzung zeigen, welche durch die Reaktivität von Alkenen und Aldehyden dominiert wird.
- Benzinartige Kraftstoffe zeigen eine Abhängigkeit zwischen dem Aromaten-Anteil im Kraftstoff und dem im Emissions-Mix. Der Aromaten-Anteil im Emissions-Mix steigt mit zunehmenden Aromatengehalt im Kraftstoff. Weiterhin besteht eine Abhängigkeit zwischen dem Alken-Anteil im Emissions-Mix im Kaltstart und dem im Kraftstoff. Geringe Alken-Anteile im Kraftstoff führen zu hohen Reaktivitäts-Anteilen im Kaltstart.
- **Modelluntersuchungen zur intrinsischen Ozonbildung** mit einem standardisierten NO_x/VOC -Verhältnis zeigen, dass unter der Annahme eines gleichen VOC/NO_x -Verhältnisses der $\text{P}(\text{O}_3)$ -Mittelwert aller dieselartigen Kraftstoffe unterhalb dem der benzinartiger Kraftstoffe liegt.
- Konventionelle benzinartige Kraftstoffe zeigen sowohl unter warmen Betriebsbedingungen als auch im Kaltstart einen nahezu identischen $\text{P}(\text{O}_3)$ -Mittelwert.
- Der Einsatz alternativer benzinartiger Kraftstoffe führt unter allen Betriebsbedingungen zu einer Reduktion der $\text{P}(\text{O}_3)$ -Mittelwerte verglichen mit den der konventionellen benzinartigen Kraftstoffe. Unter der Annahme eines gleichen VOC/NO_x -Verhältnisses erzielt der Einsatz alternativer dieselartiger Kraftstoffe während der Autobahnfahrt eine Reduktion des $\text{P}(\text{O}_3)$ -Mittelwertes.
- **Modelluntersuchungen zur VOC/NO_x -abhängigen Ozonbildung** zeigen, dass der $\text{P}(\text{O}_3)$ -Mittelwert bei Einsatz aller dieselartigen Kraftstoffe unterhalb dem von benzinartigen Kraftstoffen liegt.
- Im Kaltstart sind die VOC- und CO-Reaktivitäten bei Einsatz dieselartiger Kraftstoffe um den Faktor 12 und die der benzinartiger Kraftstoffe um den Faktor 345 höher als jener unter warmen Betriebsbedingungen. Einzig das LPG zeigt sowohl im Kaltstart als auch unter warmen Betriebsbedingungen eine ähnliche $\text{VOC}+\text{CO}$ -Reaktivität.
- Der Einsatz alternativer benzinartiger Kraftstoffe weist im Kaltstart und während der Stadtfahrt ein $\text{P}(\text{O}_3)$ -Reduktionspotential auf. Der Einsatz alternativer dieselartiger Kraftstoffe führt während der Autobahnfahrt zu einer Reduktion der $\text{P}(\text{O}_3)$ -Mittelwerte.

5 Diskussion

Dieses Kapitel vergleicht zunächst die Resultate der direkten Abgasemissionen des Kapitels 4.1 mit denen aus anderen Untersuchungen und erläutert die daraus resultierenden Unterschiede. Hierbei werden sowohl die Emissionen unter warmen Betriebsbedingungen als auch die berechneten Kaltstartzuschläge miteinander verglichen. Weiterhin werden die Modellergebnisse zur Ozonbildung der Abgas-Mixe bei Einsatz von diesel- und benzinartigen Kraftstoffen (vgl. Kapitel 4.2) mit der Ozonbildung des Abgas-Mixes der aktuellen Kfz-Flotte im Heslacher Tunnel verglichen. Zudem erfolgt eine differenzierte Betrachtung der wesentlichen Einflussfaktoren auf die Ozonbildung. Daraufhin werden die Auswirkungen des Einsatzes von konventionellen und alternativen Kraftstoffen auf das Klima und auf die Luftqualität beschrieben und zukünftige Emissionsszenarien für die Jahre 2030 und 2050 prognostiziert. Anschließend werden vor diesem Hintergrund vergleichende Studien zur zukünftigen Ozonbildung im Verkehrssektor erstellt.⁶

5.1 Vergleich der primären Emissionen mit denen aus Literaturuntersuchungen

Das Ziel dieser Arbeit ist eine vergleichende Analyse der Verwendung konventioneller und alternativen Kraftstoffe anhand der Emissionsuntersuchungen an Versuchsfahrzeugen unter on-board Bedingungen. Dies soll zum einen durch eine detaillierte Beschreibung des Emissionsverhaltens von Fahrzeugen betrieben mit diesel- und benzinartigen Kraftstoffen mit einer Zeitauflösung im Sekundenbereich realisiert werden. Zum anderen soll für unterschiedliche Kraftstoffe eine vergleichende Bewertung des Emissionsverhaltens verschiedener Kraftstoffe anhand von gemeinsamen Fahrkurven basierend auf on-board-Messungen durchgeführt werden.

Für den Vergleich der experimentell ermittelten Emissionsdaten (vgl. Kapitel 4.1.1 und Kapitel 4.1.2) werden im Folgenden die mittleren Emissionsfaktoren der HBEFA-Datenbank mit der Version 4.2.2 aus dem Bezugsjahr 2022 genutzt. Hierbei werden aus HBEFA durchschnittliche

⁶ Erste vorläufige Ergebnisse wurden im Abschnitt „Luftchemische Bewertung alternativer Energieträger“ des Projekt-Abschlussberichts „Virtuelles Institut Strom zu Gas und Wärme“ von Polinowski, Klemp und Wegener verwendet [196].

Emissionsfaktoren eines Pkws verwendet, die sowohl nach Emissionskonzept als auch nach Kraftstofftyp gemittelt sind. Für diese Emissionsfaktoren werden die Emissionsdaten für warme Betriebsbedingungen sowie die ermittelten Kaltstartzuschläge herangezogen. Neben den Emissionsdaten zu den mit konventionellem diesel- und benzinartigem Kraftstoff betriebenen Pkw enthält HBEFA seit 2019 Emissionsfaktoren für Fahrzeuge, die mit CNG-, LPG- und FFV-Antriebstechnologie ausgestattet sind [197]. Es existieren keine Emissionsangaben von Pkws, die mit alternativen diesel- und benzinartigen Kraftstoffen betrieben werden. Daher werden als Vergleichsbasis für die nachfolgenden Untersuchungen die HBEFA-Daten des konventionellen Diesel B7, des konventionellen Super E5 und des LPGs herangezogen.

5.1.1 Emissionen unter warmen Betriebsbedingungen

Die ermittelten streckenbezogenen Emissionen bei Einsatz des konventionellen Kraftstoffs Diesel B7 und die bei Einsatz der benzinartigen Kraftstoffe wie Super E5 und LPG unter warmen Betriebsbedingungen werden den mittleren Emissionsfaktoren des HBEFA gegenübergestellt. Die Emissionsfaktoren des HBEFA entsprechen hierbei den Mittelwerten für verschiedene Pkw.

Emissionen dieselartiger Kraftstoffe

Abbildung 5-1 vergleicht die ermittelten streckenbezogenen CO_2 -, CO-, HC-, NO_2 -, NO_x - und N_2O -Emissionen des konventionellen Diesel B7 für die Fahrkurve des NEFZ-Fahrzyklus und unter RDE-Bedingungen (vgl. Kapitel 4.1.1) mit den Emissionsfaktoren eines durchschnittlichen Diesel-Pkws (aus: Alltagstest-Studie [198] vom Allgemeinen Deutsche Automobil Club e.V. (ADAC)) sowie mit denen eines durchschnittlichen Diesel-Pkws mit der Abgasnorm Euro-5 des HBEFA. Neben den Emissionsdaten des HBEFA werden für den Vergleich des konventionellen Diesel B7 für warme Betriebsbedingungen Emissionsdaten eines baugleichen Versuchsfahrzeugs VW T5 2.0 TDI genutzt, die im Rahmen einer Alltagstest-Studie [198] vom Allgemeinen Deutschen Automobil Club e.V. (ADAC) ermittelt wurden. Die ADAC-Studie beinhaltet Angaben zu den CO_2 -, CO-, NO_2 - und NO_x -Abgasemissionen. Für diese Studie wurden sowohl Messfahrten im realen Straßenverkehr unter RDE-Bedingungen durchgeführt als auch Messungen auf dem Rollenprüfstand im Labor unter Berücksichtigung des WLTP-Fahrzyklus.

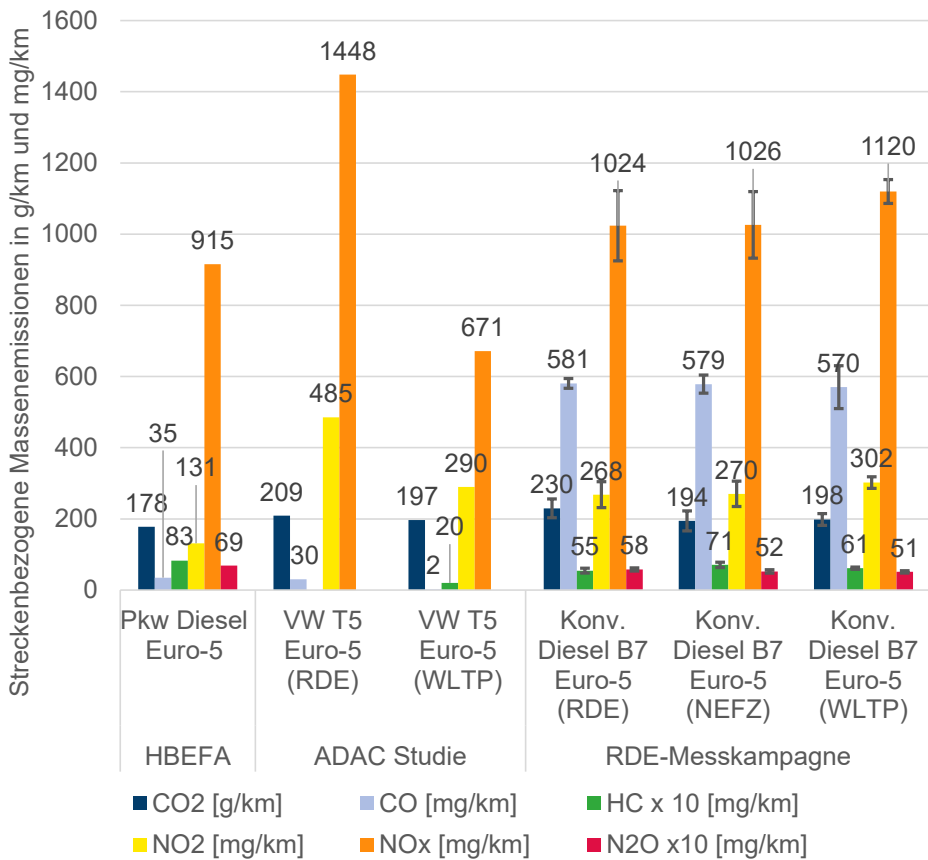


Abbildung 5-1: Vergleich der experimentell ermittelten Emissionsdaten mit den durchschnittlichen Emissionsfaktoren des HBEFA [180] nach Emissionskonzept Euro-5 und mit den Emissionsdaten der ADAC-Studie [198] für den konventionellen Diesel B7. Aus Gründen der Darstellung wurden die tatsächlichen HC- und N₂O-Werte mit dem Faktor 10 multipliziert

NO₂- und NO_x-Emissionen

Die ermittelten durchschnittlichen NO₂-Emissionen von 268 mg/km unter RDE-Bedingungen, 302 mg/km unter WLTP-Fahrbedingungen und die 270 mg/km unter Berücksichtigung des NEFZ-Fahrzyklus liegen oberhalb der Emissionsfaktoren des HBEFA und unterhalb der Emissionsfaktoren der ADAC-Studie für RDE-Bedingungen. Jedoch weisen die unter WLTP-Fahrbedingungen ermittelten NO₂-Emissionen der RDE-Messkampagne nur eine Abweichung von 3% verglichen mit den NO₂-Emissionen der ADAC-Studie. Ein analoges Ranking gilt für die Summe der Stickoxidemissionen NO_x. Die ermittelten durchschnittlichen NO_x-Emissionen von 1024 mg/km unter RDE-Bedingungen, 1120 mg/km unter WLTP-Fahrbedingungen und die 1026 mg/km unter Berücksichtigung des NEFZ-Fahrzyklus liegen oberhalb der Emissionsfaktoren des HBEFA und unterhalb der Emissionsfaktoren der ADAC-Studie. Auch hier sind

die während der RDE-Messkampagne ermittelten NO_x -Emissionen unter Berücksichtigung des NEFZ-Fahrzyklus mit 1026 mg/km und die 1120 mg/km unter WLTP-Fahrbedingungen höher als die 671 mg/km der ADAC-Studie unter Berücksichtigung des WLTP-Fahrzyklus. Eine Erklärung für die Abweichung zwischen den zwischen den Emissionen der ADAC-Studie (WLTP-Zyklus) und der ermittelten Emissionen unter Berücksichtigung des NEFZ- und WLTP-Zyklus ist die steigende Fahrzeuglaufleistung und folglich eine Zunahme der Abgasemissionen [199,200]. Abbildung 5-2 zeigt den Anstieg der NO_x -Emissionsfaktoren der HBEFA-Datenbank in Abhängigkeit von der Fahrzeuglaufleistung an. Es ist erkennbar, dass bei einer nahezu identischen Laufleistung die Abweichung zwischen dem NO_x -Wert der HBEFA-Datenbank und der eigenen RDE-Messkampagne unter WLTP-Fahrbedingungen 6% beträgt. Zudem zeigen Studien der TU Graz [201], der Umwelthilfe e.V. [202] und von Liu et al. [203] für einen Diesel-Pkw Euro-5 einen Trend zu niedrigen NO_x -Streckenemissionen bei geringer Laufleistung.

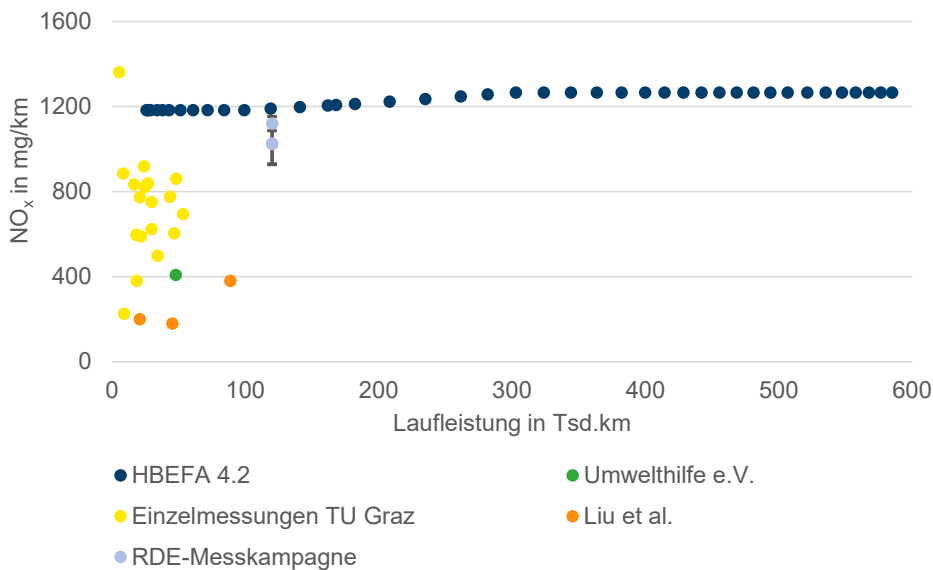


Abbildung 5-2: Streckenbezogene NO_x -Emissionen in Abhängigkeit von der Fahrzeug-Laufleistung für die Daten der HBEFA-Datenbank [204] und den Studien der TU Graz [201], Umwelthilfe e.V. [202] und Liu et al. [203] für verschiedene Diesel-Pkw Euro-5 sowie die Resultate der RDE-Messkampagne

Eine weitere Erklärung für die Abweichung ist der steigende NO_x -Emissionsausstoß bei sinkender Außentemperatur (vgl. Abbildung 5-3). Die RDE-Messkampagne wurde für den konventionellen Diesel B7 bei einer mittleren Außentemperatur von $3.4^\circ\text{C} \pm 4.4$ durchgeführt,

hingegen wurde die ADAC-Studie [198] bei 11.5°C und die HBEFA-Daten unterliegen einer mittleren Außentemperatur zwischen 20 und 25°C [205,206]. Abbildung 5-3 verdeutlicht, dass bei gleicher Außentemperatur die NO_x-Messwerte der RDE-Messkampagne eine Abweichung von unter 5% zu denen der HBEFA-Datenbank aufweisen.

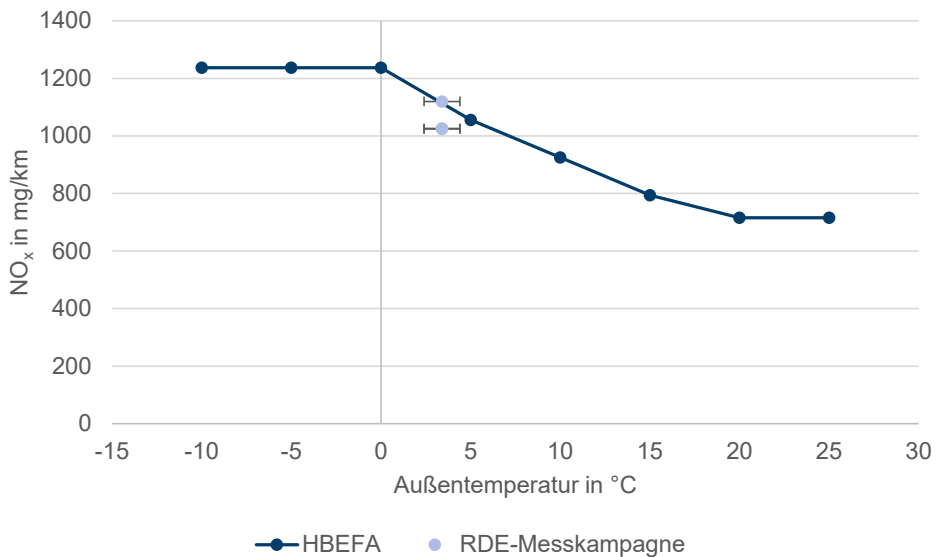


Abbildung 5-3: Streckenbezogenen NO_x-Emissionen in Abhängigkeit von der Außentemperatur für die Daten der HBEFA-Datenbank und der RDE-Messkampagne für einen Diesel-Pkw Euro-5

Ergänzend ist zu erwähnen, dass die ermittelten Emissionsdaten der ADAC-Studie unter Zuhilfenahme des WLTP-Zyklus auf einem Rollenprüfstand im Labor ermittelt wurden. Hingegen wurden die während der RDE-Messkampagne ermittelten Emissionsfaktoren nicht auf einem Rollenprüfstand bei einem vorgegebenen Fahrzyklus abgefahren, sondern wurden unter Berücksichtigung der NEFZ-Fahrbedingungen aus den Messdaten einer Messfahrt unter realen Verkehrsbedingungen im Straßenverkehr ermittelt. Diese Vorgehensweise stellt sicher (vgl. Kapitel 3.4.1), dass alle Fahrbedingungen aus Geschwindigkeit und Beschleunigung $v \cdot b$ des NEFZ-Zyklus aus einem statistisch abgesicherten Ensemble von Sekundendaten besteht.

HC-Emissionen

Hinsichtlich der HC-Emissionen sind die Emissionsfaktoren des HBEFA mit 8 mg/km für dieselbetriebene Pkw nach dem Emissionskonzept Euro-5 höher als die während der RDE-Messkampagne ermittelten durchschnittlichen Emissionen von 5 mg/km unter RDE-Bedingungen, höher als die 6 mg/km unter WLTP-Bedingungen und geringfügig höher als die 7 mg/km

unter Berücksichtigung des NEFZ-Fahrzyklus. Vergleichsweise niedriger sind lediglich die HC-Emissionen von 2 mg/km der ADAC-Studie unter Berücksichtigung des WLTP-Fahrzyklus auf dem Rollenprüfstand. Unter RDE-Bedingungen wurden im Rahmen der ADAC-Studie keine HC-Emissionen vermessen. In der ADAC-Studie wurde die Abhängigkeit der Laufleistung des Versuchsfahrzeuges der Anstieg des Emissions-Ausstoßes untersucht. Dabei stiegen die HC-Emissionen auf 5 mg/km an, was nahe den ermittelten HC-Emissionen der RDE-Messkampagne unter WLTP-Fahrbedingungen von 6 mg/km sind.

CO-Emissionen

Die ermittelten durchschnittlichen CO-Emissionen von 581 mg/km unter RDE-Bedingungen, 570 mg/km unter WLTP-Fahrbedingungen und die 579 mg/km unter Berücksichtigung des NEFZ-Fahrzyklus liegen mit einem Faktor 16 oberhalb der Emissionsfaktoren des HBEFA und mit einem Faktor 19 oberhalb der Emissionsfaktoren der ADAC-Studie. Ein Grund für die Abweichung könnte ebenfalls die unterschiedliche Laufleistung des Versuchsfahrzeugs und folglich die verminderte Reinigungseffizienz des Diesel-Oxidationskatalysators sein. Analog zur Abbildung 5-2 steigen die CO-Emissionen kontinuierlich um bis zu 30% an bei einer Fahrzeug-Laufleistung von 200.000 km [204]. Die Diesel-Oxidationskatalysatoren unterliegen einem natürlichen Alterungsprozess und besitzen eine durchschnittliche Lebensdauer von 80.000 km bis 100.000 km [207–209]. Das während der RDE-Messkampagne genutzte Versuchsfahrzeug VW T5 2.0 TDI besaß zum Zeitpunkt der Untersuchungen eine Laufleistung von etwa 120.100 km. Dagegen besaß das baugleiche Messfahrzeug der ADAC-Studie eine Laufleistung von 63.589 km bei Beginn des Alltagstests [198]. Zudem verdeutlicht die Alltagstudie eine Reduzierung der Reinigungseffizienz mit steigender Laufleistung. Nach einer Laufzeit von 50.000 km sinkt die CO-Reinigungseffizienz des Versuchsfahrzeugs um den Faktor 6 und die NO_x-Reinigungseffizienz um einen Faktor 5 mit einhergehendem Verbrauchsanstieg von 12.7% [198]. Neben dem Einfluss der verminderten DOC-Reinigungseffizienz auf die CO-Abgasemissionen, führen nach Weber et al.[210] und nach Ko et al.[211] niedrige Außentemperaturen zu einer Reduzierung der CO-Reinigungseffizienz um mehr als 50%.

CO₂-Emissionen

Abbildung 5-1 zeigt hinsichtlich der CO₂-Emissionen, dass die Emissionsfaktoren des HBEFA mit 178 g/km für dieselbetriebene Pkw nach dem Emissionskonzept Euro-5 geringer sind als die während der RDE-Messkampagne ermittelten durchschnittlichen Emissionen von 230 g/km unter RDE-Bedingungen, geringer als die 194 g/km unter Berücksichtigung des NEFZ-Fahrzyklus und ebenfalls geringer als die 198 g/km unter WLTP-Fahrbedingungen. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied sind die unterschiedlichen Laufleistungen der Fahrzeuge. Die Angaben des HBEFA basieren auf einer mittleren Fahrzeug-Laufleistung von

50.000 km, hingegen besitzt das Versuchsfahrer eine höhere Laufleistung von 120.100 km [206]. Die Berücksichtigung von Alterungseffekten der Abgasnachbehandlung führt mit steigender Laufleistung zu einer Zunahme der Emissionen. Eine weitere Erklärung ist, dass die Emissionsdaten des HBEFA das durchschnittliche Emissionsverhalten der Fahrzeugkategorie eines Euro-5 Diesel-Pkw abbilden, wohingegen die in dieser Arbeit ermittelten Emissionsdaten das Emissionsverhalten eines Einzelfahrzeuges aus der Euro-5 N1 Gruppe III (vgl. Kapitel 2.4.1) repräsentieren, welches einer gesonderten Fahrzeugklasse mit höheren Abgasgrenzwerten zugehörig ist. Dies wird durch den Vergleich mit den Emissionsdaten der ADAC-Studie bestätigt. Unter RDE-Bedingungen erreichen die baugleichen Fahrzeuge einen nahezu identischen CO₂-Ausstoß. Der VW T5 2.0 TDI aus der ADAC-Studie erreicht ein CO₂-Wert von 209 g/km und der ermittelte Wert in dieser Arbeit beträgt 230 g/km.

N₂O-Emissionen

Die N₂O-Emissionsfaktoren des HBEFA mit 6.9 mg/km für dieselbetriebene Pkw nach dem Emissionskonzept Euro-5 sind größer als die während der RDE-Messkampagne ermittelten durchschnittlichen Emissionen von 5.8 mg/km unter RDE-Bedingungen, größer als die 5.1 mg/km unter WLTP-Fahrbedingungen und ebenfalls größer als die 5.2 mg/km unter Berücksichtigung des NEFZ-Fahrzyklus. Die Abweichung von etwa 15% ist zum einen darauf zurückzuführen, dass HBEFA die durchschnittlichen Emissionsfaktoren einer gesamten Fahrzeugkategorie beschreibt, die sich aus einer Vielzahl von Fahrzeugen mit unterschiedlichen Motorleistungen und unterschiedlichen Reinigungswirkungen der Abgastechnologien zusammensetzen. Dagegen wurde in dieser Arbeit im Rahmen der RDE-Messkampagne ein bestimmtes Versuchsfahrzeug VW T5 2.0 TDI Euro-5 mit der Klasse N1 Gruppe III untersucht. Zum anderen werden die Emissionsdaten des HBEFA anhand eines unterschiedlichen Verfahrens ermittelt, welche mittels CO₂-Leistungsinterpolationsmethode sowohl aus Messungen auf dem Rollenprüfstand als auch unter RDE-Bedingungen berechnet werden. Die ADAC-Studie enthält keine N₂O-Messdaten, die für einen Vergleich herangezogen werden können.

Emissionen benzinartiger Kraftstoffe

Entsprechend der Abbildung 5-1 werden in Abbildung 5-4 die ermittelten streckenbezogenen CO₂-, CO-, HC-, NO₂-, NO_x- und N₂O-Emissionen bei Einsatz des konventionellen Super E5 und des Ultimate 102 unter WLTP-Bedingungen und unter RDE-Bedingungen (vgl. Kapitel 4.1.1) gezeigt. Diese Emissionsfaktoren werden den Emissionsfaktoren eines durchschnittlichen Benzin-Pkws der Abgasnorm Euro-6 des HBEFA gegenübergestellt. Weiterhin werden die durchschnittlichen Emissionsdaten eines mit LPG betriebenen Fahrzeugs des HBEFA mit den aus der RDE-Messkampagne ermittelten Emissionen des LPG-

Messfahrzeugs sowohl unter RDE-Bedingungen als auch unter Berücksichtigung des WLTP-Fahrzyklus verglichen. Hierbei ist zu erwähnen, dass die HBEFA-Datenbank keine Emissionsfaktoren für LPG Fahrzeuge mit der Abgasnorm Euro-6 beinhaltet. Folglich wurden die während der RDE-Messkampagne ermittelten Emissionsfaktoren des LPG-Versuchsfahrzeugs mit den Emissionsfaktoren eines durchschnittlichen Benzin Pkw Euro-6 der HBEFA-Datenbank verglichen.

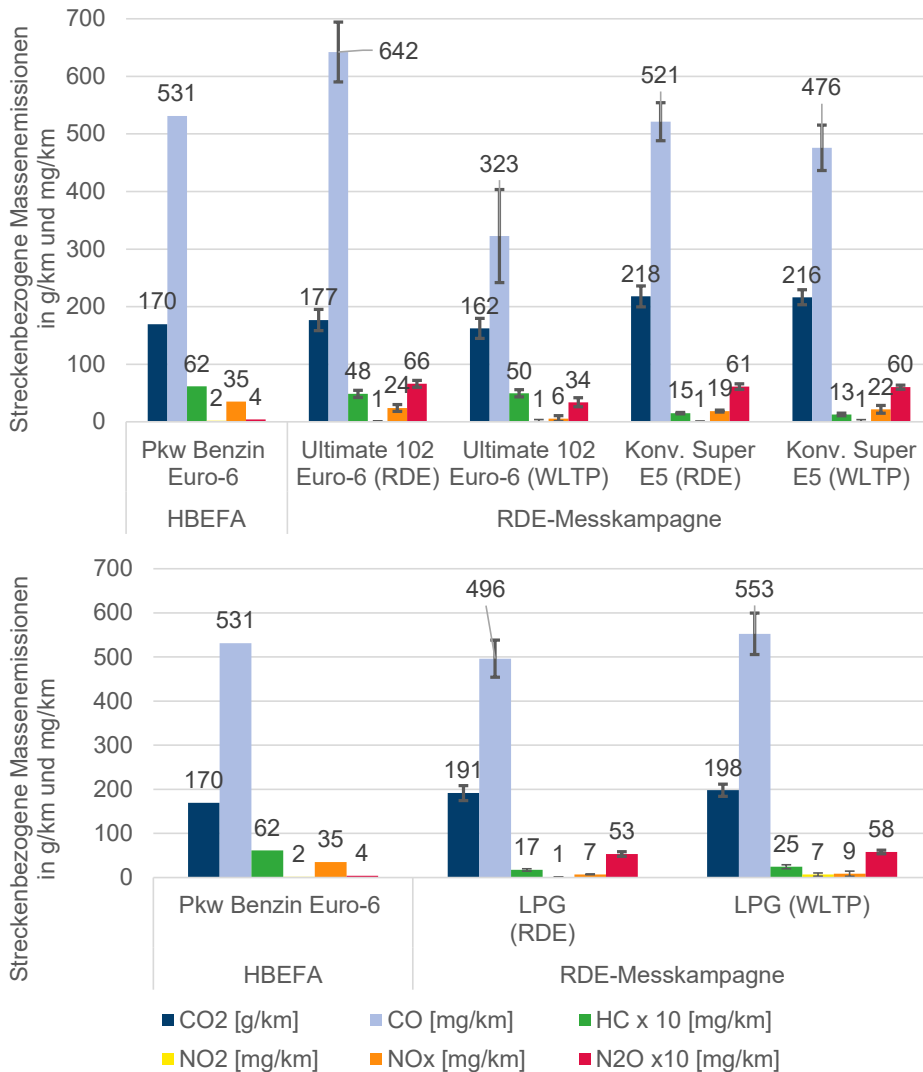


Abbildung 5-4: Vergleich der experimentell ermittelten Emissionsdaten mit den durchschnittlichen Emissionsfaktoren des HBEFA[180] nach Emissionskonzept Euro-6 für den konventionellen Super E5, Ultimate 102 und LPG. Aus Gründen der Darstellung wurden die tatsächlichen HC- und N₂O-Werte mit dem Faktor 10 multipliziert

NO₂- und NO_x-Emissionen

Die ermittelten durchschnittlichen NO₂-Emissionen bei Einsatz des konventionellen Super E5, des Ultimate 102 und des LPG betragen jeweils 1 mg/km, lediglich unter Berücksichtigung des WLTP-Fahrzyklus werden bei Einsatz des LPG 7 mg/km emittiert. Die NO₂-Werte entsprechen den durchschnittlichen NO₂-Emissionen eines Benzin-Pkw mit der Abgasnorm Euro-6 des HBEFA. Die ermittelten durchschnittlichen NO_x-Emissionen bei Einsatz des konventionellen Super E5, des Ultimate 102 und des LPG betragen zwischen 6 mg/km und 24 mg/km und sind kleiner als der angegebene durchschnittliche NO_x-Wert für einen Benzin-Pkw mit der Abgasnorm Euro-6 von 35 mg/km. Der Unterschied zwischen dem vom HBEFA angegebenen NO_x-Wert von 35 mg/km und den hier ermittelten Werten bei Betrieb mit LPG und mit Super E5 lassen sich zum einen auf den fahrzeugspezifischen Emissionsausstoß zurückführen, welcher nach Kapitel 3.4.1 unmittelbar mit dem vom Fahrzeug abhängigen individuellen Kraftstoffverbrauch zusammenhängt. Zudem besteht die Abgasnorm Euro-6 aus insgesamt vier Unterkategorien. Die beiden Versuchsfahrzeuge gehören der Unterkategorie Euro-6d an. Die entsprechenden NO_x-Emissionsfaktoren des HBEFA bei einer Laufleistung von etwa 45.000 km betragen 29 mg/km und liegen folglich unterhalb der mittleren NO_x-Werte Euro-6 von 35 mg/km [180]. Folglich sinkt die Abweichung der NO_x-Werte zwischen den der HBEFA-Datenbank und den der RDE-Messkampagne.

HC-Emissionen

Hinsichtlich der HC-Emissionen entsprechen die Emissionsfaktoren des HBEFA mit 6 mg/km in etwa den ermittelten HC-Emissionen der RDE-Messkampagne, welche bis zu 5 mg/km betragen. Ebenso wie bei dem Ranking der NO_x-Werte liegt der durchschnittliche HC-Wert von 6 mg/km für einen Benzin-Pkw Euro-6 des HBEFA oberhalb des ermittelten HC-Emissionsfaktors von 2 mg/km des LPG-Versuchsfahrzeugs.

CO-Emissionen

Die ermittelten durchschnittlichen CO-Emissionen bei Einsatz des konventionellen Super E5, des Ultimate 102 und des LPG betragen zwischen 323 mg/km und 642 mg/km und sind mit Ausnahme von Ultimate 102 unter RDE-Bedingungen kleiner als der angegebene durchschnittliche CO-Wert für einen Benzin-Pkw mit der Abgasnorm Euro-6 von 531 mg/km. Bei Berücksichtigung der emittierten CO₂-Emissionen, welche proportional zum Kraftstoffverbrauch sind, wird deutlich, dass die während der RDE-Messkampagne untersuchten Kraftstoffe ein vergleichbares CO/CO₂-Verhältnis aufweisen. Eine Ausnahme bildet der CO/CO₂-Wert von 2.0 mg/g bei der Messung mit Ultimate 102 unter Anwendung der WLTP-

Fahrbedingungen⁷. Abbildung 5-5 verdeutlicht eine mit einem CO/CO₂-Wert unterhalb von 3.1 eine wesentliche Übereinstimmung der experimentell ermittelten der Emissionsverhältnisse von CO/CO₂ mit denen der berechneten Emissionsverhältnisse von CO/CO₂ für ein Benzin-Pkw mit der Abgasnorm Euro-6 aus dem HBEFA. Lediglich das CO/CO₂-Emissionsverhältnis von 3.6 bei Einsatz des Ultimate 102 liegt oberhalb der HBEFA-Resultate.

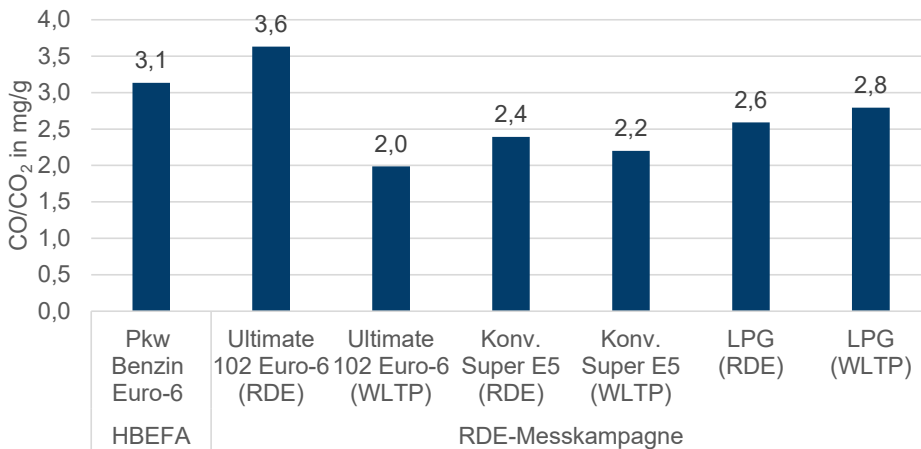


Abbildung 5-5: Vergleich der experimentell ermittelten Emissionsverhältnisse von CO/CO₂ mit den berechneten Emissionsverhältnisse von CO/CO₂ des HBEFA[180] nach Emissionskonzept und nach Kraftstoff-Typ für den konventionellen Super E5, Ultimate 102 und LPG dargestellt in mg/g

CO₂-Emissionen

Abbildung 5-4 zeigt hinsichtlich der CO₂-Emissionen, dass die Emissionsfaktoren des HBEFA mit 170 g/km für benzinbetriebene Pkw nach dem Emissionskonzept Euro-6 geringer sind als die während der RDE-Messungen ermittelten durchschnittlichen Emissionen der Messung mit Super E5 von 218 g/km unter RDE-Bedingungen und ebenfalls deutlich geringer als die 216 g/km unter WLTP-Fahrbedingungen. Die ermittelten CO₂-Emissionen bei Einsatz des Ultimate 102 besitzen sowohl unter RDE-Bedingungen als auch unter Berücksichtigung der WLTP-Fahrbedingungen eine Abweichung zu den HBEFA-Resultaten von unter 5%. Die während der RDE-Messkampagne ermittelten CO₂-Emissionen des LPG-Messfahrzeugs liegen mit 13% oberhalb der CO₂-Emissionen bei Einsatz des konventionellen Super E5 der HBEFA-

⁷ Es ist erkennbar, dass der CO-Ausstoß ein variables Verhalten aufweist, welches jedoch nicht zur Überschreitung der Euro-6 Emissionsgrenzwerten führt. Grund dafür ist, dass der CO-Ausstoß sensibel auf intensiven Laständerungen reagiert, so wie es unter WLTP-Fahrbedingungen der Fall ist.

Resultate. Dies resultiert aus dem höheren Brennwert des LPG [212]. Der Brennwert des LPG von 46 MJ/kg ist um etwa 12% höher als der des Super E5 von 42 MJ/kg [213,214].

N₂O-Emissionen

Der N₂O-Emissionsfaktor des HBEFA mit 4 mg/km für benzinbetriebene Pkw nach dem Emissionskonzept Euro-6 ist bedeutend kleiner als die während der RDE-Messkampagne ermittelten durchschnittlichen Emissionen im Bereich zwischen 34 mg/km und 66 mg/km. Weiter ist der N₂O-Emissionsfaktor des HBEFA um einen Faktor 14 kleiner als der N₂O-Ausstoß des untersuchten LPG-betriebenen Fahrzeugs. Dies entspricht etwa dem N₂O-Ausstoß der Untersuchungen für dieselartige Kraftstoffe (vgl. Abbildung 5-1). Überraschend zeigt sich, dass die im HBEFA enthaltenen durchschnittlichen N₂O-Emissionsfaktoren um bis zu einem Faktor 17 kleiner sind als die gemessenen Emissionen bei Einsatz des konventionellen Super E5 der RDE-Messkampagne im Jahr 2022. Es ist unklar, wann HBEFA zuletzt die N₂O-Messungen aktualisiert hat und ob diese dem gegenwärtigen Status quo entsprechen. Zudem verdeutlichen aktuelle Untersuchungen von Klemp et al.[11] einen Trend zur ansteigenden Klimawirkung durch erhöhte N₂O-Emissionen im Straßenverkehr (vgl. Kapitel 5.1.3).

Zusammenfassend können zu dem Vergleich der Emissionsdaten der untersuchten dieselbenzinartigen Kraftstoffen mit denen aus Literaturuntersuchungen folgende Aussagen gemacht werden:

- Die CO₂- und NO_x-Emissionen der dieselartigen Kraftstoffe liegen im Wertebereich zwischen den Emissionsfaktoren des HBEFA und den Werten der ADAC-Alltagsstudie.
- Das Diesel-Versuchsfahrzeug zeigt auf Grund der hohen Laufleistung eine reduzierte HC- und CO-Reinigungseffizienz, was zu höheren HC- und CO-Emissionen führt verglichen mit denen des HBEFA. Hingegen stimmen die HC-Emissionen der Benzin-Versuchsfahrzeuge mit den HBEFA-Daten im Wesentlichen überein.
- Der N₂O-Ausstoß der dieselartigen Kraftstoffe weist eine gute Übereinstimmung mit den HBEFA-Daten auf. Hingegen sind die N₂O-Emissionen der benzinartigen Kraftstoffe um bis zu einem Faktor 17 größer als die Emissionsdaten des HBEFA.
- Die CO₂- und CO-Emissionen bei Einsatz des Ultimate 102 besitzt eine Abweichung von je 5% und 10% verglichen mit den HBEFA-Resultaten. Die Werte bei Einsatz des Super E5 liegen oberhalb der CO₂- und CO-Emissionsfaktoren des HBEFA.
- Der CO-Ausstoß der Benzin-Versuchsfahrzeuge besitzt ein hoch variables Emissionsverhalten und reagiert sensibel auf Leistungsänderungen, was zu einer positiven Abweichung um den Faktor 1.5 im Vergleich zu den HBEFA-Daten führt.

5.1.2 Kaltstartzuschläge

Analog zu dem Vergleich der Abgasemissionen unter warmen Betriebsbedingungen (vgl. Kapitel 5.1.1) werden in diesem Abschnitt die Emissionen im Kaltstart den Emissionsdaten des HBEFA gegenübergestellt. Dazu wurden die im Kapitel 4.1.2 ermittelten Streckenemissionen im Kaltstart gemäß der Vorgehensweise im HBEFA in so genannte Kaltstartzuschläge überführt [205]. Hierfür wurde in einem ersten Schritt die jeweilige kumulierte Emissionsmenge aus den Streckenemissionen im Kaltstart in g/km ermittelt. In einem zweiten Schritt wurden die mittleren Emissionsfaktoren für den warmen Betriebszustand aus dem Kapitel 4.1.1 mit der während des Kaltstarts zurückgelegte Wegstrecke multipliziert und anschließend von der im ersten Schritt berechneten Emissionsmenge subtrahiert. Das Ergebnis sind die CO₂-, CO-, HC-, NO₂- und NO_x-Kaltstartzuschläge pro Startvorgang. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden im Gegensatz zur Berechnung im Kapitel 4.1.2 die Kaltstartzuschläge in diesem Kapitel nach der Berechnungsmethodik des HBEFA ermittelt. Hierbei sind die Kaltstartzuschläge eine Funktion der Kaltstartdauer und variieren in Abhängigkeit von den jeweilig vorherrschenden Fahrbedingungen [205]. Im Folgenden werden die berechneten Kaltstartzuschläge für diesel- und benzinartige Kraftstoffe mit denen des HBEFA 4.2.2 gegenübergestellt.

Kaltstartzuschläge dieselartiger Kraftstoffe

Abbildung 5-6 vergleicht die in dieser Arbeit berechneten CO₂-, CO-, HC-, NO₂- und NO_x-Kaltstartzuschläge mit den Kaltstartzuschlägen des HBEFA [180,205] nach Emissionskonzept für den konventionellen Diesel B7. Die ermittelte Dauer der Kaltstartphase beträgt für die eigenen Messungen für den konventionellen Diesel B7 255 s.

CO₂-Kaltstartzuschläge

Die CO₂-Kaltstartzuschläge des HBEFA mit 56.1 g/Start sind für dieselbetriebene Pkw nach dem Emissionskonzept Euro-5 höher als der während der RDE-Messkampagne ermittelte CO₂-Kaltstartzuschlag von 18.9 g/Start unter RDE-Bedingungen. Anders als bei der Analyse der Emissionsfaktoren unter warmen Betriebsbedingungen, wurden hier unter RDE-Fahrbedingungen größere Emissionsfaktoren als die des HBEFA gefunden (vgl. Kapitel 5.1.1). Es ist hier anzumerken, dass die Emissionsdaten des HBEFA das durchschnittliche Emissionsverhalten der Fahrzeugkategorie eines Euro-5 Diesel-Pkw abbildet, während die in dieser Arbeit

ermittelten Emissionsdaten für ein Einzelfahrzeug mit der Euro-5 N1 Gruppe III (vgl. Kapitel 4.1.1) gültig sind⁸.

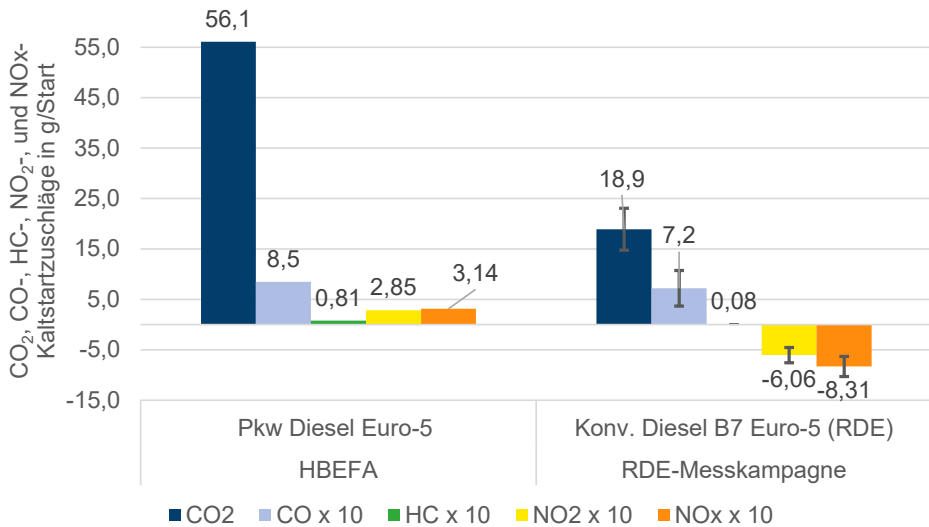


Abbildung 5-6: Vergleich der experimentell ermittelten CO₂-, CO-, HC-, NO₂- und NO_x-Kaltstartzuschläge mit den Kaltstartzuschlägen des HBEFA[180] nach Emissionskonzept Euro-5 für den konventionellen Diesel B7 in g/Start. Aus Gründen der Darstellung wurden die tatsächlichen HC-, CO-, NO₂- und NO_x-Werte mit dem Faktor 10 multipliziert

CO-Kaltstartzuschläge

Der ermittelte CO-Kaltstartzuschlag von 0,7 g/Start unter RDE-Bedingungen liegt um circa 20% unter dem CO-Startzuschlag von 0,9 g/Start für einen dieselbetriebenen Pkw im HBEFA nach dem Emissionskonzept Euro-5. Als mögliche Ursache für die Abweichung ist der bereits erwähnte Alterungseffekt des Katalysators und die damit verbundene Reduzierung der Reinigungswirkung unter warmen Betriebsbedingungen zu nennen, die um den Faktor 16 niedriger als bei HBEFA ist.

HC-Kaltstartzuschläge

Auch die gefundenen HC-Kaltstartzuschläge sind für dieselbetriebene Pkw Euro-5 mit 0,01 g niedriger als die der HBEFA mit 0,1 g/Start. Auch das ist auf die verminderte

⁸ Allerdings ist daran zu erinnern, dass die Intention dieser Arbeit verschieden von der des HBEFA ist. Ziel dieser Arbeit ist die vergleichende Bewertung verschiedener alternativer Kraftstoffe und nicht die repräsentative Darstellung des durchschnittlichen Emissionsverhaltens unterschiedlicher Fahrzeugklassen.

Reinigungswirkung des Katalysators im warmen Betriebszustand zurückzuführen. Folgerichtig wird der HC-Ausstoß hauptsächlich durch die Emissionen unter warmen Betriebsbedingungen dominiert.

NO- und NO_x-Kaltstartzuschläge

Der ermittelte durchschnittliche NO₂-Kaltstartzuschlag von -0.61 g/Start unter RDE-Bedingungen ist negativ und kleiner als der NO₂-Startzuschlag von 0.29 g/Start für einen dieselbetriebenen Pkw nach dem Emissionskonzept Euro-6 des HBEFA. Ein analoges Ranking zeigt sich für die Summe der Stickoxidemissionen NO_x. Der ermittelte NO_x-Kaltstartzuschlag von -0.83 mg/km unter RDE-Bedingungen sind negativ, während die Kaltstartzuschläge des HBEFA mit 0.31 g/Start angegeben werden. Eine Erklärung für die Abweichung bei den beiden Kaltstartzuschlägen zwischen den Emissionsdaten des HBEFA und der berechneten Kaltzuschlägen ist, dass während der Kaltstartphase auf dem FZJ-Gelände ein geringeres Leistungsverhalten stattfindet, verglichen mit dem Leistungsverhalten unter warmen Betriebsbedingungen. Dies wird ebenfalls durch den niedrigen CO₂-Ausstoß im Kaltstart bestätigt. Zudem ist das Versuchsfahrzeug VW T5 2.0 TDI ohne SCR-Katalysator ausgestattet, so dass nahezu keine Reinigungswirkung hinsichtlich der NO- und NO₂-Emissionen stattfindet.

Die negativen Kaltstartzuschläge ergeben sich durch die Berechnungsmethodik, bei der die hohen mittleren Emissionen unter warmen Betriebsbedingungen von den Kaltstartemissionen subtrahiert werden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit erfolgte die Berechnung analog zur HBEFA-Datenbank, welche ebenfalls von der Kaltstartdauer von 300 s abweicht und auch in vorherigen HBEFA-Versionen negative Zuschlagsfaktoren aufweist [205]. Für eine ordnungsgemäße Bestimmung der Kaltstartzuschläge ist folgendes notwendig:

- Eine exakte Bestimmung der Kaltstartphasen-Dauer gesondert für jedes Fahrzeug.
- Vermessung der Emissionen in der Kaltstartphase unter Kaltstart-Bedingungen.
- Vermessung der Emissionen unter warmen Betriebsbedingungen unter Kaltstart-Bedingungen bei demselben Fahrtverlauf.

Kaltstartzuschläge benzinartiger Kraftstoffe

Analog zu der Abbildung 5-6 werden in Abbildung 5-7 die in dieser Arbeit ermittelten CO₂-, CO-, HC-, NO₂- und NO_x-Kaltstartzuschläge mit den Kaltstartzuschlägen des HBEFA [180,205] nach dem Emissionskonzept Euro-6 für den konventionellen Super E5, Ultimate 102

und LPG verglichen. Die ermittelte Dauer der Kaltstartphase beträgt für alle drei benzinartige Kraftstoffe 110 s.

CO₂-Kaltstartzuschläge

Abbildung 5-7 zeigt, dass der CO₂-Kaltstartzuschlag der Benzin-Pkw mit der Abgasnorm Euro-6 des HBEFA in etwa dem ermittelten CO₂-Kaltstartzuschlag bei Einsatz des Ultimate 102 entspricht. Hingegen ist der CO₂-Kaltstartzuschlag bei Einsatz des Super E5 um einen Faktor zwei größer als der von HBEFA angegebene Wert. Der während der RDE-Messkampagne ermittelte CO₂-Kaltstartzuschlag bei Einsatz des LPG-Messfahrzeugs liegt mit 126.3 g/Start auf vergleichbarem Niveau. Es ist anzumerken, dass das LPG-Fahrzeug unter besonderen Kaltstart-Bedingungen betrieben wird, da der Motor mit Super E5 gestartet wird. Bei dem Betrieb mit LPG schaltet das Fahrzeug n erst nach 45 s von Super E5 auf LPG um. Der CO₂-Kaltstartwert ist also eine Kombination aus dem Betrieb mit LPG und Benzin.

CO-Kaltstartzuschläge

Die ermittelten CO-Kaltstartzuschläge beim Betrieb mit dem konventionellen Super E5 und mit dem Ultimate 102 sind kleiner als der angegebene CO-Kaltstartzuschlag des Benzin-Pkw Euro-6 aus HBEFA. Hierbei beträgt der CO-Kaltstartzuschlag beim Einsatz des Ultimate 102 60% des CO-Kaltstartzuschlages eines Benzin-Pkw Euro-6 des HBEFA. Der CO-Kaltstartzuschlag beim Einsatz des LPG-Kraftstoffs der RDE-Messkampagne ist mit 0.3 g/Start um den Faktor 20 kleiner als der CO-Kaltstartzuschlag der HBEFA-Resultate. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung der CO-Kaltstartzuschläge ist, dass die untersuchten Benzin-Pkw sowohl im Kaltstart als auch unter warmen Betriebsbedingungen ein ähnliches Emissionsverhalten aufweisen und folglich ein kleiner CO-Kaltstartzuschlag berechnet wird. Zudem setzt die CO-Reinigungswirkung des Katalysators bei einem geringeren Leistungsverhalten bereits nach 50 s ein (vgl. Abbildung 4-14)., so dass ab dieser Zeit bereits warme Betriebsbedingungen herrschen. Dies führt ebenfalls zu niedrigen CO-Kaltstartzuschlägen. Weiterhin enthält der CO-Kaltstartzuschlag bei Einsatz des LPG neben den eigenen Emissionsanteilen ebenfalls die CO-Kaltstartemissionen des Super E5, welche um den Faktor 4.5 kleiner sind (Tabelle A 7) als die des LPG. Folglich wird der gesamte CO-Kaltstartzuschlag bei Einsatz des LPG-Kraftstoffes reduziert.

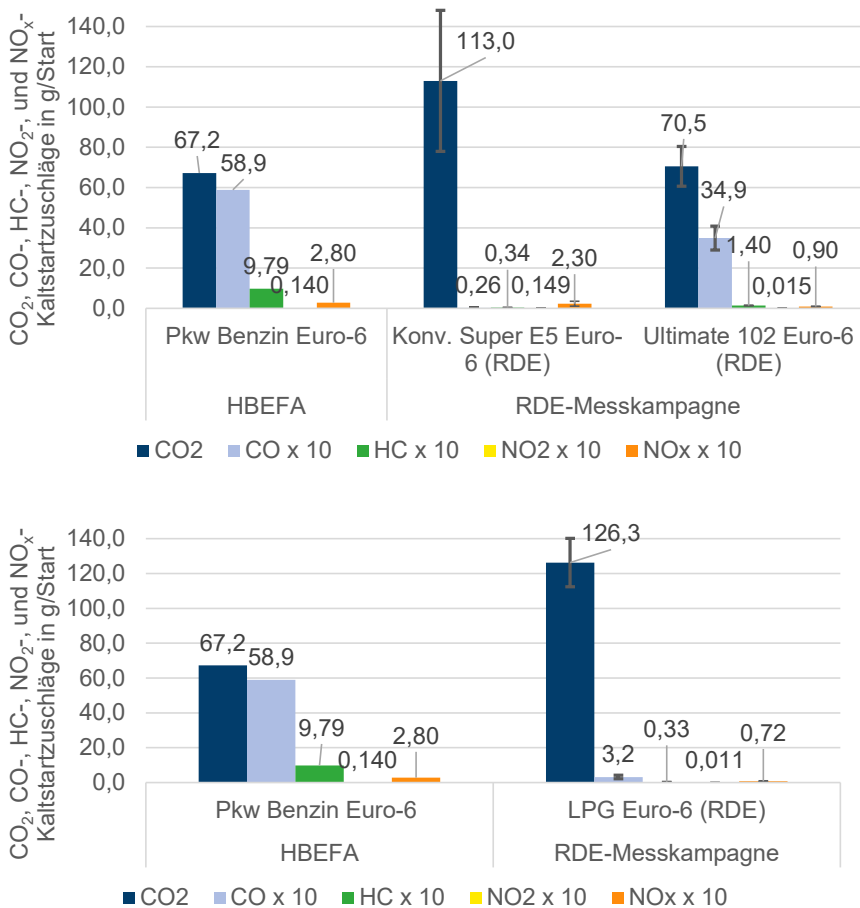


Abbildung 5-7: Vergleich der experimentell ermittelten CO₂-, CO-, HC-, NO₂- und NO_x-Kaltstartzuschläge mit den Kaltstartzuschlägen des HBEFA[180] nach Emissionskonzept Euro-6 für den konventionellen Super E5, Ultimate 102 und LPG in g/Start. Aus Gründen der Darstellung wurden die tatsächlichen HC-, CO-, NO₂- und NO_x-Werte mit dem Faktor 10 multipliziert

HC-Kaltstartzuschläge

Hinsichtlich der HC-Kaltstartzuschläge liegen die Ergebnisse des HBEFA mit 1,0 g/Start für Benzin-Pkw Euro-6 oberhalb der während der RDE-Messkampagne ermittelten Startwerte von 0,14 g/Start für den konventionellen Super E5 und oberhalb der 0,03 g/Start bei Einsatz des Ultimate 102. Der ermittelte HC-Kaltstartzuschlag bei Einsatz des LPG von 0,03 g/Start ist ebenfalls kleiner als der Kaltstartzuschlag des HBEFA. Ebenso wie bei den CO-Kaltstartanteilen setzt die HC-Reinigungswirkung des Katalysators bei einem geringeren Leistungsverhalten bereits nach kurzer Zeit ein. So zeigt sich im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen ein ähnliches Emissionsverhalten, welches folglich zu niedrigen HC-Kaltstartzuschlägen führt.

NO₂- und NO_x-Kaltstartzuschläge

Die ermittelten NO₂-Kaltstartzuschläge beim Einsatz des konventionellen Super E5, des Ultimate 102 und des LPG liegen in einem Bereich zwischen 0.001 g/Start und 0.015 g/Start, wobei hier LPG den niedrigsten Kaltstartzuschlag und das Ultimate 102 den höchsten Kaltstartzuschlag aufweist. Die berechneten NO₂-Kaltstartwerte beim Einsatz des Super E5 entsprechen in den NO₂-Kaltstartwerten von 0.015 g/Start für benzinbetriebene Pkw nach dem Emissionskonzept Euro-6 des HBEFA. Somit sind die NO₂-Kaltstartzuschläge des HBEFA geringfügig höher als die während der RDE-Messkampagne ermittelten Werte. Hingegen sind Kaltstartzuschläge beim Einsatz von Ultimate 102 um den Faktor 9 und die beim Einsatz von LPG um den Faktor 13 kleiner als die der HBEFA-Datenbank.

Die ermittelten NO_x-Kaltstartzuschläge bei Betankung des konventionellen Super E5, des Ultimate 102 und des LPG betragen je 0.23 g/Start, 0.09 g/Start und 0.07 g/Start. Diese sind somit niedriger als der angegebene NO_x-Kaltstartzuschlag für einen Benzin-Pkw mit der Abgasnorm Euro-6 von 0.28 g/Start des HBEFA. Hierbei beträgt die Abweichung des NO_x-Kaltstartzuschlags des Super E5 zum HBEFA-Emissionswert lediglich von 0.05 g/Start. Ein Vergleich der NO_x-Streckenemissionen von 0.020 g/km unter warmen Betriebsbedingungen (vgl. Abbildung A 9) und dem NO_x-Kaltstartzuschlag bei Einsatz des Super E5 zeigt, dass unter warmen Betriebsbedingungen bereits nach knapp 12 km dieselbe NO_x-Menge emittiert wird, die dem NO_x-Kaltstartzuschlag entspricht. Folglich nimmt zunehmender Fahrdauer der Einfluss der Kaltstartzuschläge in Bezug auf die Gesamtemissionsmenge ab.

Der für HBEFA angegebene NO_x-Kaltstartzuschlag von 0.28 g/Start für ein Benzin-Fahrzeug Euro-6 ist größer als der in dieser Arbeit ermittelte NO_x-Kaltstartzuschlag des LPG-Fahrzeugs von 0.07 g/Start. Bei dem Vergleich der NO_x-Kaltstartzuschläge bei Einsatz des Super E5 und des LPG betrieben im selben Versuchsfahrzeug Dacia Duster II 1.6 SCe 115 LPG ist erkennbar, dass die ermittelten NO_x-Kaltstartzuschläge bei Einsatz des LPG um den Faktor 3 niedriger sind als die des Super E5. Trotz der besonderen Kaltstart-Bedingungen des LPG-Fahrzeugs, führt der anfängliche Betrieb des Super E5 und des LPG in der Summer zu deutlich niedrigen NO_x-Kaltstartzuschlägen.

Zusammenfassend können zu dem Vergleich der Kaltstartzuschläge der untersuchten dieselbenzinartigen Kraftstoffen mit denen aus der HBEFA-Datenbank folgende Aussagen gemacht werden:

- Die berechneten CO₂-, HC- und CO-Kaltstartzuschläge des untersuchten dieselbetriebenen Versuchsfahrzeugs fallen kleiner aus als die von HBEFA ermittelten Werte, da bei der Berechnung der Kaltstartzuschläge die hohen Emissionen des Versuchsfahrzeugs unter warmen Betriebsbedingungen die Kaltstartzuschläge reduzieren.
- Der NO_x-Kaltstartzuschlag des Diesel-Versuchsfahrzeugs fällt auf Grund der geringeren Leistungsanforderung in der Kaltstart-Phase auf dem FZJ-Gelände ebenfalls kleiner aus als der von HBEFA ermittelte Wert.
- Die CO₂- und NO_x-Zuschlagswerte variieren in Abhängigkeit vom Kraftstoff. Der ermittelten CO₂-Kaltstartzuschlag bei Einsatz des reinen Öl-Derivats Ultimate 102 entspricht in etwa dem CO₂-Kaltstartzuschlag des HBEFA.
- Die HC- und CO- Kaltstartzuschläge der untersuchten Benzin-Pkw sind kleiner als die Resultate des HBEFA. Als Gründe kommen in Betracht die kurze Kaltstart-Phase und die niedrige Leistungsanforderung der Versuchsfahrzeuge während des Kaltstarts.

5.1.3 Klimawirkung

Im Rahmen der RDE-Messkampagne wurden die Treibhausgase CO₂ und N₂O vermessen. Wie in Kapitel 2.3.3 erläutert wurde, ist das Lachgas (N₂O) neben Kohlenstoffdioxid ebenfalls an der globalen Erwärmung aufgrund des Treibhauseffekts beteiligt. Lachgas entsteht während der innermotorischen Verbrennung bei leicht mageren Luftverhältnissen $\lambda > 1.0$. Weiterhin begünstigen niedrige Verbrennungstemperaturen und hohe Druckverhältnisse die N₂O-Bildung, so wie sie bei modernen Dieselmotoren und TSI-Motoren gegeben sind. Zudem besitzt N₂O ein um 298-mal höheres Treibhausgaspotential als CO₂ und macht somit mengenbezogen einen überproportionalen Teil des anthropogenen Treibhauseffektes aus [95]. Allerdings liegt der N₂O-Anteil am Treibhauseffekt im Verkehr mit weniger als 1% deutlich unterhalb des CO₂-Anteils von 99% [215].

Basierend auf den durchschnittlichen N₂O- und CO₂-Emissionen im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen der untersuchten diesel- und benzinartigen Kraftstoffe im Kapitel 4.1.1 und Kapitel 4.1.2 wurden N₂O zu CO₂ Verhältnisse berechnet, um die Klimawirkung von N₂O in Abhängigkeit vom Kraftstoffverbrauch zu quantifizieren. Als Referenzwert wurde aus dem Emissionskataster des Umweltbundesamts[215] unter Zuhilfenahme der Emissionsfaktoren des HBEFA [180] und der Fahrleistungen des Emissionsberechnungsmodell TREMOD [216,217] aus dem Jahr 2018 folgendes N₂O/CO₂-Emissionsverhältnis für den Straßenverkehr extrapoliert [95,218]:

$$\frac{N_2O}{CO_2} = 0.036 \left[\frac{ppb}{ppm} \right] \quad \text{Gl. 5-1}$$

Für den Einsatz der untersuchten alternativen und konventionellen dieselartigen- sowie benzinartigen Kraftstoffe wurden unter realen Fahrbedingungen für kalte und warme Betriebsbedingungen die N_2O/CO_2 Emissionsverhältnisse gebildet und in Tabelle A 11 gezeigt⁹. Für die untersuchten dieselartigen Kraftstoffe im Versuchsfahrzeug VW T5 2.0 TDI mit der Abgasnorm Euro-5 gilt:

- Der N_2O -Ausstoß ist kraftstoffabhängig, da das N_2O/CO_2 -Verhältnis selbst beim gleichen Fahrzeug um mehr als einen Faktor 2 variiert.
- Für die dieselartige Kraftstoffe wurden N_2O/CO_2 -Emissionsverhältnisse im Kaltstart im Bereich von 0.031 ppb/ppm bis 0.064 ppb/ppm ermittelt.
- Biodiesel FAME RME erzielt im Kaltstart das vergleichsweise kleinste N_2O/CO_2 -Emissionsverhältnis mit 0.031 ppb/ppm und der konventionelle Diesel B7 mit 0.064 ppb/ppm das größte Emissionsverhältnis.
- Unter warmen Betriebsbedingungen erreicht GtL-Diesel mit 0.007 ppb/ppm die niedrigsten N_2O/CO_2 -Emissionsverhältnisse und der konventionelle Diesel B7 0.025 ppb/ppm die höchsten N_2O/CO_2 Emissionsverhältnisse.

Für den Einsatz benzinartiger Kraftstoffe betrieben mit dem Opel Astra 1.2 Turbo und mit dem Dacia Duster II 1.6 SCe 115 LPG mit der Abgasnorm Euro-6 ergibt sich folgendes Bild:

- Für die benzinartigen Kraftstoffe wurden N_2O/CO_2 -Emissionsverhältnisse im Kaltstart im Bereich von 0.028 ppb/ppm bis 0.077 ppb/ppm ermittelt.
- Im Kaltstart erreicht Super E5 das kleinste N_2O/CO_2 -Emissionsverhältnis mit jeweils 0.028 ppb/ppm und das LPG mit 0.077 ppb/ppm das größte Emissionsverhältnis.
- Unter warmen Betriebsbedingungen erreichen die benzinartigen Kraftstoffe N_2O/CO_2 -Emissionsverhältnisse im Bereich von 0.016 ppb/ppm bis 0.140 ppb/ppm. Super E10 erreicht das niedrigste N_2O/CO_2 Emissionsverhältnis von 0.016 ppb/ppm.
- Das höchste beobachtete Emissionsverhältnis von 0.140 ppb/ppm wird unter warmen Betriebsbedingungen bei Alkylatbenzin 4T erzielt.

⁹ Eine erste vorläufige Auswertung findet sich in dem Abschnitt „Luftchemische Bewertung alternativer Energieträger“ im Projekt-Abschlussberichts „Virtuelles Institut Strom zu Gas und Wärme“ von Polinowski, Klemp und Wegener [196].

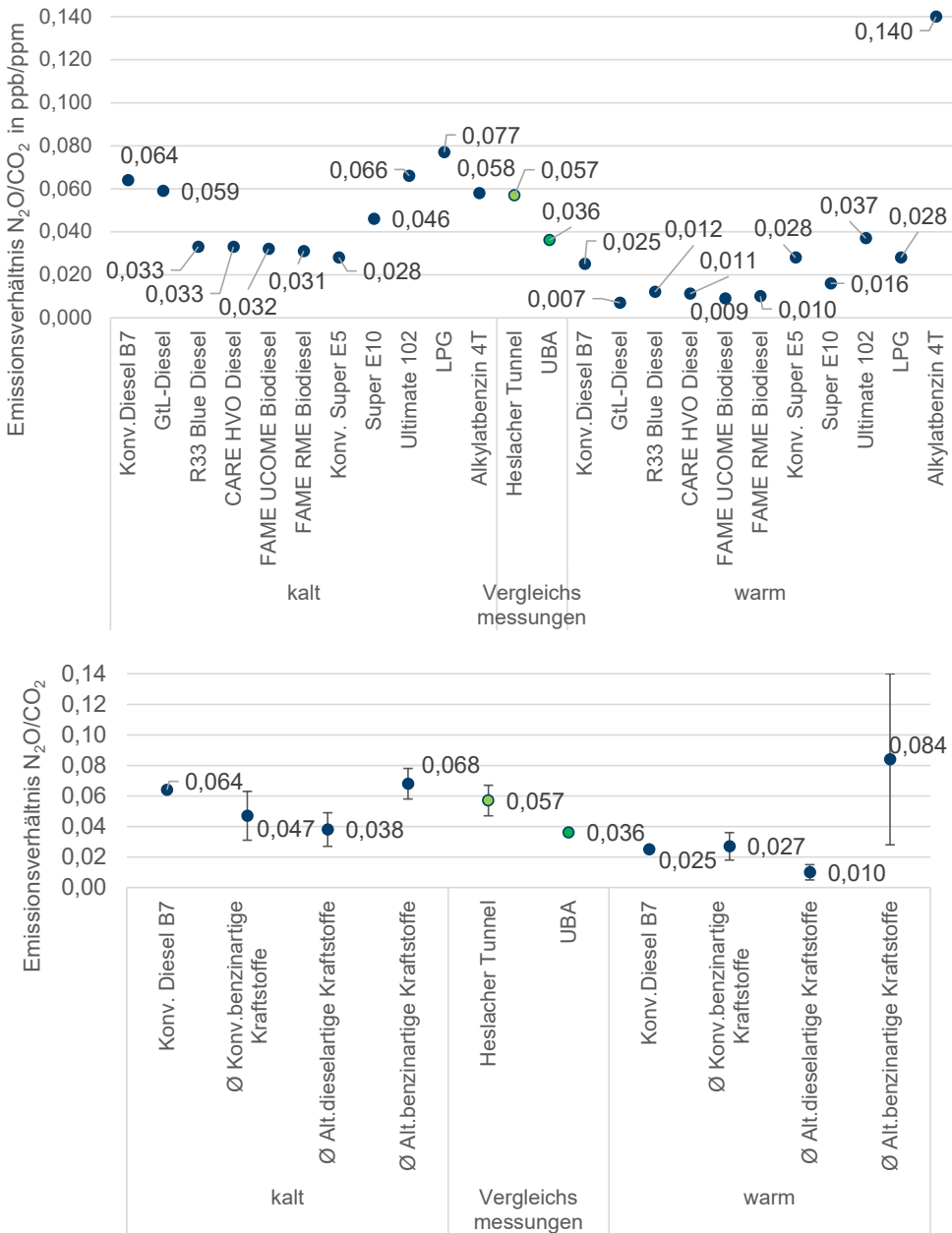


Abbildung 5-8: Durchschnittliche N_2O/CO_2 -Emissionsverhältnisse in ppb/ppm und die Standardabweichungen im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen für die untersuchten dieselartigen Kraftstoffe (Untersuchungsfahrzeug: VW T5 2.0 TDI Euro-5) und benzinartigen Kraftstoffe (Untersuchungsfahrzeuge: Opel Astra 1.2 Turbo und Dacia Duster II 1.6 SCe 115 LPG Euro-6) sowie der Mittelwert des N_2O/CO_2 -Emissionsverhältnisses des gesamten Straßenverkehrs im Heslacher Tunnel [11] im Jahr 2021. Für die eigenen Messungen wurden sowohl Mittelwert als auch die Standardabweichungen berechnet

Die Ergebnisse der $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Emissionsverhältnisse im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen werden im oberen Teil der Abbildung 5-8 dem vom Umweltbundesamt angegebenen Emissionsverhältnis von 0.036 ppb/ppm gegenübergestellt. Für den besseren Überblick wurden die in der Abbildung 5-8 gezeigten $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Emissionsverhältnisse basierend auf dem unter RDE-Bedingungen beobachteten Emissionsverhältnis für die untersuchten benzin- und dieselartigen Kraftstoffe in insgesamt vier Gruppen unterteilt und für jede Gruppe ein $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Mittelwert sowie die Standardabweichung gebildet. Die Gruppen sind nach benzin- und dieselartigen Kraftstoffen sowie nach konventionellen und alternativen Kraftstoffen unterteilt. Zusätzlich wird bei jeder der vier Gruppen zwischen dem kalten und warmen Betriebszustand differenziert. Der Vergleich der $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Emissionsverhältnisse zwischen den untersuchten diesel- und benzinartigen Kraftstoffen und dem Wert des Umweltbundesamts zeigt:

- Im Kaltstart verteilen sich die $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnisse der Kraftstoffe unter- und oberhalb dieses Emissionsverhältnisses von UBA. Das LPG besitzt mit einem $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ Emissionsverhältnis von 0.077 ppb/ppm die höchste Abweichung zu dem Emissionsverhältnis des Umweltbundesamts.
- Unter warmen Betriebsbedingungen liegen die $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Werte der untersuchten Kraftstoffe unterhalb des vom Umweltbundesamt angegebenen Emissionsverhältnis. Ausnahmen bilden der benzinartige Kraftstoff Ultimate 102 mit einem Emissionsverhältnis von 0.037 ppb/ppm und das Alkylatbenzin 4T mit 0.140 ppb/ppm.

Untersuchungen im Heschlacher Tunnel des BMBF-geförderten Projektes „Stadtklima im Wandel“ von Klemp et al. [11] ergaben ein $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Emissionsverhältnis von 0.057 ± 0.019 ppb/ppm für die untersuchte Fahrzeugflotte für das Bezugsjahr 2018. Der Vergleich der durchschnittlichen $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Emissionsverhältnisse aus den RDE-Messungen mit dem Emissionsverhältnis aus dem Heschlacher Tunnel weist kraftstoff- und fahrsituationsabhängige Abweichungen bis zu einem Faktor 2.5 auf. Das $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Emissionsverhältnis von 0.057 ppb/ppm im Heschlacher Tunnel liegt oberhalb vom Umweltbundesamts angegebenen Emissionsverhältnis von 0.036 ppb/ppm. Für eine Bewertung ist zu beachten, dass im Heschlacher Tunnel Fahrzeuge betrieben mit konventionellen Benzin- und Dieselmotoren dominieren.

Das Ergebnis in Abbildung 5-8 zeigt, dass das vom UBA angegebene Emissionsverhältnis von 0.036 ppb/ppm beim Einsatz konventioneller Kraftstoffe unterhalb der gemessenen $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Werte der RDE-Messungen im Kaltstart und oberhalb derer unter warmen Betriebsbedingungen liegt. Unter Berücksichtigung der Anteilsverteilung des Verkehrs aus der Datenbank

TREMOD [216,217] und der ermittelten N_2O -Kalstartemissionsanteile (vgl. Tabelle 4-1 und Tabelle A 6) ergibt sich beim Einsatz konventioneller diesel- und benzinartiger Kraftstoffe ein $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnis von 0.035 ppb/ppm für den gesamten Straßenverkehr. Weiter ist das im Heslacher Tunnel gefundene $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Emissionsverhältnis von 0.057 ppb/ppm von Klemp et al.[11] deutlich höher. Als mögliche Ursachen können folgende Ursachen in Betracht kommen:

- Dieselfahrzeuge ausgestattet mit einer SCR-Abgasreinigungstechnologie besitzen erhöhte $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Emissionen [219].
- Zum anderen beinhalten die Untersuchungen im Heslacher Tunnel die Emissionen des gesamten Verkehrs. Somit tragen neben den Pkws ebenfalls die Lkws zu den Emissionen im Heslacher Tunnel bei und können durch ihre vergleichsweise längere Kaltstartphase zu erhöhten N_2O zu CO_2 Emissionsverhältnissen im Heslacher Tunnel führen.
- Der Heslacher Tunnel besitzt eine Steigung von 3.6% [220] und zudem ist der Verkehrszustand im Tunnel durch einen hohen Stop-and-Go-Anteil geprägt [11,188].

Im unteren Teil der Abbildung 5-8 werden neben den $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Emissionsverhältnissen des konventionellen Benzin- und Dieselmotorkraftstoffes die durchschnittlichen $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Emissionsverhältnisse für alternative benzin- und dieselartige Kraftstoffe im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen dargestellt. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei der Einführung alternativer Kraftstoffe keine Reduktion des $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnis zu erwarten ist. Dies verdeutlicht der Vergleich der gemittelten alternativen Kraftstoffe im Kaltstart und für warme Betriebsbedingungen mit den entsprechenden Werten für konventionelle Kraftstoffe. Hierfür wurden in Abbildung 5-8 die Kraftstoffe Super E5, Super E10 sowie Ultimate 102 den konventionellen benzinartigen Kraftstoffen und LPG sowie Alkylatbenzin 4T den alternativen benzinartigen Kraftstoffen zugeordnet und gemittelt. Kraftstoffe wie GtL-Diesel, R33 Blue Diesel, CARE HVO Diesel, Biodiesel FAME UCOME sowie FAME RME gehören den alternativen dieselartigen Kraftstoffen an, für die ebenfalls ein Mittelwert gebildet wurde. Die Gruppe der konventionellen dieselartigen Kraftstoffe wird einzig durch den konventionellen Diesel B7 repräsentiert. Bei der Betrachtung der gemittelten $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnis ist anzumerken, dass bei den benzinartigen Kraftstoffen eine flächendeckende Einführung des Alkylatbenzin 4T sogar zu einer Erhöhung des $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Emissionsverhältnisses um den Faktor 6 führen würde.

Klemp et al.[11] haben mit einem $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnis von 0.057 ppb/ppm höhere $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Werten ermittelt als vom UBA angegeben [95,218]. Eine naheliegende Erklärung für das im Tunnel gefundene $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnis von 0.057 könnte in einem dominierenden VOC-Kaltstartanteil der Fahrzeuge zu finden sein [221]. In den durchgeführten on-board

Untersuchungen der RDE-Messkampagne kann der Trend von Klemp et al.[11] für das Diesel- und Benzinfahrzeug im Kaltstart bestätigt werden. Jedoch ist in der Abbildung 5-8 erkennbar, dass sowohl die Werte des Dieselfahrzeugs als auch die des Benzinfahrzeugs unter warmen Betriebsbedingungen unterhalb des $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnisses von 0.036 ppb/ppm von UBA befinden.

Für die Zukunft ist zu erwarten, dass zwar die $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnisse der Diesel-Pkw eher ansteigen werden, da vermehrt Dieselfahrzeuge ausgestattet mit einer SCR-Abgasreinigungstechnologie in die Fahrzeugflotte gelangen. Jedoch ist für den gesamten Straßenverkehr mit einem unveränderten $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnisses zu rechnen¹⁰. Dieser Trend wird ebenfalls von HBEFA und TREMOD prognostiziert (vgl. Abbildung 5-9). Hierbei wurden für die Jahre 2021, 2030 und 2050 die $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Emissionsverhältnisse für den gesamten Straßenverkehr mit den jeweiligen Emissionsfaktoren des HBEFA[180] und mit den jeweiligen Fahrleistungen des TREMOD[216,217] berechnet. Der Straßenverkehr setzt sich aus den Fahrzeugkategorien Pkw, motorisierten Zweirädern, schweren und leichten Nutzfahrzeugen, Linien- und Reisebussen zusammen.

Abbildung 5-9 zeigt für den gesamten Straßenverkehr im Jahr 2030 zunächst einen Anstieg von 5% des $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnisses im Vergleich zum Jahr 2021. Grund für den Anstieg von N_2O nach Grosso et al.[219] ist die bereits genannte Umwandlung von Harnstoff in NH_3 während des Katalysator-Reinigungsvorgangs [222]. Weiter steht der Emissionsausstoß und somit das $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnis im Zusammenhang mit der Fahrleistung des Verkehrs. Die Fahrleistung des Straßenverkehrs steigt bis 2030 um 14% und sinkt bis 2050 um 9% [223]. Somit könnte dies zu einem leichten Anstieg des hier gezeigten $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Emissionsverhältnis im Jahr 2030 führen.

Hingegen wird für das Jahr 2050 eine Reduktion von 5% verglichen mit dem $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnis aus 2021 prognostiziert. Grund für die Reduktion ist zum einen die sinkende Verkehrsleistung im Jahr 2050 und zum anderen führt die prognostizierte Elektrifizierung des Verkehrs sowie der sinkende Anteil von Diesel-Fahrzeugen zu einem geringfügig kleineren $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Wert [224]. Der Einfluss einzelner Fahrzeuge und dessen N_2O - und CO_2 -Ausstoß

¹⁰ Der N_2O -Ausstoß ist verglichen mit dem CO_2 -Emissionsausstoß gering (vgl. Kapitel 4.1). Zum einen wird dies durch die niedrigen $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnisse verdeutlicht. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass eine N_2O -Reduktion von etwa 80% bei absoluten Streckenemissionen von 5.8 mg/km einer äquivalenten CO_2 -Reduktion von lediglich unter 1% entspricht, trotz der 298-Mal größeren Klimawirkung des N_2O .

auf den gesamten Straßenverkehr sollte zukünftig durch detaillierte Analysen des Abgasverhaltens von Fahrzeugen mit SCR-Katalysator untersucht werden und Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Zudem geht der Einsatz neuer Abgasreinigungstechnologien oftmals mit der Freisetzung unerwarteter neuer Emissionen einher.

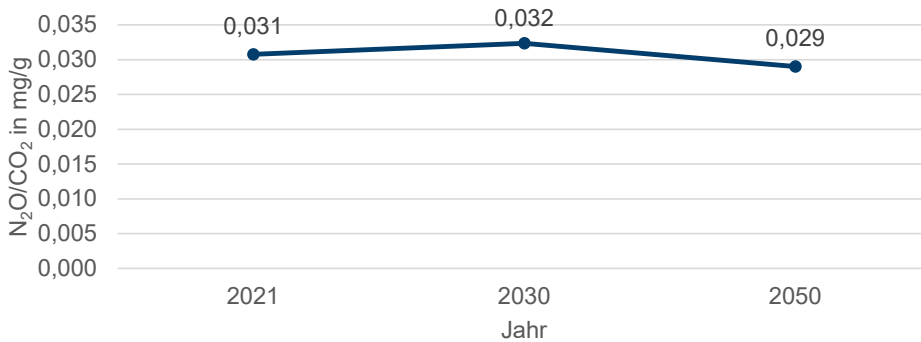


Abbildung 5-9: N₂O/CO₂-Emissionsverhältnisse für den gesamten Straßenverkehr mit den jeweiligen Emissionsfaktoren des HBEFA[180] und mit den jeweiligen Fahrleistungen des TREMOD[216,217] der Jahre 2021, 2030 und 2050

5.2 Auswirkungen alternativer Kraftstoffe auf NO_x-Emissionsszenarien in der Zukunft

Die experimentell ermittelten Emissionsdaten aus dem Kapitel 4.1.1 werden in diesem Kapitel als Eingangsdaten genutzt, um die Auswirkungen des Austausches konventioneller durch alternative Kraftstoffe auf die Emissionen der gesamten Personenkraftwagenflotte im Straßenverkehr zu beschreiben. Hierfür werden die Resultate der RDE-Untersuchungen verwendet. Die Emissionen von leichten Nutzfahrzeugen, Reisebussen, Linienbussen, LKW ohne Anhänger sowie LKW mit Anhänger und Sattelzugmaschinen bleiben im Rahmen dieser Analyse unverändert.

Für die Analyse der Auswirkungen des Emissionsausstoßes einzelner Fahrzeugtypen auf die gesamte Pkw-Flotte wurden die Fahrleistungsanteile der jeweiligen Antriebsarten aus dem aktuellen HBEFA mit der Version 4.2.2 [180] für die Jahre 2021, 2030 und 2050 entnommen. Dabei werden die Fahrleistungsanteile zunächst nach der Antriebsart und zusätzlich nach der jeweiligen Emissionsklasse differenziert (vgl. Abbildung A 21 im Anhang A 5). Zur Berechnung der ausgestoßenen Emissionsmengen werden die Gesamtfahrleistungen der Personenkraftwagen in Deutschland aus dem Bericht Verkehr in Zahlen 2022/2023 [225] des

Bundesministerium für Digitales und Verkehr für das Referenzjahr 2021 herangezogen. Neben dem Referenzjahr 2021 wird ein Trendszenario der Shell-Studie [226] für Prognosen der zukünftigen Emissionen für die Jahre 2030 und 2050 zugrunde gelegt. Dieses Trendszenario geht von einem Maximum der Fahrleistungen im Jahr 2030 aus, welche im Jahr 2050 relativ wieder abnehmen [226]. Die Daten der Fahrleistungen wurden neben dem Bericht Verkehr in Zahlen 2022/2023, um die Datensätze aus dem Klimaschutzbeitrag des Verkehrs bis 2050 des Umweltbundesamtes ergänzt [223]. Abbildung 5-10 zeigt in Form von Balkendiagrammen die beschriebenen Fahrleistungsanteile der jeweiligen Antriebsart in % und als Liniendiagramm die Fahrleistungen in Mrd. Pkw-km jeweils für die Jahre 2021, 2030 und 2050.

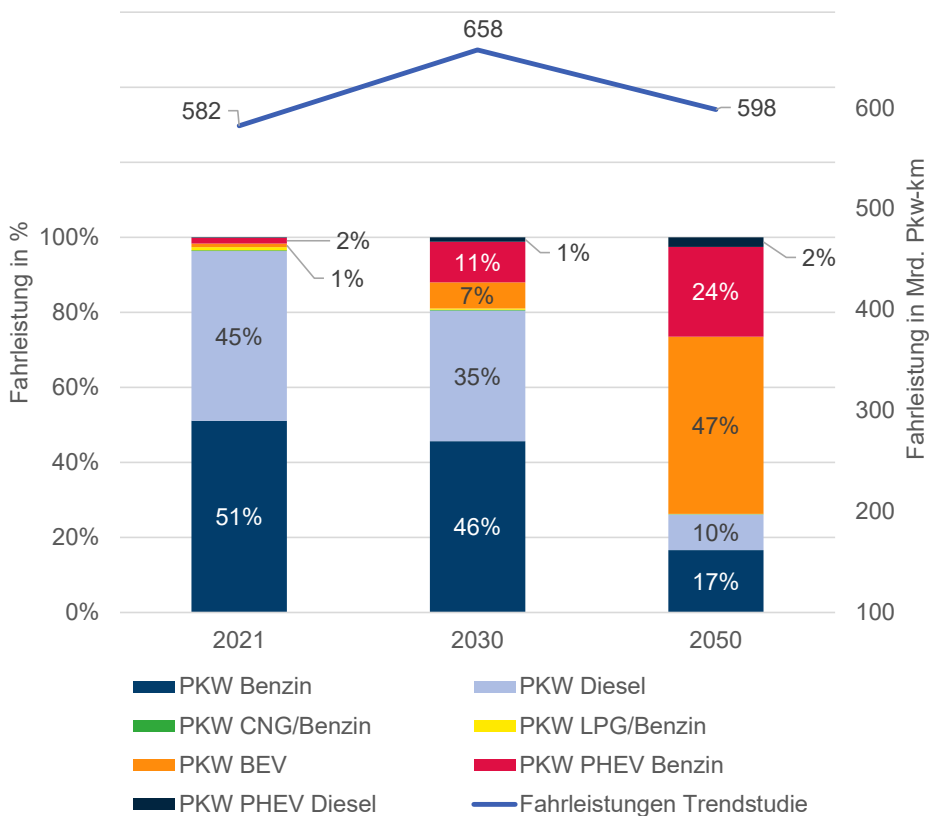


Abbildung 5-10: Verteilung der Fahrleistungen nach Antriebsart in % und die prognostizierten Fahrleistungen in Mrd. Pkw-km jeweils für die Jahre 2021, 2030 und 2050 nach [180,223,225–227]

Anhand der von HBEFA prognostizierten Fahrleistungsanteile der Abbildung 5-10 soll im zeitlichen Verlauf von 2021 bis 2050 der Anteil von Benzin-Pkw von 51% auf 17% absinken und

der Anteil der Diesel-Pkw von 45% auf 10% zurückgehen. Hingegen wird eine Zunahme batterieelektrischer Fahrzeuge (BEV) auf 47%, die der Plug-In Hybrid Fahrzeuge mit einem Ottomotor (PHEV Benzin) auf 24% und die der Plug-In Hybrid Fahrzeuge mit einem Dieselmotor (PHEV Diesel) auf 3% vorhergesagt.

In einem ersten Schritt wurde die Flottenzusammensetzung des Pkw-Bereichs aus HBEFA in den weiteren Berechnungen zugrundgelegt (vgl. Abbildung 5-10). In einem zweiten Schritt wurde mit den Emissionsfaktoren der HBEFA-Datenbank [180] und mit der Verkehrsleistung aus dem Jahr 2021 [225] die prozentuale Verteilung der Gesamtemissionen einzelner Pkw-Emissionsklassen berechnet. Dabei wurde angenommen, dass die HBEFA-Datenbank die Emissionen für Fahrzeuge mit der Abgasnorm Euro-5 Emissionen gemäß dem NEFZ-Zyklus und Fahrzeuge der Abgasnorm Euro-6 Emissionen gemäß dem WLTP-Zyklus aufführen. Aus den unter RDE-Bedingungen durchgeführten Versuchsfahrten und den so ermittelten Emissionsdaten wurden Emissionsbasisfunktionen (vgl. Kapitel 3.4.1) erzeugt. In der auf diese Weise gemäß ihrer v- und v*b-Clusterung gemittelten Emissionsfelder wurde der NEFZ-Zyklus für Fahrzeuge der Abgasnorm Euro-5 und der WLTP-Zyklus für Fahrzeuge der Abgasnorm Euro-6 eingelesen und anschließend für alle untersuchten Kraftstoffe die streckenbezogenen Emissionen in g/km berechnet (vgl. Gleichung Gl. 4-1). Weiterhin wurden mit Hilfe der HBEFA-Datenbank die einzelnen Emissionsklassenanteile kalkuliert. Anschließend erfolgte der Austausch der Emissionsfaktoren der jeweiligen Emissionsklassen aus HBEFA durch die ermittelten Emissionsfaktoren aus den durchgeführten on-board Untersuchungen.

Die Vorgehensweise zur Berechnung der NO_x-Emissionsmengen der Diesel-Personenkraftwagen beruht auf folgenden Voraussetzungen und Randbedingungen (vgl. Abbildung 5-11):

- Bei Einsatz des konventionellen Dieselmotorkraftstoffes repräsentieren die NO_x-Emissionen des verwendeten Euro-5 Versuchsfahrzeuges (VW T5 2.0 TDI) unter RDE-Bedingungen bei Zugrundelegung der NEFZ-Fahrkurve den Durchschnittsemissionswert aller Pkw Euro-5 Dieselfahrzeuge.
- Das unter RDE-Bedingungen für die verschiedenen alternativen Kraftstoffe beobachtete NO_x-Emissionen des Euro-5 Versuchsfahrzeuges werden als repräsentativ für die gesamte Euro-5 Fahrzeugflotte angenommen.
- Zur Vereinfachung werden ausschließlich NO_x-Emissionen unter warmen Betriebsbedingungen verwendet.

- Die verbleibenden Emissionsklassen bleiben unverändert und basieren auf den Emissionswerten der HBEFA-Datenbank [180] unter warmen Betriebsbedingungen und der durchschnittlichen Temperaturverteilung für Deutschland.
- Für die Gesamtverkehrsleistung wurden die Zahlen aus dem Jahr 2021 [225] herangezogen.
- Für die anteilmäßige Flottenzusammensetzung wurden die Zahlen für Dieselfahrzeuge aus dem HBEFA Version 4.2.2 [180] herangezogen.

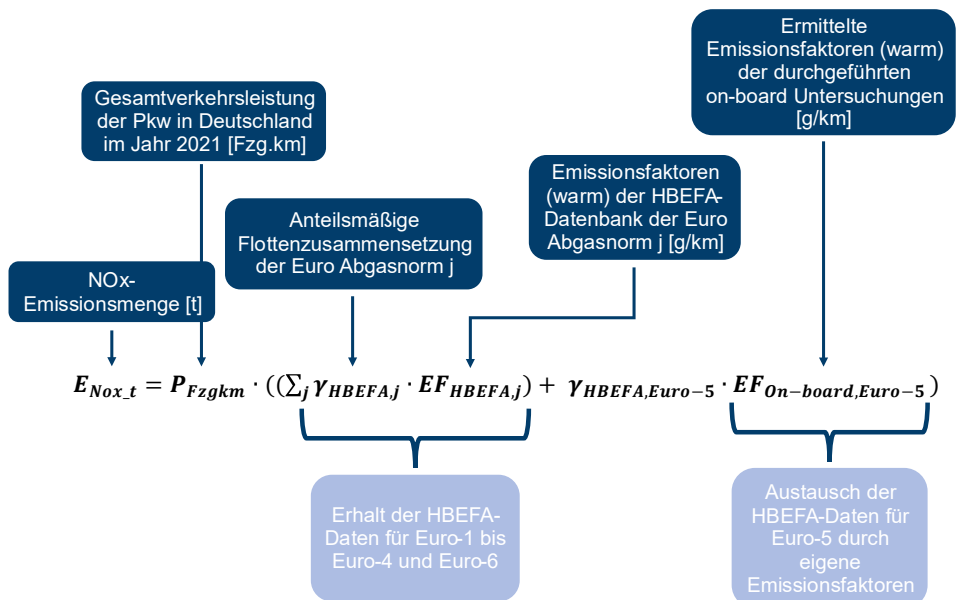


Abbildung 5-11: Vorgehensweise zur Berechnung der NO_x-Emissionsmengen unter Berücksichtigung der Literaturquellen für die Gesamtverkehrsleistung[225] sowie die anteilmäßige Flottenzusammensetzung und die Emissionsfaktoren der HBEFA-Datenbank [180]

Analog zu der Vorgehensweise zur Berechnung der NO_x-Emissionsmengen für Dieselfahrzeuge in der Abbildung 5-11 wurden entsprechende Kalkulationen für Benzin-Personenkraftwagen durchgeführt. Bei der Kalkulation für Benzin-Pkw werden die HBEFA-Daten für die Abgasnormen Euro-1 bis Euro-5 beibehalten und lediglich die Emissionsfaktoren der Benzin-Pkw Euro-6 durch eigene Emissionsfaktoren ausgetauscht. Zudem wird angenommen, dass bei Einsatz des konventionellen Benzin-Kraftstoffes die NO_x-Emissionen des verwendeten Euro-6 Versuchsfahrzeugs (Opel Astra K 1.2) unter RDE-Bedingungen bei Zugrundelegung der WLTP-Fahrkurve den Durchschnittsemissionswert aller Pkw Euro-6 Benzinfahrzeuge repräsentieren.

NO_x-Emissionen der gesamten Pkw-Flotte für die Jahre 2021, 2030 und 2050

Anknüpfend an das höchsten NO_x-Reduktionspotential bei Einsatz alternativer Drop-In Kraftstoffe (vgl. Kapitel 4.1.1) wurde jeweils ein Szenario für die gesamte Pkw-Flotte für die Jahre 2021, 2030 und 2050 berechnet. Diese Fallstudien beruhen auf dem Austausch von konventionellem Diesel B7 und dem Austausch von konventionellem Super E5 durch jene alternativen Kraftstoffe mit dem größten NO_x-Emissionsreduktionspotential der diesel- und benzinartigen Kraftstoffe. Im Nachfolgenden wird dieses Szenario als *Alternativ-Szenario* bezeichnet. Bei den benzinartigen Kraftstoffen besitzt das Alkylatbenzin 4T und bei den dieselartigen Kraftstoffen weist Biodiesel FAME UCOME die größte NO_x-Reduzierung auf. Somit wird bei Euro-6 Benzinfahrzeugen fossiles Benzin zu 100% durch Alkylatbenzin 4T und bei Euro-5 Dieselfahrzeugen wird fossiler Diesel zu 100% durch Biodiesel FAME UCOME ersetzt. Hingegen wird das Szenario bei Einsatz von konventionellen Kraftstoffen als *Konventionell-Szenario* beschrieben. Weiterhin werden für die LPG-Fahrzeuge die experimentell ermittelten Daten genutzt. Basierend auf der jeweiligen Verkehrsleistung der Pkw Flotte aus Abbildung 5-10 verursachen im Jahr 2021 benzin-betriebene Pkws 51%, LPG-betriebene 1% und diesel-betriebene 45% der Verkehrsleistung der Pkw-Flotte in Deutschland [180,223,225–227]. Personenkraftwagen mit CNG, und Plug-In Hybridantrieben verursachen die übrigen 3% der gesamten Pkw-Verkehrsleistung.

Abbildung 5-12 zeigt die aus der Verkehrsleistung berechneten absoluten NO_x-Emissionsmengen der gesamten Pkw-Flotte sowie die NO_x-Emissionsanteile der jeweiligen Antriebsart für das *Konventionell-Szenario* und das *Alternativ-Szenario* in den Jahren 2021, 2030 und 2050. Der erste linke Balken zeigt für das *Konventionell-Szenario* eine NO_x-Emissionsmenge von 164 kt für Dieselfahrzeuge und 25 kt für Benzin-Pkw im Bezugsjahr 2021. Der zweite Balken illustriert das Ergebnis der Fallstudie für das *Alternativ-Szenario* im Jahr 2021. Analog zur Fallstudie mit dem Bezugsjahr 2021 beruhen die beiden *Alternativ-Szenarien* in den Jahren 2030 und 2050 auf Einsatz jener Kraftstoffe mit dem jeweils größten NO_x-Emissionsreduktionspotential der diesel- und benzinartigen Kraftstoffe:

- In allen Fällen zeigen die Resultate des *Konventionell-Szenarios* und des *Alternativ-Szenarios* den dominierenden NO_x-Emissionsanteil der Dieselfahrzeuge.
- Im Bezugsjahr 2021 wird im *Alternativ-Szenario* eine NO_x-Emissionsreduktion für Diesel- und Benzin-Pkw von 37 kt gegenüber dem *Konventionell-Szenario* berechnet. Dies entspricht einer relativen NO_x-Reduktion von 20%. Im Jahr 2030 wird jeweils im

Alternativ-Szenario eine NO_x-Reduktion von 14% und im Jahr 2050 werden 8% gegenüber dem *Konventionell-Szenario* erzielt.

- In allen Fällen hat die absolute NO_x-Emissionsreduktion lediglich eine geringfügige Auswirkung auf die Emissionsverteilung im *Alternativ-Szenario* und im *Konventionell-Szenario*, da sowohl die NO_x-Emissionen der Benzin- als auch die der Diesel-Pkw reduziert werden und die absoluten NO_x-Emissionen der Diesel-Pkw um eine Größenordnung höher liegen.
- In den Jahren 2021 und 2030 zeigen sowohl die Resultate des *Alternativ-Szenarios* als auch die des *Konventionell-Szenarios* für Pkws mit LPG-, CNG-, Elektro- und Plug-In Hybridantrieben eine NO_x-Emissionsmenge von unter 3 kt. Hingegen steigen im Jahr 2050 die NO_x-Emissionen von Pkw mit Diesel- und Benzin Plug-In Hybridantrieben im *Konventionell-Szenario* und im *Alternativ-Szenario* auf 4 kt an.

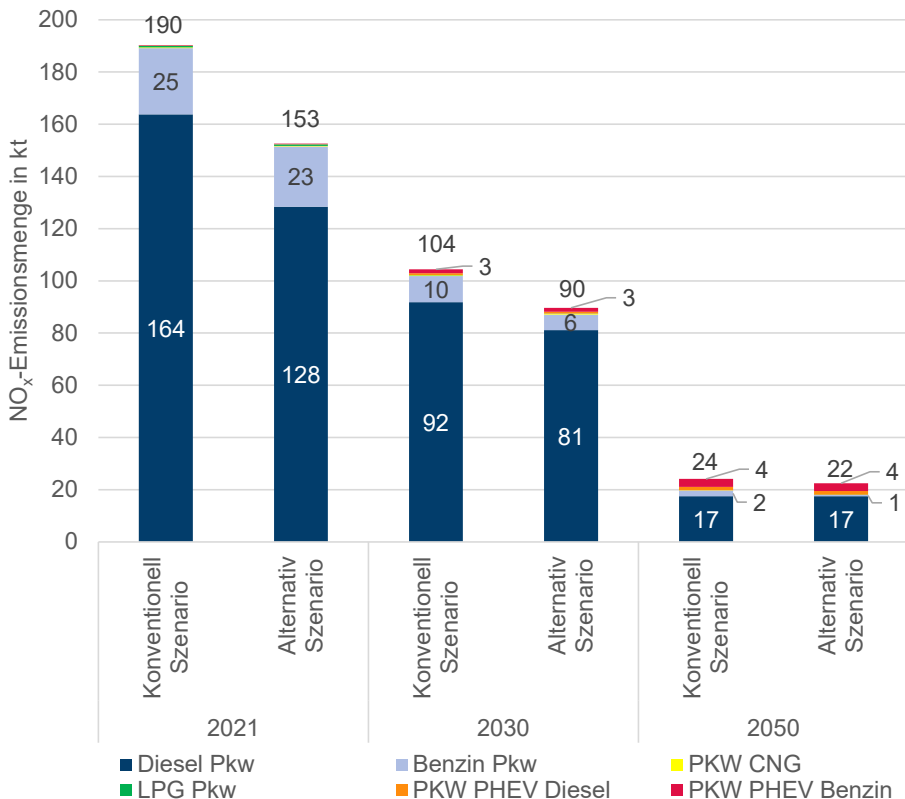


Abbildung 5-12: NO_x-Emissionsmengen in kt und die NO_x-Emissionsanteile bei Austausch der fossilen Kraftstoffe durch das Alkylatbenzin 4T bei Euro-6 Benzinfahrzeugen und durch das Biodiesel FAME UCOME bei Euro-5 Dieselfahrzeugen in der gesamten Pkw-Flotte für das Bezugsjahr 2021 sowie für die zukünftigen Trendszenarien im Jahr 2030 und 2050

Neben dem Ergebnis zur unterschiedlichen NO_x -Emissionsverteilung bei Einsatz von konventionellen und alternativen Diesel- und Benzin kraftstoffen zeigt Abbildung 5-13 eine stetige Abnahme der totalen NO_x -Emissionen um nahezu einer Größenordnung von 190 kt im Jahr 2021 auf 24 kt im Jahr 2050. Darüber hinaus führt der vollständige Austausch konventioneller durch alternative Kraftstoffe zu prognostizierten NO_x -Emissionen von 22 kt im Jahr 2050, welche immerhin um 9% unterhalb des entsprechenden NO_x -Wertes bei Einsatz von fossilen Kraftstoffen liegt.

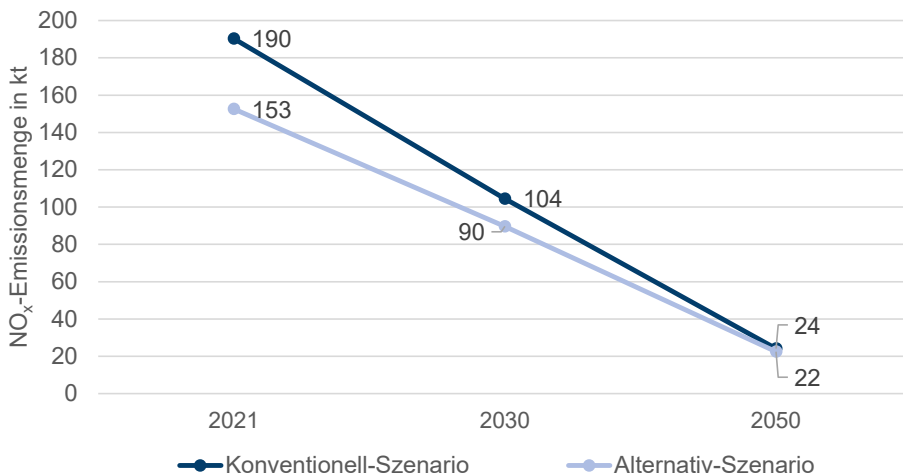


Abbildung 5-13: Zeitlicher Verlauf der NO_x -Emissionsmengen in kt der gesamten Pkw-Flottenzusammensetzung für das Konventionell-Szenario und das Alternativ-Szenario für die Jahre 2021, 2030 und 2050

Das Fortsetzen des *Konventionell-Szenario* führt mit stetiger Erhöhung des Fahrleistungsanteils von Pkw mit Elektro- und Plug-In Hybridantrieben zu einer Reduktion der totalen NO_x -Emissionen auf 104 kt im Jahr 2030 und 24 kt im Jahr 2050. Darüber hinaus ist die erzielbare NO_x -Reduktion bei Einsatz von den ausgewählten alternativen diesel- und benzinartigen Kraftstoffen im *Alternativ-Szenario* im Jahr 2021, 2030 und 2050 mit je 20%, 14% und 8% gegenüber der NO_x -Emissionsmenge im *Konventionell-Szenario* durchaus bedeutsam. Diese ermittelten relativen NO_x -Reduktionspotentiale im Jahr 2021, 2030 und 2050 entsprechen in etwa einem vom UBA angegebenen relativen Rückgang der Stickstoffdioxid-Jahresmittelwerte zwischen dem Jahr 2016 und 2018 im verkehrsnahen Bereich [228]. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die flächendeckende Installation von SCR-Katalysatoren vernachlässigt werden sollte. In der Literatur wird darauf hingewiesen [229], dass die flächendeckende Installation von SCR-Katalysatoren für die nachhaltige NO_x -Reduktion bei Diesel-Fahrzeugen sowie die

Installation einer vor dem SCR-Katalysator platzierten Heizung zur schnellen Aufheizung auf die erforderliche Betriebstemperatur gegenwärtig und in Zukunft die Basis für weitere Emissionsreduzierungen in der Personenkraftwagenflotte für Diesel- und Benzinfahrzeuge darstellt [229]. Dabei besitzt die Installation von SCR-Katalysatoren einen stärkeren NO_x-Reduktionseffekt als der Einsatz einer Katalysator-Heizung.

In der hier durchgeführten Analyse nimmt der Einfluss der NO_x-Emissionen von Diesel-Pkw mit der Abgasnorm Euro-5 auf den Emissionsausstoß der gesamten Pkw-Flotte stetig bis Ende des Untersuchungszeitraums im Jahr 2050 ab. Ausgehend von einem durchschnittlichen Fahrzeugalter von 8.8 Jahren [226], ist abzusehen, dass bis zum Jahr 2050 Pkw mit den Abgasnormen Euro-1 bis Euro-5 durch Fahrzeuge mit der Abgasnorm Euro-6 und neuer ausgetauscht sein werden. Im Jahr 2030 beträgt die Verkehrsleistung von Euro-5 Diesel Pkw lediglich 3% der gesamten Pkw-Flotte und im Jahr 2050 wird von HBEFA ein Verkehrsleistungsanteil der Diesel-Pkw mit der Abgasnorm Euro-5 von 0% prognostiziert [180]. Folglich sind Studien zur Auswirkung von alternativen Kraftstoffen bei Fahrzeugen mit Euro-6 und nachfolgenden Fahrzeuggenerationen nötig.

Darüber hinaus ist zu erwarten, dass weitere NO_x-Emissionsminderungen im Pkw-Verkehrsbereich durch die Verlagerung von reinen Verbrenner-Antrieben zu Plug-In-Hybridantrieben erzielt werden. Verkehrs-Studien des UBA und des Bundesministerium für Digitales und Verkehr prognostizieren, dass im Jahr 2050 die Pkw-Fahrleistungen zu 27% von Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor und zu 26% von Pkw mit Hybridantrieb aufgebracht werden. Pkw mit einem Plug-In Hybridantrieb werden nach Angaben der HBEFA-Datenbank mit 83% durch den Verbrennungsmotor genutzt [180,223,225–227]. Es ist zu erwähnen, dass seit Anfang 2023 die staatliche Förderungen für Plug-In-Hybrid-Fahrzeuge beendet ist, so dass nun die zukünftige Rolle der Pkw mit Hybridantrieben ungewiss ist [230]. Sowohl Pkws mit Verbrennungsmotor als auch die Plug-In Hybridfahrzeuge bieten in der Zukunft mit nahezu 50% der Verkehrsleistung im Jahr 2050 [180,223,225–227] das Potential für den Einsatz von alternativen Kraftstoffen mit dem Ziel zur Reduzierung der NO_x-Emissionen. Ob dieses Potential genutzt wird, hängt stark von den zukünftigen staatlichen Förderungen für Elektro- und Hybrid-Fahrzeuge ab und der Bedeutung, die einer CO₂-Reduktion im Verkehrsbereich zugemessen wird [231]¹¹.

¹¹ In dieser Arbeit wird weder ökonomische Betrachtung vorgenommen noch wird die Verfügbarkeit alternativer sowie synthetischer Kraftstoffe analysiert.

5.3 Direkte Auswirkungen der VOC-Emissionen auf die Konzentrationen in der Innenstadt

Unterschiede in der VOC-Reaktivitätszusammensetzung des Abgas-Mixes haben Auswirkung auf die menschliche Gesundheit [232]. Für die differenzierten Kohlenwasserstoffe insbesondere aus der Gruppe der Aromaten existiert lediglich für Benzol ein gesetzlicher Jahresgrenzwert von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.03 ppm) [233]. Zudem werden Aromaten wie beispielsweise Benzol oder Alkene wie 1,3-Butadien als krebserzeugende Substanzen eingestuft. Neben den EU-Jahresgrenzwerten existieren Arbeitsplatzgrenzwerte für Arbeitsbereiche, die hohen Schadstoff-Konzentrationen ausgesetzt sind wie beispielsweise Parkhäuser mit ungenügender Lüftungsrate und Motorenprüfstände mit fehlender Absaugeinrichtung. So genannte Arbeitsplatzgrenzwerte dienen dem Schutz der menschlichen Gesundheit und geben die maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) eines Stoffes in der Atemluft an [234]. Für Benzol, Toluol und Xylol existieren keine maximalen Arbeitsplatz-Grenzwerte in der EU, weil hierfür keine Konzentrationswerte als unbedenklich definiert sind [235]. Im Gegensatz zur EU existieren in der Schweiz gesetzliche MAK-Werte für Benzol mit 0.5 ppm für Toluol 50 ppm, für Xylol 100 ppm, für 1,3-Butadien 5 ppm und für Isopren 3 ppm [236].

Die während der RDE-Messkampagne ermittelten VOC-Konzentrationen gefährden nicht die menschliche Gesundheit. Jedoch wurden die unverdünnten Abgasproben unmittelbar in der Nähe des Auspuffrohres vermessen und folglich war dieser Bereich hohen Arbeitsplatz-Konzentration ausgesetzt. Tabelle 5-1 zeigt die gesetzlichen MAK-Werte der Schweiz und die ermittelten Abgas-Konzentrationen der in Abbildung 4-22 gezeigten benzinartigen Kraftstoffe. Die MAK-Grenzwerte für Toluol, Xylol, 1,3-Butadien und Isopren werden bei Einsatz von den ausgewählten Kraftstoffen eingehalten. Hingegen wird der MAK-Wert von 0.5 ppm für Benzol bei Einsatz von allen drei benzinartigen Kraftstoffen im Kaltstart überschritten. Zusätzlich liegen die Abgas-Konzentrationen des Ultimate 102 während der Autobahnfahrt oberhalb des Benzol-Grenzwertes. Die Konzentrationen der Tabelle 5-1 können mit der Annahme eines Verdünnungsfaktors von 1/1000 als Richtwerte für höchstmögliche Innenstadt-Konzentrationen genutzt werden. Selbst bei Annahme eines Verdünnungsfaktors von 1/1000 wird der EU-Jahresgrenzwert für Benzol nicht überschritten.

Tabelle 5-1: MAK-Werte[236] der Schweiz und die ermittelten Abgas-Konzentrationen bei Einsatz von Super E5, Ultimate 102 und Alkylatbenzin 4T im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen in ppm

	Benzol in ppm	Toloul in ppm	Xylol in ppm	1,3- Butadien in ppm	Isopren in ppm	CO ₂ in Vol.-%
MAK-Wert [236]	0.50	50.00	100.00	5.00	3.00	-
Super E5 Kaltstart	6.99±5.7	34.04±29.4	13.98±11.6	1.23±0.9	0.20±0.2	13.5±0.8
Super E5 warm Stadtfahrt	0.01±0.0	0.07±0.1	0.03±0.0	0.01±0.0	0.01±0.0	14.9±0.3
Super E5 warm Autobahn	0.01±0.0	0.04±0.0	0.02±0.0	0.01±0.0	0.01±0.0	15.0±0.1
Ultimate 102 Kaltstart	6.73±2.3	28.74±8.8	0.39±0.1	0.27±0.2	0.06±0.0	10.0±1.0
Ultimate 102 warm Stadtfahrt	0.01±0.0	0.01±0.0	0.01±0.0	0.01±0.0	0.01±0.0	12.8±0.4
Ultimate 102 warm Autobahn	0.67±0.4	1.04±0.5	0.02±0.0	0.01±0.0	0.01±0.0	14.8±0.1
Alkylatbenzin 4T Kaltstart	1.99±1.2	10.85±3.3	0.07±0.0	0.94±0.2	0.29±0.0	10.0±0.4
Alkylatbenzin 4T warm Stadtfahrt	0.01±0.0	0.02±0.0	0.01±0.0	0.01±0.0	0.01±0.0	12.4±0.5
Alkylatbenzin 4T warm Autobahn	0.20±0.2	1.91±2.5	0.01±0.0	0.06±0.1	0.04±0.0	11.7±1.6

Für die Benzol-Abgas-Konzentrationen bei Einsatz benzinartiger Kraftstoffe (vgl. Tabelle 5-1) wurden Benzol/CO₂-Verhältnisse berechnet und den Verhältnissen aus den Untersuchungen von Graham et al. [237] sowie von Puricelli et al. [238] in Abbildung 5-14 gegenübergestellt. Die Resultate von Graham et al. [237] wurden unter FTP-Fahrbedingungen und die von Puricelli et al. [238] wurden unter WLTP-Fahrbedingungen ermittelt. Es ist erkennbar, dass die Benzol/CO₂-Verhältnisse der RDE-Messkampagne im warmen Betriebszustand unterhalb und im Kaltstart oberhalb der Benzol/CO₂-Werte von Graham et al. und Puricelli et al. befinden. Ein Grund dafür ist, dass die Resultate dieser beiden Vergleichsmessungen Emissionsanteile sowohl unter warmen Betriebsbedingungen als auch unter Kaltstart-Bedingungen enthalten.

Das größte Benzol/CO₂-Verhältnis der RDE-Messkampagne wurde beim Einsatz von Ultimate 102 im Kaltstart berechnet. Unter der Annahme, dass die gesamte Kfz-Flotte mit Ultimate 102

betankt wird und ein einheitliches Benzol/CO₂-Verhältnis von 0.068 ppb/ppm besitzt, kann eine Schätzung für die Benzol-Konzentration in der Innenstadt durchgeführt werden. Hierbei wird eine CO₂-Hintergrundkonzentration von 405 ppm [11] im Jahr 2017 angenommen und eine mittlere CO₂-Innenstadt-Konzentration von 440 ppm berechnet. Diese wurde aus den Resultaten der CO₂-Messungen in den Gebieten der Hauptstraße, des Wohngebietes und der Nebenstraße in Stuttgart gebildet [188]. Mit der Annahme, dass der CO₂-Konzentrations-Anstieg vom Umland (405 ppm) in die Innenstadt (440 ppm) einzig durch die Kfz-Flotte verursacht wird, ergibt sich eine Steigerung der CO₂-Konzentration um 35.0 ppm. Wird diese mit dem Benzol/CO₂-Verhältnis des Ultimate 102 im Kaltstart multipliziert ergibt sich eine Benzol-Innenstadt-Konzentration von 2.4 ppb, welche unterhalb des gesetzlichen Jahresgrenzwertes von 5 µg/m³ (30.0 ppb) liegt.

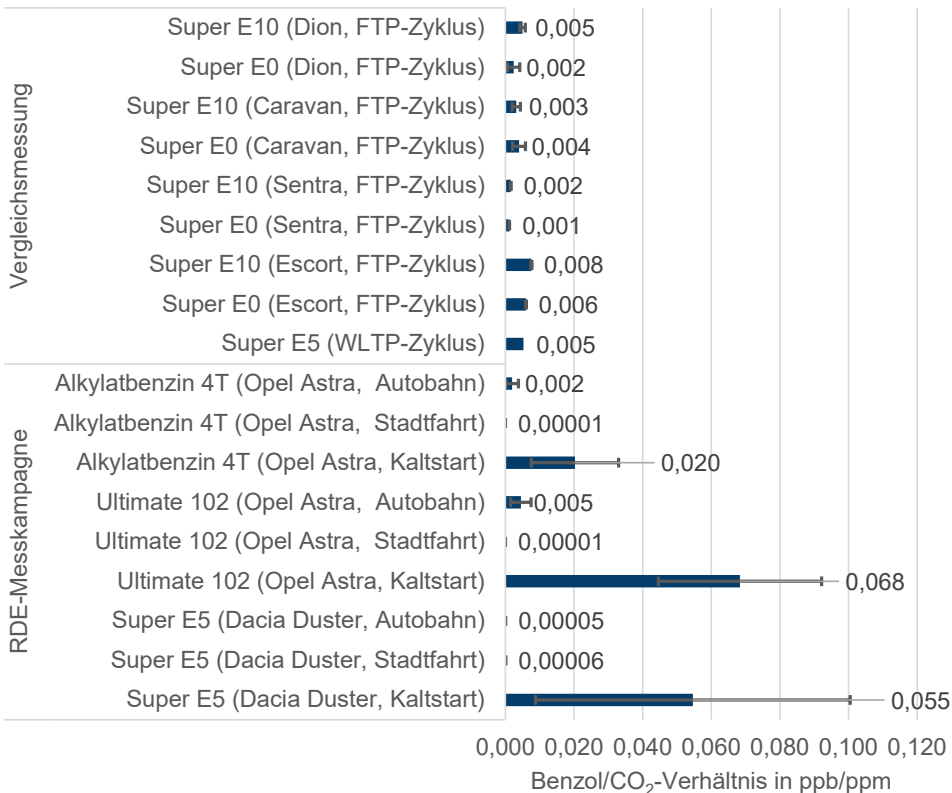


Abbildung 5-14: Benzol/CO₂-Verhältnisse der RDE-Messkampagne und der Untersuchungen nach Graham et al. [237] sowie nach Puricelli et al. [238] von Euro-6 Fahrzeugen in ppb/ppm

Wie bereits im Kapitel 2.3 beschrieben werden im Rahmen dieser Arbeit die direkten verbrennungsbedingten Emissionen in der Gasphase am Auspuff im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen untersucht. Neben den direkten verbrennungsbedingten Abgasemissionen gelangen flüchtige Kohlenwasserstoffe in die Atmosphäre auf Grund von Verdampfungsverlusten vornehmlich benzinartiger Kraftstoffe bedingt durch deren im Mittel niedrigere Siedepunkte der VOCs. Diese Verdampfungsemissionen infolge von Tankatmung werden im HBEFA 4.2 mit 0.01 mg/s für Benzin-Pkw angegeben. Für Diesel-Pkw werden Verdampfungsemissionen vernachlässigt und folglich mit 0.0 mg/s determiniert [180]. Die in dieser Arbeit ermittelten HC-Emissionen für benzinartige Kraftstoffe liegen mit 0.37 mg/s unter warmen Betriebsbedingungen unter RDE-Bedingungen somit deutlich über den Verdampfungsemissionen und werden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt.

Es ist bekannt, dass verbrennungsbedingte Stickoxid-Emissionen des Straßenverkehrs zu Schädigungen beim Betrieb von Brennstoffzellen führen [239]. Zusätzlich können die gezeigten starken HC-Spitzenkonzentrationen während des Ausheizvorgangs (vgl. Kapitel 4.1.3) zu Schäden an den im Verkehr eingesetzten Brennstoffzellen führen [240]. Brennstoffzellen reagieren sensibel auf Schadstoffe und sollten durch geeignete Schutzfilter geschützt werden [241]. Klemp et al. [188] und Talke et al. [239] konnten im Rahmen der Projekts ALASKA (Auswertung von Luftschadstoffszenarien zur Auslegung von Schadgasfiltern und Kathodenregenerationszyklen für Automotiv-Brennstoffzellen) zeigen, dass die Anbringung geeigneter Luftfilter an der Kathodenseite der Brennstoffzelle zur Schutzwirkung gegen die Dauerbelastung und das Durchbruchverhalten der Emissionsspitzenbelastungen anorganischer Abgase beitragen kann [242].

5.4 Luftchemische Bewertung

Zunächst werden die Modellergebnisse der intrinsischen Ozonbildung und der VOC/NO_x-abhängigen Ozonbildung der Abgas-Mixe beim Einsatz von diesel- und benzinartigen Kraftstoffen erläutert. Anschließend erfolgt ein Vergleich der ermittelten P(O₃)-Werte mit denen des Emissions-Mixes der aktuellen Kfz-Flotte im Heschlacher Tunnel. Die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Ozonbildung werden beschrieben. Schließlich werden vor diesem Hintergrund vergleichende Studien zur zukünftigen Ozonbildung im Verkehrssektor erstellt.

5.4.1 Intrinsische Ozonbildung

Die *intrinsische* $P(O_3)$ basiert auf der reaktivitätsgewichteten Betrachtung der Ozon-Vorläuferkonzentrationen, bei der stets ein VOC/ NO_x -Startverhältnis von $10.1\text{ s}^{-1}/17.6\text{ s}^{-1}$ angenommen wird. Bei der reaktivitätsgewichteten Betrachtung (vgl. Kapitel 3.4.2) wird angestrebt, die Fähigkeit zur Ozonbildung unterschiedlicher VOC-Mixe mit Hilfe eines einzigen Parameters zu beschreiben. Dennoch werden selbst bei der reaktivitätsgewichteten Beschreibung der lokalen Ozonbildung unterschiedlicher VOCs und oxigenierter Substanzen zum Teil erhebliche Unterschiede beobachtet (vgl. Tabelle A 5). Da die Betrachtung der kumulativen O_3 -Bildung über einen Tagesgang nicht nur den ersten Abbauschritt berücksichtigt, sondern auch die Rolle der Abbauprodukte immer wichtiger werden, sind hier ebenfalls erhebliche Unterschiede in der kumulierten Ozonbildung zu sehen (vgl. Abbildung 4-24).

Im Anhang A 4 wird eine Analyseverfahren erläutert, die für die zu untersuchenden Substanzen mittels vergleichender Isoplethenplot-Analysen für den gesamten $P(O_3)(R_{VOC}, R_{NO_2})$ -Raum die Unterschiede in der lokalen Ozonbildung erkennbar macht. Dabei werden die resultierenden Abweichungen in der Anzahl der gebildeten Ozonmoleküle (Ozonbildungsfaktor, OBF) im ersten Abbauschritt gewertet (vgl. Tabelle A 5). So führen beispielsweise Tochterprodukte von Ethen (Formaldehyd) tendenziell zu größeren lokalen $P(O_3)$ -Werten, da HCHO einen besonders hohen OBF besitzt (vgl. Tabelle A 5). Die durchgeführten Modellrechnungen sind bei sommerlichen Strahlungsbedingungen für den zentral-europäischen Raum gültig und sollten für andere Schwellenländern angepasst werden.

Aus den gefundenen Zusammenhängen der lokalen Ozonbildung (vgl. Tabelle A 5) werden Erklärungsansätze für die Unterschiede in der kumulierten Ozonbildung aus der Emissions-Zusammensetzung der Abgas-Mixe über einen Tagesgang geliefert. Bei dem hier verwendeten Referenz-Szenario eines Modell-Tagesganges wird auch der Einfluss zusätzlicher biogener VOC-Emissionen auf die kumulierte Ozonbildung verschiedener Emissions-Mixe beschrieben (vgl. Kapitel 5.4.3). Bei den benzinartigen Kraftstoffen wird der niedrigste $P(O_3)$ -Wert von 8.0 ppb/h beim Einsatz von Alkylatbenzin 4T und der größte $P(O_3)$ -Wert von 9.6 ppb/h beim Ultimate 102 unter warmen Betriebsbedingungen erreicht. Ein Vergleich der VOC-Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe (vgl. Abbildung 4-22) weist für das Ultimate 102 und für das Alkylatbenzin 4T einen nahezu gleichgroßen Alken-Anteil auf. Hingegen ist der Aromaten-Anteil bei Einsatz des Alkylatbenzin 4T lediglich halb so groß wie der des Ultimate 102. Folgende Aussagen lassen sich zur intrinsischen Ozonbildung von benzinartigen Kraftstoffen ableiten:

- Die Alken-Anteile bei Einsatz des Ultimate 102 werden durch hohe Reaktivitäts-Anteile von Ethen und Propen dominiert.
- Hohe Ethen-Anteile fördern die Entstehung von Formaldehyd (HCHO) während der photochemischen Prozessierung, welches wiederum zu erhöhten $P(O_3)$ -Werten führt.
- Der Aromaten-Anteil bei Einsatz des Ultimate 102 wird durch im Wesentlichen durch Toluol-Anteile bestimmt.
- Offensichtlich tragen hohe Aromaten-Anteile mittels photochemischer Oxidation zur Steigerung der Ozonbildung bei.

Im Hinblick auf die *intrinsische* $P(O_3)$ dieselartiger Kraftstoffe ist eine stärkere Variation des Ozon-Bildungspotentials als bei den benzinartigen Kraftstoffen erkennbar (vgl. Abbildung 4-24). Beim Einsatz von R33 Blue Diesel wird mit 7.0 ppb/h im Kaltstart die niedrigste und beim CARE HVO Diesel mit 8.7 ppb/h unter warmen Betriebsbedingungen die höchste Ozonbildungsrate erzielt. Bei Einsatz dieser beiden Kraftstoffe zeigen die VOC-Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe in beiden Fällen einen dominierenden Alken-Anteil sowie einen geringen Aldehyd-Anteil. CARE HVO Diesel besitzt zwar einem um 20% größeren Alken-Anteil als R33 Blue Diesel, jedoch ist der Aldehyd-Anteil lediglich halb so groß ist wie der des R33 Blue Diesel (vgl. Abbildung A 15). Folgende Aussagen lassen sich zu der intrinsischen $P(O_3)$ dieselartiger Kraftstoffe ableiten:

- Die Alken-Anteile bei Einsatz des R33 Blue Diesel und des CARE HVO Diesel werden nahezu vollständig durch die hohen Ethen-Reaktivitäts-Anteile dominiert.
- Die Aldehyd-Anteile der beiden Kraftstoffe bestehen bis zu 80% aus den Reaktivitäts-Anteilen des Acetaldehyds.
- Zwar tragen hohe Acetaldehyd-Anteile mittels Formaldehyd-Produktion als Tochterprodukt des Acetaldehyds zu einer Steigerung der Ozonbildung bei, jedoch ist das Ozon-Bildungspotential von Ethen mit einem OBF von 1.0 höher als der OBF von 0.5 des Acetaldehyds. Somit führen hohe Ethen-Anteile bei gleichzeitig niedrigen Acetaldehyd-Werten zur hohen O_3 -Bildung.
- Überdies fördern hohe Ethen-Anteile die Entstehung von Formaldehyd (HCHO) während der photochemischen Prozessierung, welches wiederum zu erhöhten $P(O_3)$ -Werten führt. Für HCHO wurde mit einem OBF von 4 das höchste lokale Ozonproduktion aller untersuchten VOCs gefunden (vgl. Tabelle A 5).

5.4.2 VOC/NO_x-abhängige Ozonbildung

Hingegen wird bei der Darstellung der Resultate der *VOC/NO_x-abhängigen* $P(O_3)$ die variable Emissionszusammensetzung der Ozon-Vorläufersubstanzen wie VOC und NO_x für die verschiedenen Emissionssituationen (vgl. Kapitel 4.1.1) berücksichtigt. Die determinierende Größe ist dabei das VOC/NO_x-Verhältnis im Abgas. Benzinartige Kraftstoffe sind im Kaltstart durch hohe VOC-, CO- sowie NO_x-Reaktivitäten und zugleich hohe VOC/NO_x-Verhältnisse (vgl. Tabelle 4-5 und Abbildung 4-26) gekennzeichnet. Dagegen sind die dieselartigen Kraftstoffe im Kaltstart durch geringe VOC- sowie CO-Reaktivitäten und hohe NO_x-Reaktivitäten geprägt, was folglich zu kleineren VOC/NO_x-Verhältnissen führt.

Bei den Modellrechnungen zur *VOC/NO_x-abhängigen* $P(O_3)$ wurden die VOC-Reaktivitäten mit einen Skalierungsfaktor auf 17.6 s^{-1} normiert. Gemäß des beobachteten VOC/NO_x-Verhältnisses wurde der R_{VOC+CO} -Wert angepasst, so dass folgendes gilt:

$$N * \left(\frac{R_{VOC} + R_{CO}}{17.6 \text{ s}^{-1}} \right) = \left(\frac{R_{VOC} + R_{CO}}{R_{NO_2}} \right)_{\text{gemessen}} \quad \text{Gl. 5-2}$$

Zwischen den insgesamt 127 Einzelschritten der Modellrechnung zur kumulierten Ozonbildung wird eine kontinuierliche Verdünnung angenommen. Das Ende der Modellierung entspricht dem Ende des Transportwegs einer Luftmasse in der ländlichen Umgebung. In dieser biogen dominierten Umgebung werden CO-, NO- und NO₂-Konzentrationen von je 100 ppb, 0.3 ppb und 0.2 ppb erreicht. Folgendes kann im Hinblick auf die Resultate der *VOC/NO_x-abhängigen* $P(O_3)$ festgehalten werden (vgl. Tabelle 4-5 und Abbildung 5-15):

- Über den Transportweg einer Luftmasse führen die Prozessierung- und Verdünnung sowie die Zumischung biogener VOCs in ländlichen Gebieten zu einer zeitabhängigen Änderung des VOC/NO_x-Verhältnisses.
- Das unterschiedliche $P(O_3)$ -Verhalten ist zum einen auf das VOC/NO_x-Startverhältnis und zum anderen auf die Lage des VOC/NO_x-Startwertes im Isoplethenplot zurückzuführen.
- Bei kleinen VOC/NO_x-Startverhältnissen verweilen Luftmassen auf dem Transportweg länger in Bereichen mit niedriger Ozonbildung im Isoplethenplot. Hingegen beginnen hohe VOC/NO_x-Start-Verhältnisse unmittelbar in Bereichen mit hoher Ozonbildung im Isoplethenplot.

- Der Mittelwert der VOC/NO_x-abhängigen Ozonbildung steigt bei einem R²=0.94 mit zunehmenden VOC zu NO_x-Verhältnis. Ausnahmen bilden das LPG unter Autobahnfahrt-Fahrbedingungen und das Alkylatbenzin unter Stadtfahrt-Fahrbedingungen (vgl. Abbildung 5-15).

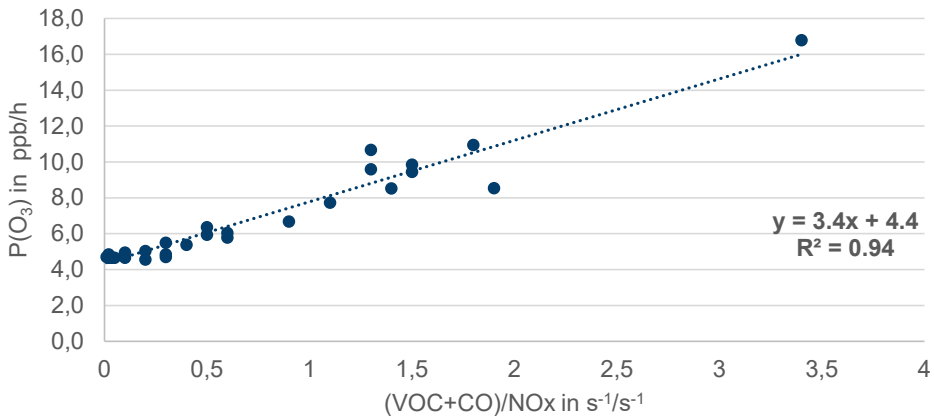


Abbildung 5-15: Mittelwert der VOC/NO_x-abhängigen Ozonbildung in ppb/h in Abhängigkeit von den beobachteten (VOC+CO)/NO_x-Verhältnissen

Eine Gegenüberstellung der Resultate der *intrinsic* Ozonbildung (vgl. Abbildung 4-24) mit denen der *VOC/NO_x-abhängigen Ozonbildung* (vgl. Abbildung 4-30) im Kaltstart zeigen mit einem R²=0.036 eine geringe Korrelation (vgl. Abbildung 5-16):

- Die *intrinsic* Ozonbildung kann nur etwa 4% der VOC/NO_x-abhängigen Varianz erklären.
- Die Ergebnisse der *intrinsic* P(O₃) liegen durchweg oberhalb der *VOC/NO_x-abhängigen P(O₃)-Werte*. Dies liegt daran, dass das für die *intrinsic* P(O₃) gewählte Verhältnis von R_{VOC}/R_{NO₂} mit 0.6 höher liegt als die entsprechenden Startwerte einer Mehrzahl der Abgas-Mixe.
- Die Ergebnisse der Modelluntersuchungen zur *intrinsic* P(O₃), bei der lediglich die Abgas-Mix-Zusammensetzung ins Kalkül gezogen wird, zeigen mit einem Mittelwert von 8.5 ppb/h und einer Standardabweichung von 0.3 einen geringfügigen Einfluss auf die Fähigkeit des Ozonbildungspotentials.
- Hingegen verdeutlichen Modelluntersuchungen zur *VOC/NO_x-abhängigen Ozonbildung* mit einem Mittelwert von 7.7 ppb/h und einer Standardabweichung von 2.2, dass das VOC zu NO_x-Verhältnis maßgeblich die Fähigkeit des Ozonbildungspotentials beeinflusst. Zusätzlich fällt bei der *VOC/NO_x-abhängigen Ozonbildung* der Einfluss

biogener VOC-Emissionen in ländlichen Gebieten über einen Tagesgang stärker ins Gewicht (vgl. Kapitel 5.4.3)¹².

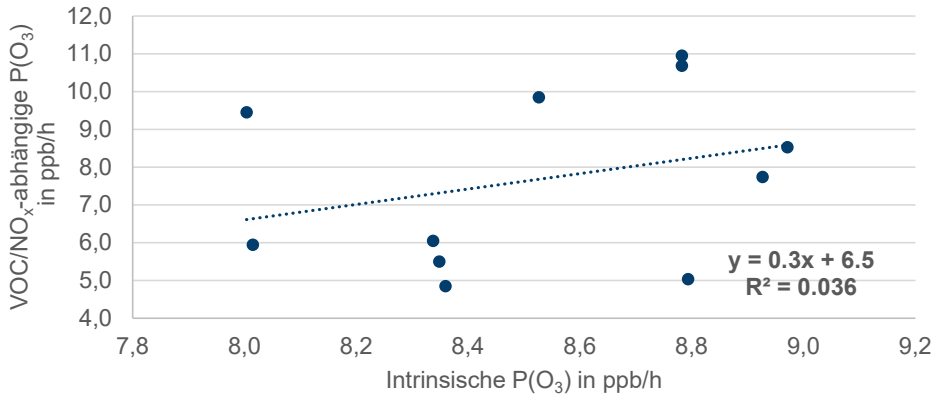


Abbildung 5-16: Gegenüberstellung der Resultate der intrinsischen Ozonbildung mit denen der VOC/NO_x-abhängigen Ozonbildung im Kaltstart

5.4.3 Einfluss verschiedener Parameter auf die Ozonbildung

Nach Kapitel 3.4.2 besteht der wesentliche Vorteil der beschriebenen Vorgehensweise zur Modellierung der kumulierten Ozonbildung darin, dass für die gemessenen Eingangsparameter wie NO_x und VOC-Mix mit einem expliziten null-dimensionalen Modell (MCM 3.3.1) eine Ursachenanalyse der kumulierten Ozonbildung über den Tag vorgenommen werden kann. Zum einen eignet sich diese Vorgehensweise zur Analyse der Auswirkungen in der Abgas-Mix-Zusammensetzung (vgl. Abbildung 4-25). Zum anderen eignet sich diese Vorgehensweise zur vergleichenden Bewertung der VOC/NO_x-abhängigen Ozonbildung (vgl. Abbildung 4-30), bei der neben der Zusammensetzung des VOC-Mixes das vom Verbrennungsvorgang und vom Kraftstoff abhängige Emissionsverhältnis von VOC und NO_x ins Kalkül gezogen wird. Die Methodik der kumulierten P(O₃) wird von den gewählten Eingangsparametern bestimmt. Die Rolle der wichtigsten Eingangsparameter soll in diesem Abschnitt im Einzelnen beleuchtet werden.

¹² Allerdings beeinflussen Unterschiede in der Abgas-Mix-Zusammensetzung bei der intrinsischen P(O₃) die Bildung von Tochterprodukten. So trägt beispielsweise Formaldehyd als Aldehyd-Tochterprodukt wesentlich zur Ozonbildung bei (vgl. Seite 178).

Einfluss reduzierter NO_x-Emissionen auf das Ozonbildungspotential

Die im Kapitel 4.2.2 gezeigten Ergebnisse der Modelluntersuchungen zur VOC/NO_x-abhängigen Ozonbildung zeigen Unterschiede hinsichtlich der kumulierten P(O₃)-Werte von etwa 30%. Abbildung 5-17 zeigt exemplarisch für den Abgas-Mix bei Einsatz des Diesel B7, des Super E5, des Alkylatbenzin 4T und des Biodiesel FAME UCOME die Modellresultate der Analyse der Prozessierung und Verdünnung beim Transport einer städtischen Luftmasse in biogen dominierte Hintergrundgebiete unter Verwendung verschiedener NO_x-Startwerte.

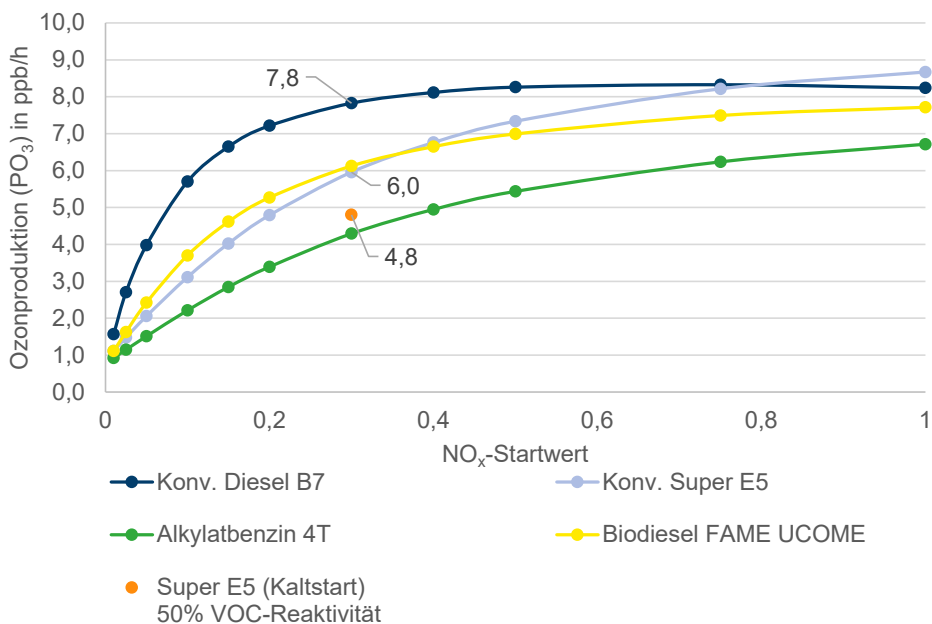


Abbildung 5-17: Modellierung der Prozessierung und Verdünnung einer städtischen Luftmasse mit dem Kaltstart-Mix des Diesel B7, des Biodiesel FAME UCOME, des Alkylatbenzin 4T und des Super E5 unter Vorgabe verschiedener NO_x-Startwerte sowie den Fall einer zusätzlichen VOC-Reduktion von 50% bei einer Modell-Startuhrzeit um 06.00 Uhr bei einer Start-Reaktivität von $R_{\text{NO}_2}=17.6 \text{ s}^{-1}$ und $R_{\text{VOC}}=10.1 \text{ s}^{-1}$

Die Variation der Start-NO_x-Werte simuliert die luftchemischen Auswirkungen der derzeit verstärkten Anstrengungen zur Reduktion der Stickoxid-Emissionen dieselbetriebener Kraftfahrzeuge mittels Urea-Zudosierung. Die Folgen dieses Prozesses werden modellmäßig an einem Diesel B7-Mix und an einem Benzin E5-Mix sowie den beiden alternativen Kraftstoffen Alkylatbenzin 4T und Biodiesel FAME UCOME untersucht:

- Bei einem gegenwärtigen NO_x -Startwert befindet sich der $\text{P}(\text{O}_3)$ -Wert bei Einsatz des Diesel B7 und der des Super E5 auf einem ähnlichen Niveau, da diese sich die Ozonbildung auf dem Prozessierungs- und Verdünnungsweg über den Tagesverlauf angleichen. Dies liegt daran, dass unter gleichen Startverhältnissen die Zusammensetzung des VOC-Mixes nur einen begrenzten Einfluß auf die Höhe der Ozonbildung besitzt (vgl. Abbildung 5-16).
- Für den Super E5 zeigt sich mit sinkenden NO_x -Startwerten ein kontinuierlicher Abfall der Ozonbildung. Hingegen wird bei dem Diesel B7 erst ab einer Halbierung der NO_x -Startwerte eine Reduktion der Ozonproduktion erreicht.
- Bei unterschiedlichen NO_x -Startwerten zeigt das Alkylatbenzin 4T jeweils die niedrigste Ozonbildung. Weiter liegen die $\text{P}(\text{O}_3)$ -Werte bei Einsatz des Alkylatbenzin 4T stets unterhalb des konventionellen Super E5.
- Oberhalb eines NO_x -Startwert von 0.3 zeigen die Ozonbildungsraten bei Einsatz des Biodiesel FAME UCOME die zweitniedrigsten $\text{P}(\text{O}_3)$ -Werte. Die Ozonbildung bei Einsatz des Biodiesel FAME UCOME liegt stets unterhalb der des konventionellen Diesel B7.
- Es wird im Folgenden gezeigt, dass diese Unterschiede wesentlich durch die Wechselwirkung der Emissionszusammensetzung mit den auf dem Transportweg injizierten biogenen VOC-Emissionen erklärbar sind.

Im Hinblick auf die Reduktion der Ozonbildung beim Einsatz konventioneller Kraftstoffe ist eine getrennten Betrachtung von Diesel B7 und Super E5 nötig. Um die Reduktion der Ozonproduktion um 50% lediglich über die NO_x -Reduzierung zu erreichen, ist beim Diesel B7 eine Senkung der Stickoxide um 95% notwendig. Im Gegensatz dazu erfordert es beim Super E5 eine NO_x -Reduzierung von immerhin 85%. Dies dürfte nur sehr schwer zu erreichen sein. Selbst eine vollständige Elektrifizierung des Verkehrssektors könnte kaum zu einer solchen starken NO_x -Reduzierung führen, da in Innenstädten der Straßenverkehr nicht die alleinige NO_x -Quelle darstellt [243].

Vielmehr ist im Hinblick auf die $\text{P}(\text{O}_3)$ -Reduzierung neben der Senkung der NO_x -Emissionen eine zusätzliche Herabsetzung der VOC-Emissionen sinnvoll. Abbildung 5-17 zeigt neben den beiden Szenario-Verläufen den resultierenden $\text{P}(\text{O}_3)$ -Wert von Super E5 bei einer zusätzlichen Halbierung der VOC-Startwerte in grün. Die Effizienz dieser Vorgehensweise wird anhand von Abbildung 5-17 deutlich:

- Der Abgas-Mix bei Betankung mit Super E5 erfährt bei alleiniger Reduktion des NO_x -Startwertes um 70% eine Reduktion in den kumulierten $\text{P}(\text{O}_3)$ -Werten von 31% gegenüber dem Referenzwert von 8.2 ppb/h.
- Wird hingegen gleichzeitig die VOC-Start-Reaktivität auf 50% reduziert, sinkt der resultierende kumulierte $\text{P}(\text{O}_3)$ -Wert um weitere 20%. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb des Referenzwertes. Dies trägt maßgeblich zur Effizienz der $\text{P}(\text{O}_3)$ -Reduzierung bei.

Einfluss biogener VOC-Quellen auf das Ozonbildungspotential verschiedener Kraftstoffe

Nach Kapitel 3.4.2 basiert die Bestimmung der jeweilig kumulierten Ozonproduktion in einer Luftmasse auf einem vorgegebenen Transportweg von der Emissionsquelle in der Innenstadt hinein in die biogene ländliche Umgebung. Auf diesem Transportweg erfährt diese Luftmasse sowohl photochemischen Abbau als auch Verdünnung mit unbelasteten Luftmassen. Beim Eintritt in die ländliche Umgebung besitzen die unterschiedlichen Abgas-Mix-Zusammensetzungen mit verschiedenen VOC/ NO_2 -Verhältnissen eine sehr unterschiedliche Wechselwirkung mit den biogenen VOC-Emissionen. Zu diesem Zweck wurde der Abgas-Mix bei Einsatz des LPG unter warmen Betriebsbedingungen als ein Mix mit hohen VOC/ NO_2 -Verhältnis herangezogen. Der Abgas-Mix bei Betankung des GtL-Diesel im Kaltstart wurde als ein Mix mit einem niedrigen VOC/ NO_2 -Verhältnissen ausgewählt. Abbildung 5-18 zeigt die Startpunkte des GtL-Diesels im Kaltstart und die des LPG unter warmen Betriebsbedingungen.

Folgende Aussagen zum Einfluss des VOC/ NO_2 -Start-Verhältnisses auf die Ozonbildung aus biogenen Quellen können gemacht werden (vgl. Abbildung 5-18):

- Der GtL-Diesel-Mix befindet sich auf Grund des niedrigen VOC/ NO_2 -Start-Verhältnisses zunächst über viele Stunden im Isoplethenplot-Bereich mit hohen NO_2 -Reaktivitäten, welches zu einer geringen O_3 -Bildung führt.
- Der LPG-Mix beginnt bereits mit einem hohen VOC/ NO_2 -Start-Verhältnis unterhalb des O_3 -Bildungs-Maximums. Sein bereits anfangs hohes VOC/ NO_2 -Verhältnis begünstigt eine frühe effiziente Ozonbildung.
- Im Verlauf des Tages tritt bei sinkender NO_2 -Reaktivität ein NO-Mangel auf, welcher die Rezyklierung der $\cdot\text{OH}$ -Radikale behindert. Dadurch tritt vermehrt eine Selbstreaktionen der $\cdot\text{HO}_2$ - und $\cdot\text{RO}_2$ -Radikale untereinander auf, die zu einer Abnahme der Ozonbildung führt. Besonders für Abgas-Mixe mit hohen VOC/ NO_2 -Werten mindert dies den zusätzlichen Einfluss der O_3 -Bildung in Hintergrundgebieten mit hohen biogenen VOC-Emissionen.

- Hingegen steigt das Ozonbildungspotential des GtL-Diesels infolge der Abnahme der Stickoxide bis zum $P(O_3)$ -Maximum stetig an und es steht noch genügend NO für die Rezyklierung der $\cdot RO_2$ -Radikale aus den biogenen Emissionen zur Verfügung. Daher besitzen biogene VOC-Emissionen eine wesentlich höhere Wirkung auf die Ozonbildung.

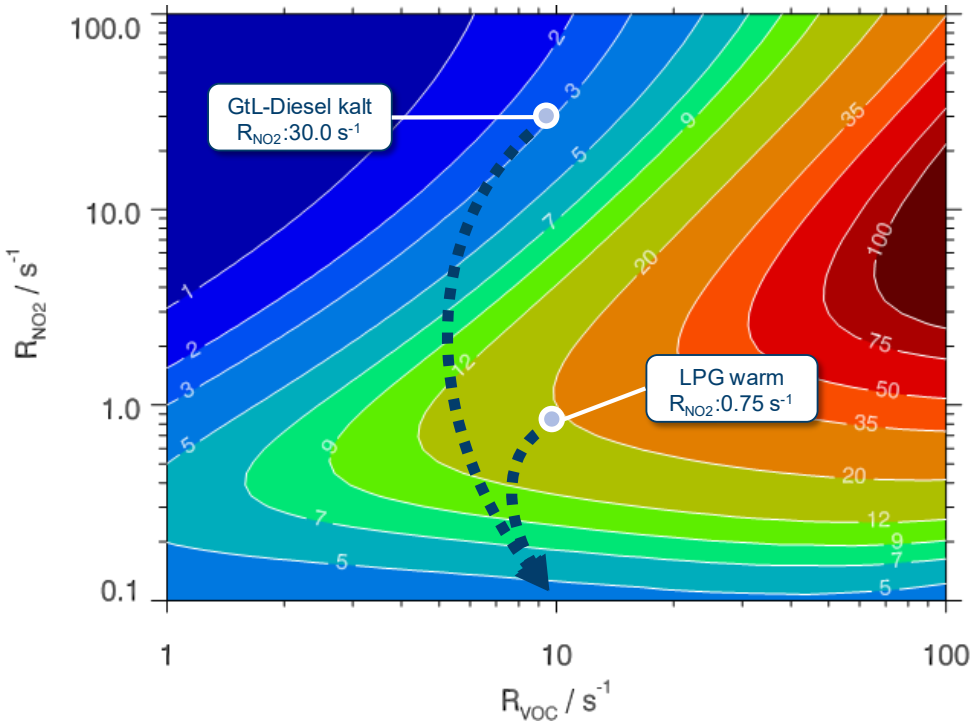


Abbildung 5-18: Isoplethenplot der lokalen Ozonproduktion mit den Startpunkten des GtL-Diesels im Kaltstart und die des LPG unter warmen Betriebsbedingungen normierten auf $R_{VOC} = 10.1 \text{ s}^{-1}$

Zu diesem Zwecke wurden Modell-Untersuchungen zum Einfluss des An- und Ausschaltens der biogenen VOC-Emissionen durchgeführt. Abbildung 5-19 zeigt exemplarisch sowohl für den GtL-Diesel im Kaltstart als auch für das LPG unter warmen Betriebsbedingungen den Tagesverlauf der Ozonproduktion jeweils mit und ohne die Berücksichtigung der Ozonbildung aus biogenen Quellen. Zusammenfassend lassen sich in Verbindung mit der Höhe des VOC/NO_x -Start-Verhältnisses und mit der Lage des Startpunktes der Ozonproduktion folgende Aussagen ableiten:

- Der LPG-Mix mit einem hohen VOC/NO_x-Wert zeigt ein sehr viel früheres P(O₃)-Maximum als der GtL-Diesel-Mix (vgl. Abbildung 5-19).
- Der LPG-Mix ist nahezu unbeeinflusst von den biogenen VOC-Emissionen am Nachmittag.
- Hingegen findet beim GtL-Diesel-Mix das P(O₃)-Maximum zu einem später Zeitpunkt statt und zusätzlich reagiert der Mix stark auf die biogenen VOC-Emissionen nachmittags.

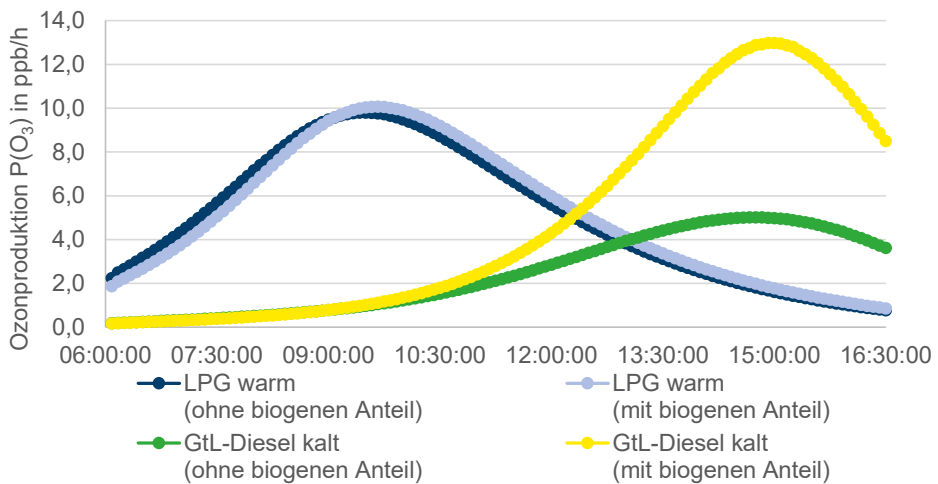


Abbildung 5-19: Tagesverlauf der Ozonproduktion jeweils mit und ohne Berücksichtigung des biogenen Anteils bei Einsatz von GtL-Diesel im Kaltstart und von LPG unter warmen Betriebsbedingungen

Ozon ist der Hauptbestandteil des sommerlichen Photosmogs. Im Hinblick auf eine effiziente Ozon-Reduktionsstrategie sind unterschiedliche Ansätze denkbar. Die Auswirkungen sollen hier kurz plakativ dargestellt werden. Eine mögliche Reduktionsstrategie ist die Ozonreduktion in städtischen Gebieten. In diesem Fall sollte der Straßenverkehr flächendeckend mit Kraftstoffen mit kleinen VOC/NO_x-Verhältnissen betrieben werden, so dass das P(O₃)-Maximum vorwiegend im Umland entsteht. Das bedeutet, dass die in diesen Gebieten lebende Bevölkerung den Vorläufersubstanzen nicht aber den Oxidationsprodukten wie Ozon, Formaldehyd und PAN ausgesetzt ist. Eine weitere mögliche Reduktionsstrategie ist die Ozonreduktion in ländlichen Gebieten außerhalb der Ballungszentren. Hierbei sind Kraftstoffe mit großen VOC/NO_x-Verhältnissen zu favorisieren. Allerdings werden dabei stadtnahe Wohngebiete tendenziell höheren Ozon-Konzentrationen ausgesetzt.

Einfluss der Emissions-Startzeit auf das Ozonbildungspotential

Insbesondere die Zeit der Corona-Pandemie hat gezeigt, dass sich das Verkehrsaufkommen während der üblichen Hauptverkehrszeiten spürbar verlagern lässt [244]. Die Einflüsse dieser Maßnahmen wurden durch Modellrechnungen untersucht, bei denen die Modellläufe der Ozonproduktion um 6:00 Uhr morgens starteten. Wird der Startzeitpunkt hingegen um vier Stunden verschoben und die MCM-Modelluntersuchungen um 10:00 Uhr gestartet, so ergeben sich bei Variation der NO_x -Werte unterschiedliche kumulierte $\text{P}(\text{O}_3)$ -Werte. Diese Untersuchungen wurden exemplarisch mit dem Diesel B7-Mix durchgeführt. Folgende Aussagen können gemacht werden (vgl. Abbildung 5-20):

- Die Verschiebung der Emissionen von 06:00 Uhr auf 10:00 Uhr führt zu einer Reduktion der kumulierten $\text{P}(\text{O}_3)$ von 10%.
- Während der Modelllauf um 6:00 Uhr eine stetige Reduzierung der Ozonproduktion mit absinkenden NO_x -Startwert zeigt, wird beim Modelllauf um 10:00 Uhr ein kontinuierlicher Anstieg um 60% bis zu einem NO_x -Startwert von 0,2 beobachtet. Dies ist im Wesentlichen den unterschiedlichen Strahlungsbedingungen geschuldet.
- Die Wechselwirkung zwischen photochemischer Ozonbildung und dem Freisetzungszeitpunkt bildet einen komplexen Zusammenhang, bei dem das VOC/NO_x -Verhältnis und Strahlungsverlauf einwirken.

Dieses Resultat macht deutlich, dass eine erfolgreiche Ozon-Reduktionsstrategie ein ständiges Monitoring der Emissions-Situation erfordert.

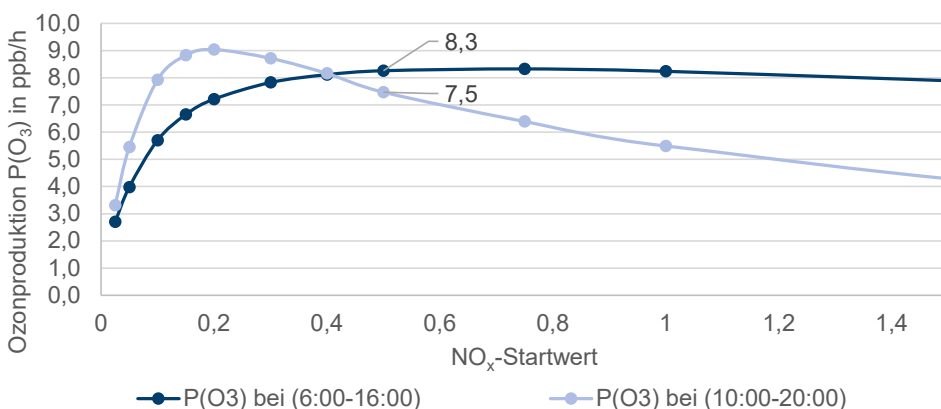


Abbildung 5-20: Ozonproduktion bei den Startzeitpunkten der MCM-Modelluntersuchungen um 6:00 Uhr und um 10:00 Uhr unter Vorgabe verschiedener NO_x -Startwerte für den Diesel B7

Für ein besseres Verständnis der $P(O_3)$ -Abhängigkeit des Modelllaufs um 10:00 Uhr wurden die tageszeitlichen Verläufe der $P(O_3)$ -Kurven untersucht und die Resultate in Abbildung 5-21 dargestellt. Eine detailliertere Untersuchung der $P(O_3)$ -Abhängigkeit anhand des Zeitverhaltens der modellierten $P(O_3)$ -Kurven ergibt folgendes Bild:

- Unter den gegenwärtigen VOC/ NO_x -Verhältnissen ($R_{NO_2}=17.6\text{ s}^{-1}$ und $R_{VOC}=10.1\text{ s}^{-1}$) hemmen die hohen NO_x -Werte zunächst die Ozonbildung, so dass erst nach erfolgter Verdünnung und Prozessierung des Emissionsmixes die Injektion biogener Emissionen in den späten Nachmittagsstunden zu einer Anfachung der Ozonproduktion führt.
- Um den Faktor 5 größere VOC/ NO_x -Verhältnisse lassen kurz nach der Emission in der Stadt die Ozonbildung auf einen maximalen Wert ansteigen. Dies liegt an den hohen VOC/ NO_x -Verhältnissen und geringeren NO_x -Werten zum Zeitpunkt der höchsten Strahlungsintensität. Der Tagesverlauf in hellblau mit der niedrigsten NO_2 -Reaktivität und einer HCHO-Reaktivität von 2.5 s^{-1} besitzt direkt zu Beginn sein $P(O_3)$ -Maximum.

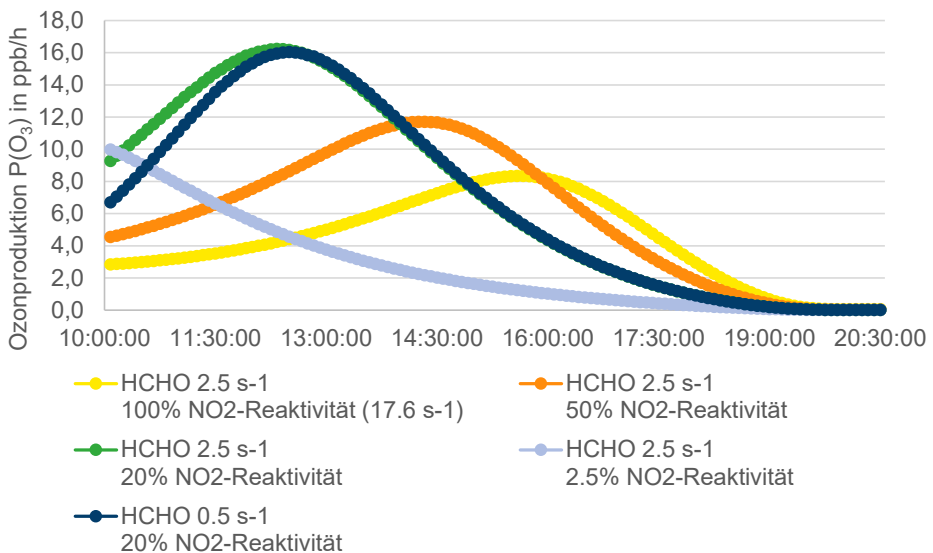


Abbildung 5-21: Tagesverlauf der Ozonproduktion unter Vorgabe verschiedener HCHO-Start-Reaktivitäten und verschiedener NO_x -Start-Reaktivitäten bei einem $R_{VOC}=10.1\text{ s}^{-1}$ für den Diesel B7 bei einer Modell-Startzeituhrzeit um 10:00 Uhr

Einfluss des HCHO auf das Ozonbildungspotential

Neben den bisher diskutierten Einflussfaktoren zeigen Modellstudien zur Photooxidantienbildung von Crutzen et al.[245], dass Formaldehyd als Aldehyd-Tochterprodukt wesentlich zur

Ozonbildung beiträgt [246]. Analoge Resultate wurden im Anhang für die lokale Ozonbildung gefunden, bei denen für Formaldehyd die höchste Ozonbildungsrate pro Abbauschritt von allen untersuchten Substanzen gefunden wurden (vgl. Tabelle A 5). Formaldehyd entsteht sowohl während der photochemischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen als auch während des motorischen Verbrennungsprozesses von Kraftstoffen und gilt als eine bedeutende Radikalquelle [17,247]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden HCHO-Emissionen im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen vermessen, um anschließend den Einfluss des HCHO auf die $P(O_3)$ -Produktion zu analysieren. Der Vergleich kraftstoffbezogener HCHO/ CO_2 -Konzentrationsverhältnisse in der Tabelle A 10 im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen führt zu folgenden Aussagen:

- Im Kaltstart liegen die HCHO/ CO_2 -Konzentrationsverhältnisse für dieselbetriebene Fahrzeuge im Bereich zwischen 0.18 ppb/ppm bis 0.8 ppb/ppm.
- Die HCHO/ CO_2 -Verhältnisse für benzinbetriebene Fahrzeuge befinden sich zwischen 0.01 ppb/ppm und 0.06 ppb/ppm.
- Unter warmen Betriebsbedingungen werden sowohl bei dieselbetriebenen als auch bei benzinbetriebenen Fahrzeugen HCHO-Reduktionen von 34% bis 99% erreicht, verglichen mit den Kaltstartbedingungen. Unterschiede in der Effizienz der HCHO-Reduktion treten auf Grund von Alterungseffekten und unterschiedlichen Katalysator-Typen auf. So erzielt ein Diesel-Pkw Euro-6 ausgestattet mit einem neuen Oxidations-Katalysator mit 99% eine größere Reduktion als der Diesel-Pkw Euro-5 mit 34%.

Abbildung 5-22 zeigt die Resultate aus den Formaldehyd-Untersuchungen der Volkswagen AG [248] und der eigenen Messkampagne unter Kaltstart-Bedingungen im Jahr 2022. Die Ergebnisse der HCHO/ CO_2 -Messungen der Volkswagen AG [248] sind für Benzin-Pkw ohne Katalysator, Benzin-Pkw mit Katalysator und Diesel-Pkw mit Katalysator aufgetragen¹³¹⁴. Derzeit existieren für HCHO-Emissionen in der EU keine gesetzlichen Grenzwerte. Vielmehr werden die HCHO-Emissionen als Summe der Kohlenwasserstoffe HC_{Gesamt} innerhalb der Abgasnormen Euro-1 bis Euro-6 limitiert.

¹³ Die Studie der Volkswagen AG wurde vor Einführung der gesetzlichen Abgasnorm abgeschlossen.

¹⁴ Die heutigen um etwa 40% geringeren Kraftstoffverbräuche führen tendenziell zur höheren HCHO/ CO_2 -Werten. Der durchschnittliche Verbrauch beträgt für Benzin-Pkw ohne Katalysator, Benzin-Pkw mit Katalysator und Diesel-Pkw mit Katalysator je 10.0 L/100km, 10.0 L/100km und 6.1 L/100km. [249].

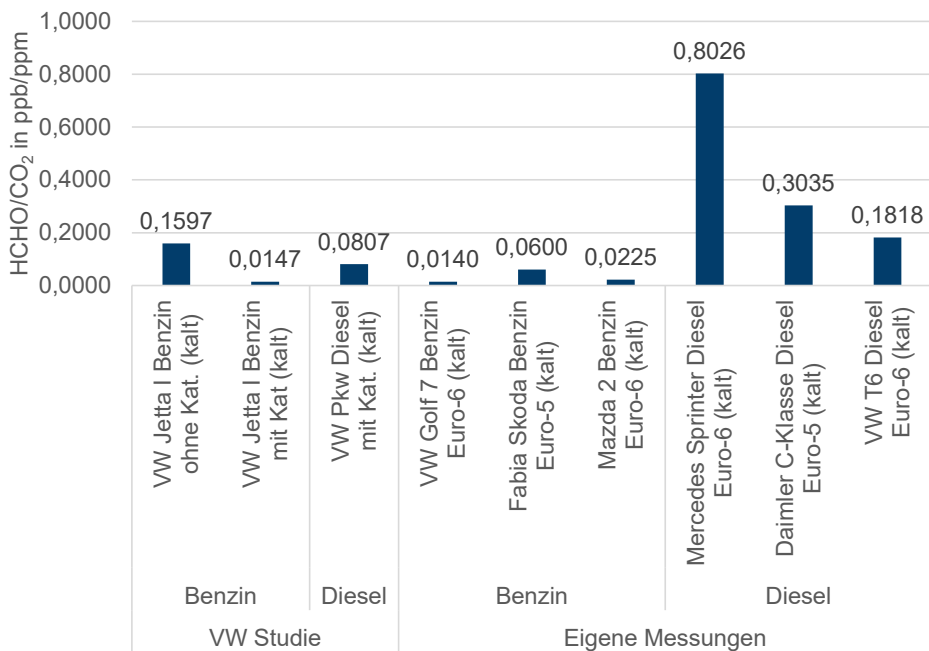


Abbildung 5-22: Vergleich der Resultate aus den Untersuchung unter Kaltstart-Bedingungen zu HCHO/CO₂-Verhältnissen der Volkswagen AG [248] und der eigenen Messkampagne im Jahr 2023

Ein Vergleich der benzin- und dieselbetriebenen Pkws zeigt im Hinblick auf das HCHO/CO₂-Verhältnis im Kaltstart folgendes Bild (vgl. Abbildung 5-22):

- Benzin-Pkw mit und ohne Katalysator¹⁵ der Volkswagen AG erreichen im Durchschnitt einen um Faktor 3 größeren HCHO/CO₂-Wert als die Fahrzeuge der eigenen Untersuchungen.
- Hingegen zeigt der Vergleich der Diesel-Pkws, dass das HCHO/CO₂-Verhältnis der gegenwärtigen Fahrzeuge im Durchschnitt um einen Faktor 5 größer ist als das der Volkswagen AG. Der Mercedes Sprinter Euro-6 zeigt sogar einen Faktor 10 größeren HCHO/CO₂-Wert.

Um die Auswirkung des HCHO auf die P(O₃)-Produktion zu beschreiben, wurden Modell-Analysen mit unterschiedlichen Reaktivitätsanteilen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in

¹⁵ Vorangegangene Formaldehyd-Untersuchungen im Kaltstart zeigen für VW Benzin-Pkw Euro-1 kleinere HCHO/CO₂-Werte als für Benzin-Pkw Euro-5.

Abbildung 5-23 dargestellt. Abbildung 5-23 zeigt exemplarisch für den GtL-Diesel die Ozonbildung als Funktion des NO_x -Startverhältnisses für verschiedene HCHO-Reaktivitäts-Anteile für den VOC-Abgas-Mix bei Einsatz des GtL-Diesels im Kaltstart.

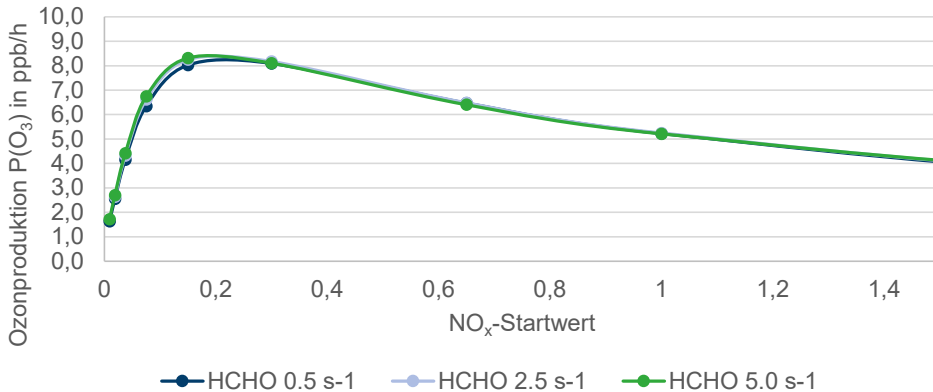


Abbildung 5-23: Ozonbildung als Funktion des NO_x -Startverhältnisses für verschiedene HCHO-Reaktivitäts-Anteile für den VOC-Abgas-Mix bei Einsatz des GtL-Diesels im Kaltstart bei einer Modell-Startzeituhrzeit um 10:00 Uhr

Der nahezu identische Verlauf der insgesamt drei Szenarien verdeutlicht den marginalen Einfluss des Start-HCHO-Anteils auf die Ozonproduktion:

- Die größten Unterschiede hinsichtlich der kumulierten Ozonproduktion betragen 4% für die fünffache Reaktivität und 6% für die zehnfache Reaktivität gegenüber der Referenz-Reaktivität von 0.5 s^{-1} .
- Bei einem NO_x -Verhältnis von eins betragen die Unterschiede in der Ozonproduktion weniger als 1%. Grund für den marginalen Einfluss des HCHO sind die hohen NO_x -Konzentrationen, die bei der Emission in der Stadt vorliegen und somit die emittierten HCHO-Emissionen die Ozonbildung hemmen.
- Selbst eine Verhundertfachung der HCHO-Reaktivität bei gleicher NO_x -Reaktivität führt zu einem ähnlichen $\text{P}(\text{O}_3)$ -Kurvenverlauf. Trotz eines höheren HCHO-Startwertes wird durch das dominierende photochemisch erzeugte HCHO eine Angleichung des HCHO-Kurvenverlaufs erreicht (vgl. Abbildung 5-21).

Die erheblichen Unterschiede der HCHO/ CO_2 -Verhältnisse (vgl. Abbildung 5-22) haben Anlass gegeben Modell-Untersuchungen zu dem HCHO-Anteil im Emissionsmix und zu dem der photochemischen Prozessierung durchzuführen. Abbildung 5-24 zeigt den Tagesverlauf der

HCHO-Konzentration unter Vorgabe verschiedener HCHO-Start-Reaktivitäten exemplarisch für den Abgas-Mix bei Einsatz des Diesel B7.

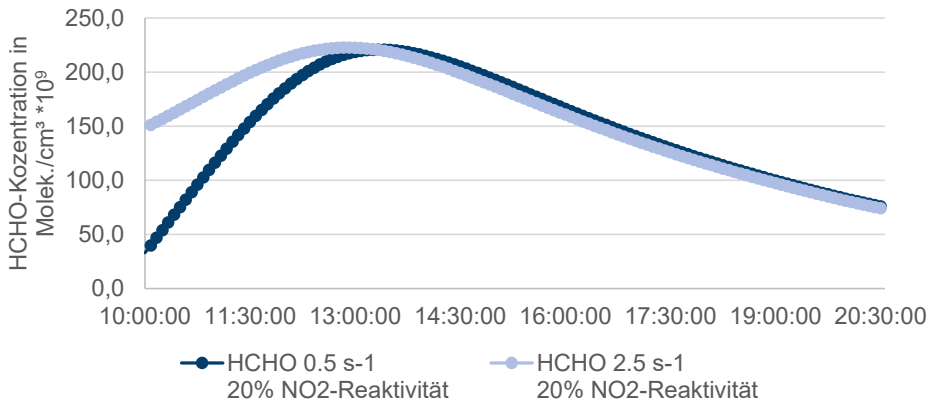


Abbildung 5-24: Tagesverlauf der HCHO-Konzentration bei einer HCHO-Start-Reaktivität von 0.5 s^{-1} und 2.5 s^{-1} für den Diesel B7 bei einer Modell-Startzeituhrzeit um 10:00 Uhr

Folgendes kann zu dem Einfluss der HCHO-Anteile im Emissionsmix und zu dem der photochemischen Prozessierung geschlussfolgert werden:

- Eine Verfünffachung des HCHO-Startwertes führt lediglich in den erst drei Stunden zu unterschiedlichen HCHO-Verläufen.
- Im Verlauf des Verdünnungsprozesses wird das emittierte HCHO aus der Atmosphäre entfernt und das während der photochemischen Prozessierung erzeugte Formaldehyd gewinnt an Bedeutung.
- Verschiedene HCHO-Anteile im Emissionsmix sind im Vergleich zu den photochemisch gebildeten HCHO-Anteil von nachrangiger Bedeutung. Lediglich in unmittelbarer Emissionsnähe der Städte ist HCHO von Bedeutung, da auch durch die Photolyse des HCHO eine Radikal-Quelle existiert, die unabhängig vom NO_x -Wert ist.

5.4.4 Vergleich der Ozonbildung diesel- und benzinartiger Kraftstoffe mit denen aktueller Kfz-Flottenuntersuchungen

In diesem Kapitel werden die Resultate der intrinsischen Ozonbildung und VOC/ NO_x -abhängiger Ozonbildung verschiedener Emissions-Mixe des Kapitels 4.2.2 mit den gefundenen mittleren $\text{P}(\text{O}_3)$ -Werten der aktuellen Kfz-Flotte gegenübergestellt.

Intrinsische Ozonbildung

Abbildung 5-25 zeigt den Vergleich zwischen den ermittelten Werten der intrinsischen Ozonbildung im Kaltstart mit den Resultaten aktueller Kfz-Flottenmessungen in Stuttgart. Die intrinsischen $P(O_3)$ -Werte beschreiben den Zustand nach dem Emissionsausstoß hinter dem Auspuff, bei dem bereits eine Durchmischung der Luftmassen von diesel- und benzinbetriebenen Abgas-Mixen stattgefunden hat und diese Luftmassen von der Emissionsquelle in der Stadt bis hin in ländliche Gebiete über den Tag auf dem Isoplethenplot wandern. Dabei wurden die ermittelten $P(O_3)$ -Werte in vier Gruppen unterteilt (vgl. Abbildung 4-31). Der Vergleich zeigt, dass die durchschnittlichen $P(O_3)$ -Werte nah an den $P(O_3)$ -Werten der aktuellen Verkehrsflotte liegen:

- Der $P(O_3)$ -Wert von 8.1 ppb/h bei Einsatz des konventionellen Dieselmotors unter Autobahnfahrt-Bedingungen weist die kleinste Differenz auf zu dem $P(O_3)$ -Wert aus dem Heselbacher Tunnel von 8.5 ppb/h.
- Dagegen zeigen die konventionellen benzinartigen Kraftstoffe mit einem durchschnittlichen $P(O_3)$ -Wert von 8.9 ppb/h im Kaltstart die kleinste Abweichung zum $P(O_3)$ -Wert der Vergleichsmessungen im verkehrsbelasteten Heselbacher Tunnel in Stuttgart.
- Der $P(O_3)$ -Wert der Messungen im Heselbacher Tunnel stellt den Durchschnitt der aktuellen Kfz-Flotte dar. Folgerichtig liegt der $P(O_3)$ -Wert der Kfz-Flotte zwischen dem $P(O_3)$ -Wert der konventionellen dieselmotorigen und dem der benzinartigen Kraftstoffe im Kaltstart.

Weiterhin ist zu erkennen, dass die intrinsische Ozonbildung sowohl der dieselmotorigen als auch der benzinbetriebenen Fahrzeuge oberhalb der Ozonbildung im Heselbacher Tunnel bei Berücksichtigung der Ethanol-Anteile liegen. Während RDE-Messkampagne wurden lediglich geringfügige Reaktivitäts-Anteile von Ethanol im Abgas-Mix ermittelt (vgl. Kapitel 4.2.1). Untersuchungen von L. Karadurmus zeigen, dass im verkehrsnahen Bereich die Verwendung von Scheiben-Reinigungsflüssigkeiten die Ursache für erhöhte Ethanol-Anteile im Tunnel ist und diese folglich nicht aus dem Abgas-Mix stammen [221]. Dies steht im Einklang mit den Resultaten der Zusammensetzung der Emissions-Mixe dieser Arbeit (vgl. Kapitel 4.2.1). Aus diesem Grund wird die Ozonproduktion mit und ohne erhöhte Ethanol-Reaktivitäts-Anteile betrachtet. Zudem führen hohe Ethanol-Anteile bei der reaktivitätsgewichteten Betrachtung mit einem niedrigen OBF zu einer Reduktion der O_3 -Bildung (vgl. Tabelle A 5).

Die Pkw-Verkehrsleistung setzt sich mit 51% aus benzinbetriebenen Fahrzeugen und mit 45% aus dieselmotorigen Fahrzeugen zusammen [180]. Die verbleibenden 4% der

Verkehrsleistung werden durch CNG-, LPG-, Plug-In Hybrid- und Batterieelektrischen-Fahrzeugen erbracht und im Folgenden vernachlässigt. Unter Verwendung der simplen Annahme, dass sich die Ozonbildung mit den Verkehrsleistungsanteilen multiplizieren lässt, wurde aus den $P(O_3)$ -Werten im Kaltstart für die konventionellen benzin- und dieselartigen Kraftstoffe (vgl. Abbildung 5-25) ein mittlerer $P(O_3)$ -Wert der gesamten Pkw-Flotte von 8.2 ppb/h berechnet. Dieser gewichtete Wert der Ozonproduktion hat lediglich eine Abweichung von unter 4% zu dem durchschnittlichen $P(O_3)$ -Wert der aktuellen Verkehrsflotte im Heslacher Tunnel im Jahr 2021.

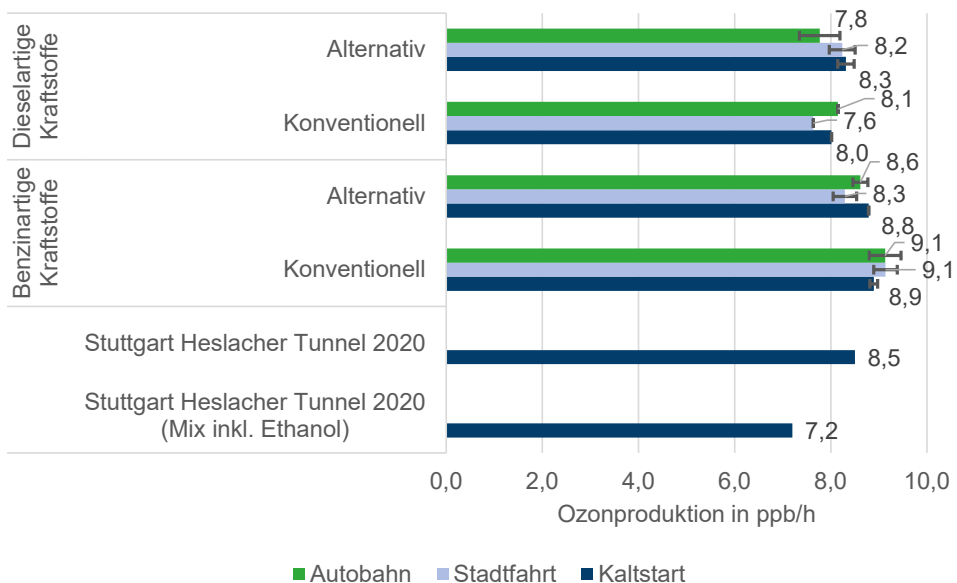


Abbildung 5-25: Mittelwerte der intrinsischen Ozonproduktion $P(O_3)$ in ppb/h für die untersuchten benzin- und dieselartigen Kraftstoffe im Kaltstart, während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt verglichen mit den $P(O_3)$ -Werten der Vergleichsmessungen der aktuellen Verkehrsflotte in Stuttgart. Die Start-Reaktivität für den VOC-Mix inklusive Ethanol im Heslacher Tunnel besitzt eine Ethanol-Reaktivität von 5.5 s^{-1} bei einer Gesamt-Reaktivität R_{VOC+CO} von 10.1 s^{-1} im Winter

Dieser simple Ansatz bietet die Möglichkeit die $P(O_3)$ -Werte konventioneller Kraftstoffe gegen die der alternativen Kraftstoffe auszutauschen. Unter dieser hypothetischen Annahme wird für den Fall, dass im Straßenverkehr ausschließlich alternative benzin- und dieselartige Kraftstoffe eingesetzt werden, das VOC/ NO_x -Verhältnis und die Verkehrsanteile unverändert bleiben, ein mittlerer $P(O_3)$ -Wert von 8.2 ppb/h berechnet. Hierfür wurden die mittleren $P(O_3)$ -Werte beim Einsatz alternativer benzin- und dieselartiger Kraftstoffe (vgl. Abbildung 5-25) mit den Anteilen der Verkehrsleistung multipliziert. Der berechnete $P(O_3)$ -Wert von 8.2 ppb/h zeigt keine

Veränderung zur O_3 -Bildung der Pkw-Flotte bei Einsatz konventioneller Kraftstoffe. Trotz unterschiedlicher VOC-Zusammensetzungen der Abgas-Mixe konventioneller Kraftstoffe ist kein Einfluss auf die mittlere intrinsische Ozonbildung der gesamten Pkw-Flotte feststellbar.

VOC/ NO_x -abhängige Ozonbildung

Die geringe berechnete Abweichung der intrinsischen Ozonbildung von den Resultaten aus dem Heselacher Tunnel von unter 4% gibt Anlass zur Berechnung des mittleren $P(O_3)$ -Wertes der gesamten Pkw-Flotte unter Berücksichtigung der VOC/ NO_x -abhängigen Ozonbildung. Hierbei wird angenommen, dass ein Zusammenhang zwischen der VOC-Anteilsverteilung der Fahrzeugklassen und der sich daraus errechneten mittleren Ozonbildung existiert. In einem zweiten Schritt wurde geprüft, ob der berechnete mittlere $P(O_3)$ -Wert, die Ozonbildung der aktuellen Kfz-Flotte im Heselacher Tunnel abbilden kann. Eine detaillierte Berechnung des $P(O_3)$ -Wertes der Pkw-Flotte unter Berücksichtigung der kalten und warmen Betriebszustände wurde mit folgender Gleichung durchgeführt:

$$P(O_3)_{Mittel} = \sum \alpha_i * P(O_3)_i \quad \text{Gl. 5-3}$$

Hierbei beschreibt α_i die Anteile der benzinbetriebenen Pkw im Kaltstart, der dieselbetriebenen Pkw im Kaltstart, der benzinbetriebenen Pkw unter warmen Betriebsbedingungen und die der dieselbetriebenen Pkw unter warmen Betriebsbedingungen. $P(O_3)_i$ beschreibt die in Abbildung 5-25 gezeigten VOC/ NO_x -abhängigen $P(O_3)$ -Werte bei Einsatz konventioneller benzin- und dieselartiger Kraftstoffe im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen während der Autobahnfahrt. Tabelle 5-2 zeigt neben den ermittelten $P(O_3)_i$ -Werten für konventionelle Kraftstoffe die Anteilsverteilung der verschiedenen Verkehrsteilnehmer aus der Literatur von Ehlers et al. [165] sowie der daraus ermittelte $P(O_3)$ -Mittelwert der Pkw-Flotte.

Tabelle 5-2: Anteilsverteilung der verschiedenen Verkehrsteilnehmer nach Urban et al. [17,45] und Interpretation nach Ehlers et al. [165] sowie der daraus ermittelte $P(O_3)$ -Mittelwert der Pkw-Flotte bei Einsatz konventioneller diesel- und benzinartiger Kraftstoffe

	Benzin kalt	Diesel kalt	Benzin warm	Diesel warm	$P(O_3)_{Mittel}$ in ppb/h
α_i	0.050	0.068	0.462	0.420	
$P(O_3)_{Konventionell,i}$ in ppb/h	9.0	5.9	8.7	4.7	6.9
$P(O_3)_{Alternativ,i}$ in ppb/h	8.0	7.1	4.4	4.9	5.0

Die VOC/NO_x-abhängige Ozonbildung der Vergleichsmessung in Stuttgart besitzt einen P(O₃)-Wert von 8.5 ppb/h (vgl. Abbildung 5-25). Ein Vergleich des berechneten P(O₃)-Mittelwertes der Pkw-Flotte von 6.9 ppb/h mit dem P(O₃)-Wert aus der Vergleichsmessung im Heslacher Tunnel zeigt (vgl. Tabelle 5-2) eine relative Abweichung von 19% (vgl. Abbildung A 20). Eine analoge Berechnung der Ozonbildung bei Einsatz alternativer Kraftstoffe führt zu einem mittleren P(O₃)-Wert von 5.0 ppb/h. Dieser Wert weist zwar eine Reduktion von 28% gegenüber dem berechneten P(O₃)-Wert von 6.9 ppb/h bei Einsatz von konventionellen Kraftstoffen, besitzt jedoch eine relative Abweichung von 41% gegenüber der mittleren Ozonbildung in Stuttgart.

Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass der resultierende VOC/NO_x-abhängige P(O₃)-Mittelwert der Pkw-Flotte aus den ermittelten $P(O_3)_i$ -Einzelwerten für die untersuchten konventionellen benzin- und dieselartigen Kraftstoffe (vgl. Abbildung A 20) keine vergleichbare Übereinstimmung mit dem P(O₃)-Wert der Vergleichsmessung in Stuttgart liefern. Gründe für die Abweichung ist zum einen das unterschiedliche VOC/NO_x-Verhältnis. Dieses unterscheidet sich bei Einsatz konventioneller und alternativer Kraftstoffe (vgl. Kapitel 4.2.2, Kapitel 5.4.2) und weiter von dem VOC/NO_x-Verhältnis der Vergleichsmessung im Heslacher Tunnel. Zum anderen beeinflussen die unterschiedlichen Abgas-Mix-Zusammensetzungen bei Einsatz der untersuchten Kraftstoffe sowie die der Vergleichsmessung die Bildung von Tochterprodukten, die wiederum wesentlich zur Ozonbildung beitragen (vgl. Kapitel 5.4.3). Folglich kann mit dem vom Kraftstoff abhängigen VOC/NO_x-Verhältnis und dem individuellen VOC-Abgas-Mix keine Aussage über die Ozonbildung der gesamten Kfz-Flotte gemacht werden. Im Gegensatz dazu liefert die Berechnung des intrinsischen P(O₃)-Wertes der Pkw-Flotte von 8.2 ppb/h einen vertretbaren Richtwert, ohne Berücksichtigung der kalten und warmen Betriebszustände. Jedoch basieren die hier durchgeführten Berechnungen der mittleren P(O₃)-Werte der gesamten Pkw-Flotte auf einer Hypothese, die in zukünftigen Arbeiten durch detaillierte Modellrechnung ausführlich überprüft werden sollten.

5.4.5 Vergleichende Studien zur zukünftigen Ozonbildung

Die im Kapitel 5.2 ermittelten prozentualen NO_x-Emissionsänderungen der Diesel-Pkw für die Jahre 2021, 2030 und 2050 wurden unter Berücksichtigung der Anteilsverteilung des gesamten Verkehrs aus HBEFA in NO_x-Reduktionsfaktoren überführt. Die NO_x-Reduktionsfaktoren beziehen sich auf die NO_x-Reduktion der gesamten Verkehrs-Flotte, welche durch den Austausch des konventionellen Dieselmotors mit dem des Biodiesel FAME UCOME bei

Diesel-Pkw Euro-5 erreicht werden. Anschließend wurden die NO_x -Reduktionsfaktoren mit den Stickoxid-Start-Reaktivitäten der jeweiligen Fallstudie verknüpft. Der VOC-Ausstoß wird maßgeblich durch benzinbetriebene Pkw emittiert (vgl. Kapitel 4.1). Folglich wird angenommen, dass beim Austausch des dieselartigen Kraftstoffes bei Euro-5 Fahrzeugen, die VOC-Emissionen sowie die VOC-Mix-Zusammensetzung des gesamten Verkehrs davon unbeeinflusst bleiben. Abbildung 5-26 zeigt die NO_x - und VOC-Start-Reaktivitäten, die als Eingangsdaten zur Modellierung der Ozonbildung der gesamte Fahrzeug-Flotte für die Trendszenarien in den Jahren 2021, 2030 und 2050 dienen.

Für diese Fallstudien wird der VOC-Mix der Berliner Innenstadt eingesetzt, welcher die Zusammensetzung des gesamten Verkehrs berücksichtigt (vgl. Abbildung 5-26). Dieser VOC-Mix enthält neben dem Verkehr die Emissionen weiterer Emittentengruppen (vgl. Kapitel 2.2) und liefert somit eine realitätsnahe Abbildung. Die NO_x - und VOC-Start-Reaktivitäten des fossilen Referenz Szenario im Jahr 2021 basieren auf dem vom Klemp et al. gefundenen mittleren sommerlichen städtischen Emissionsverhältnis für Berlin [11] ($R_{\text{VOC}}=10.1 \text{ s}^{-1}$, $R_{\text{NO}_2}=17.6 \text{ s}^{-1}$). Die NO_x - und VOC-Start-Reaktivitäten der alternativen Szenarien im Jahr 2021 und 2030 sowie der fossilen Szenarien im Jahr 2030 und 2050 basieren zum einen auf der ermittelten NO_x -Reduktion in der gesamten Fahrzeug-Flotte. Zum anderen werden die VOC-Start-Reaktivitäten anhand der von HBEFA prognostizierten zukünftigen Änderungen der VOC-Emissionen in der gesamten Fahrzeug-Flotte variiert. Es wurde darauf geachtet, dass das Verdünnungs- und Prozessierungsverhalten über den Tag sich in einem atmosphärisch relevanten Bereich im Isoplethenplot abspielt. Dazu wurden sowohl die Höhe der VOC-Reaktivität als auch die der NO_2 -Reaktivität skaliert und folglich das VOC/ NO_x -Verhältnis (vgl. Kapitel 5.4) angepasst. Die in Abbildung 5-26 gezeigten NO_2 - und VOC-Start-Reaktivitäten der vergleichenden Studien für die Jahre 2021, 2030 und 2050 beruhen auf dem Austausch jenes alternativen Dieselmotors mit dem jeweils größten NO_x -Emissionsreduktionspotential. Somit wird in den alternativen Studien einzig Diesel B7 vollständig durch Biodiesel FAME UCOME bei Diesel-Pkw Euro-5 (vgl. Abbildung 5-26) und Super E5 vollständig durch Alkylatbenzin 4T bei Benzin-Pkw (vgl. Abbildung 5-27) ersetzt, alle anderen Antriebsarten der Verkehrs-Flotte bleiben von dem Austausch unberührt. Folgende Randbedingungen wurden gewählt:

- Es wurden folgende Strahlungs-Daten gewählt: Berlin, $52^\circ 30' \text{ N}$ Sommerbedingungen, Tag des höchsten Sonnenstands am 21.06, wolkenfreie Bedingungen.
- Start der Modellläufe um 6:00 Uhr, 128 Einzelschritte mit je 300 s Dauer.
- Für die durch biogene Emissionen verursachte sommerliche VOC-Hintergrundkonzentration wird ein Maximalwert von etwa 6.0 s^{-1} angenommen.

- Es wird pro Modell-Einzelschritt eine kontinuierliche Verdünnung der anthropogenen Emissionen auf dem Transportweg von der Stadt in die Hintergrundgebiete angenommen.

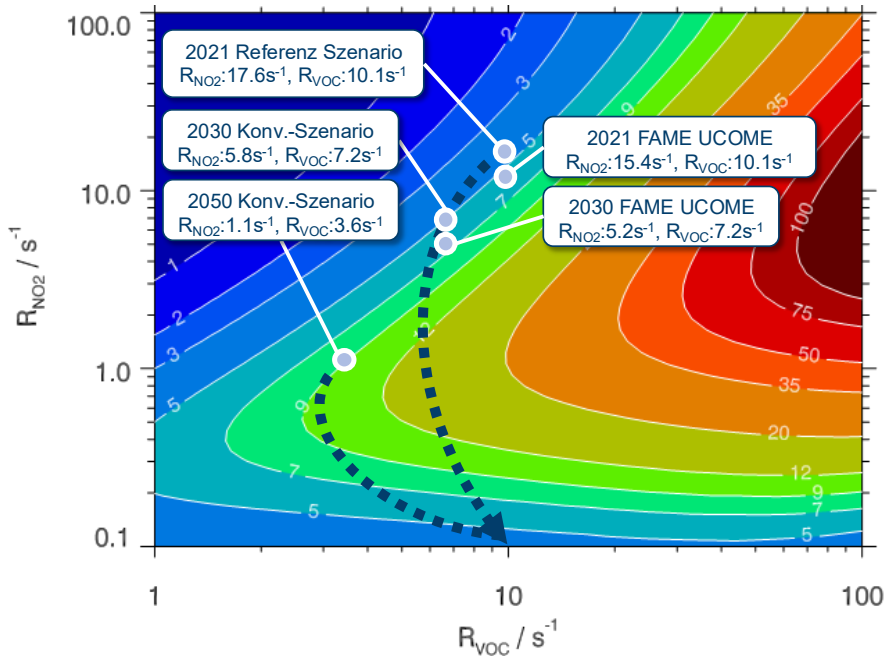


Abbildung 5-26: Isoplethenplot der Ozonproduktion in ppb/h für 12:00 Uhr mittags bei einer Modell-Startzeit um 6:00 Uhr. Eingezeichnet sind $R_{\text{VOC}}/R_{\text{NO}_2}$ -Start-Reaktivitäten für den VOC-Mix der Berliner Innenstadt für das Referenz-Szenario im Jahr 2021, für das Konventionell-Szenario im Jahr 2030 und 2050 sowie für die alternativen Szenarien beim Austausch des Diesel B7 durch Biodiesel FAME UCOME bei Diesel-Pkw Euro-5 im Kaltstart für die Jahre 2021 und 2030

Diesel-Pkw dominieren den NO_x -Ausstoß, wohingegen benzinbetriebene Pkw maßgeblich den VOC-Ausstoß bestimmen (vgl. Abbildung 4-15). Die VOC-Emissionen der Benzin-Pkw im Kaltstart sind um zwei Größenordnungen höher als unter warmen Betriebsbedingungen (vgl. Tabelle 4-5). Zudem dominiert der VOC-Ausstoß der Benzin-Pkw im Kaltstart den innerstädtischen VOC-Verkehrsmix [45]. Folglich wurde analog zur Fallstudie der Diesel-Pkw (vgl. Abbildung 5-26) ein Austausch des konventionellen Benzinkraftstoffes mit dem des Alkylatbenzin 4T bei Benzin-Pkw unter Kaltstart-Bedingungen durchgeführt. Es wird angenommen, dass beim Austausch des benzinartigen Kraftstoffes bei Benzin-Pkw, die NO_x -Emissionen des gesamten Verkehrs davon unbeeinflusst bleiben. Bei diesen alternativen Studien wird einzig Super E5 vollständig durch Alkylatbenzin 4T bei Benzin-Pkw ersetzt, alle anderen Antriebsarten der Verkehrs-Flotte bleiben von dem Austausch unberührt. Abbildung 5-27 zeigt die NO_2 -

und VOC-Start-Reaktivitäten, die als Eingangsdaten zur Modellierung der Ozonbildung der gesamte Fahrzeug-Flotte für die Trendszenarien in den Jahren 2021, 2030 und 2050 dienen.

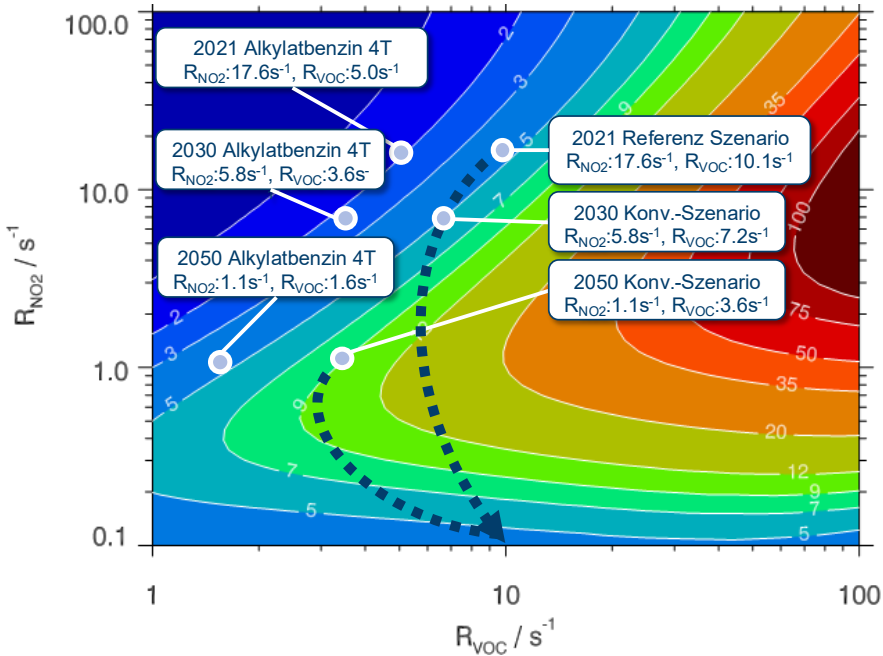


Abbildung 5-27: Isoplethenplot der Ozonproduktion in ppb/h für 12:00 Uhr mittags bei einer Modell-Startzeit um 6:00 Uhr. Eingezeichnet sind $R_{\text{VOC}}/R_{\text{NO}_2}$ -Start-Reaktivitäten für den VOC-Mix der Berliner Innenstadt für das Referenz-Szenario im Jahr 2021, für das Konventionell-Szenario im Jahr 2030 und 2050 sowie für die alternativen Szenarien beim Austausch des Super E5 durch Alkylatbenzin 4T bei Benzin-Pkw im Kaltstart für die Jahre 2021, 2030 und 2050

Die Resultate der fossilen und alternativen Szenarien zeigen im Hinblick auf die Ozonbildung des gesamten Verkehrs folgendes Bild (vgl. Abbildung 5-28 und Tabelle A 12):

- Beim Einsatz konventioneller benzin- und dieselartiger Kraftstoffe wird im Konventionell-Szenario ab 2021 eine stetige Reduktion der Ozonbildung beobachtet. So wird gegenüber dem $P(\text{O}_3)$ -Wert im Jahr 2021 eine Abnahme der Ozonbildung von 17% im Jahr 2030 und 58% im Jahr 2050 erreicht.
- Bei dem Einsatz des Biodiesel FAME UCOME sinkt der $P(\text{O}_3)$ -Wert bis 2030 um 18% bezogen auf den $P(\text{O}_3)$ -Wert im Jahr 2021. Im Jahr 2050 erfolgt kein Austausch des Dieselmotors, da es keinen Anteil von Diesel-Pkw mit Abgasnorm Euro-5 gibt.
- Im Jahr 2021 wird im Konventionell-Szenario eine um 1% geringere Ozonproduktion beobachtet als die beim Einsatz des Biodiesel FAME UCOME. Hingegen wird im Jahr 2030 beim Einsatz des Biodiesel FAME UCOME bei Diesel-Pkw Euro-5 eine

Reduktion von 1% erreicht gegenüber dem Konventionell-Szenario bei Einsatz des fossilen Diesel B7.

- Bei dem Einsatz des Alkylatbenzin 4T sinkt der $P(O_3)$ -Wert bis 2030 um 14% und bis 2050 um 51% bezogen auf den $P(O_3)$ -Wert im Jahr 2021.
- Gegenüber dem Einsatz des konventionellen Super E5 wird beim Einsatz des Alkylatbenzin 4T eine Reduktion von 24% im Jahr 2021, von 22% im Jahr 2030 und von 12% im Jahr 2050 ermittelt.

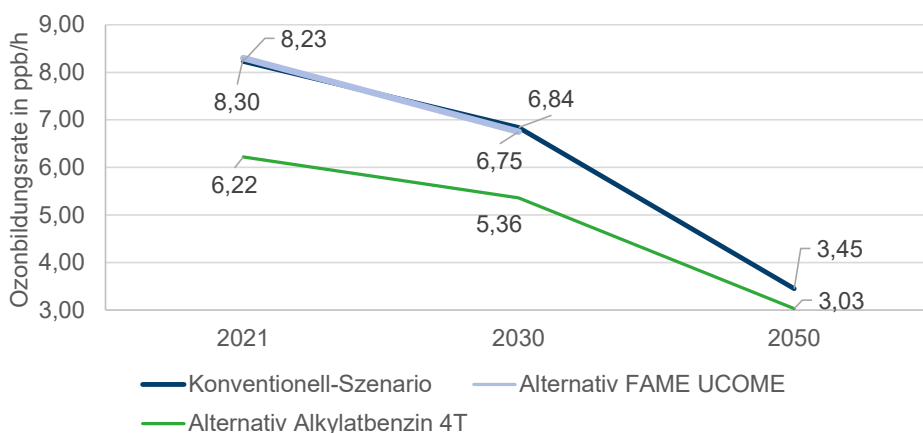


Abbildung 5-28: Zeitliche Entwicklung der Ozonbildungsrate in ppb/h für die drei Konventionell-Szenarien sowie für die alternativen Szenarien bei Einsatz des Biodiesel FAME UCOME und bei Einsatz des Alkylatbenzin 4T für die Jahre 2021, 2030 und 2050

Mit der Annahme, dass die VOC-Mix-Zusammensetzung des gesamten Verkehrs beim Austausch des konventionellen Diesel B7 durch Biodiesel FAME UCOME bei Diesel-Pkw Euro-5 unbeeinflusst bleibt, wird die Ozonbildung hauptsächlich durch die Änderung der prognostizierten Pkw-Flottenzusammensetzung und durch die damit verbundene Änderung der VOC- und NO_x -Emissionen hervorgerufen (vgl. Kapitel 5.2, Abbildung 5-10). Dies zeigt sich ebenfalls beim Austausch des konventionellen Super E5 durch Alkylatbenzin 4T bei Benzin-Pkw. Die Fahrleistungsanteile nehmen im zeitlichen Verlauf von 2021 bis 2050 für Benzin-Pkw von 51% auf 17% und für Diesel-Pkw von 45% auf 10% ab. Weiterhin wird eine Zunahme Batterieelektrischen BEV auf 47% prognostiziert. Bei Reduzierung der Fahrleistungsanteile von benzin- und dieselbetriebenen Pkw und die daraus resultierende stetige NO_x - und VOC-Emissionsreduktion verdeutlicht, dass eine Reduktion der Ozonproduktionsrate im Verkehr in den Jahren 2030 und 2050 zu erwarten ist. Die zeitliche Entwicklung der Ozonbildungsrate zeigt mit stetiger Abnahme der NO_x - und VOC-Emissionen (vgl. Abbildung 5-28), dass eine Reduktion der Ozonbildung sowohl durch den Einsatz konventioneller als auch durch den Einsatz

alternativer Kraftstoffe erreicht wird. Wie zuvor im Kapitel 5.4.3 gezeigt, ist mit Hinblick auf eine maximale $P(O_3)$ -Reduzierung neben der Senkung der NO_x -Emissionen eine Herabsetzung der VOC-Emissionen besonders effizient (vgl. Abbildung 5-17). Zudem zeigen die detaillierten Untersuchungen zur Variation der NO_x -Startwerte (vgl. Abbildung 5-17), dass bei Anwendung der individuellen VOC-Abgas-Mixe von Diesel FAME UCOME und Alkylatbenzin 4T weitere Reduktionen der Ozonbildung zu erwarten sind.

Bei der Betrachtung des $P(O_3)$ -Tagesganges wirken sich die VOC/ NO_x -Start-Verhältnisse in verschiedener Hinsicht aus. Je kleiner die Verhältnisse, desto verhaltener sind die morgendlichen $P(O_3)$ -Maxima und verschieben sich in Richtung späte Abendstunden. Für die Rolle der biogenen VOC-Emissionen auf das Ozonbildungspotential hat dies ebenfalls Konsequenzen. Nur bei kleinen VOC/ NO_x -Start-Verhältnissen und großen NO_x -Startwerten bleibt genügend NO_x übrig, welches zur Ozonbildung nachmittags beitragen kann (vgl. Abbildung 5-19). Hingegen sind bei hohen VOC/ NO_x -Start-Verhältnissen bereits nach einigen Stunden Transport- und Prozessierungszeit nicht mehr genügend Stickoxide vorhanden, um aus dem Abbau der biogenen Emissionen eine effiziente Ozonproduktion aufrecht zu halten. Neben dem $P(O_3)$ -Reduktionspotential des Alkylatbenzin 4T und dem des Biodiesel FAME UCOME hat der Einsatz dieser beiden Kraftstoffe weitere Folgewirkungen. Das Alkylatbenzin 4T besitzt zu einem weitaus höheren CO-Ausstoß (vgl. Tabelle 5-3) an der Reaktivität R_{VOC+CO} verglichen mit dem konventionellen Super E5 (vgl. Tabelle 4-5). Dies wirkt sich reduzierend auf die $P(O_3)$ -Bildung aus, da das CO ein OBF von 0.5 besitzt und keine Tochterprodukte entstehen, die zur Ozonproduktion beitragen.

Tabelle 5-3 zeigt das Verhältnis von der VOC/ NO_x -abhängigen Ozonbildung und von den durchschnittlichen CO_2 -, N_2O -, CO-, HC-, NO- und NO_2 -Emissionsfaktoren bei Einsatz der untersuchten Kraftstoffe gegenüber dem konventionellen Diesel B7 bei dieselartigen Kraftstoffen und gegenüber dem Super E5 bei benzinartigen Kraftstoffen unter RDE-Bedingungen im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen. Dabei kennzeichnen negative Werte eine Reduzierung und positive Werte eine Zunahme der Ozonbildung und der durchschnittlichen Emissionsfaktoren für den jeweiligen Kraftstoff. Im Hinblick auf die Reduktion der Ozonbildung und auf die des durchschnittlichen CO_2 -, N_2O -, CO-, HC-, NO- und NO_2 -Emissionsausstoßes führt der Einsatz von R33 Blue Diesel und der von Biodiesel FAME UCOME sowie von FAME RME zu den ausgeglichensten Werten unter den dieselartigen Kraftstoffen. Hingegen führt der Einsatz von LPG und der von Super E5 zu den ausgeglichensten Werten unter den benzinartigen Kraftstoffen.

Tabelle 5-3: Verhältnis von der VOC/NO_x-abhängigen Ozonbildung P(O₃) und von den durchschnittlichen CO₂-, N₂O-, CO-, HC-, NO- und NO₂-Emissionsfaktoren bei Einsatz der untersuchten Kraftstoffe gegenüber dem konventionellen Diesel B7 bei dieselartigen Kraftstoffen und gegenüber dem Super E5 bei benzinartigen Kraftstoffen unter RDE-Bedingungen im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen. Für die P(O₃)-Werte unter warmen Betriebsbedingungen wurden die Ergebnisse während der Autobahnfahrt herangezogen

	Kraftstoff- typ	Betriebs- zustand	P(O ₃) in ppb/h ppb/h	CO ₂ in g/km g/km	N ₂ O in mg/km mg/km	CO in mg/km mg/km	HC in mg/km mg/km	NO in mg/km mg/km	NO ₂ in mg/km mg/km
Dieselartige Kraftstoffe	Diesel B7	kalt	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
		warm	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	GtL- Diesel	kalt	0.93	1.17	1.07	1.20	1.45	1.31	1.45
		warm	0.97	0.76	0.22	0.95	1.27	0.91	1.16
	R33 Blue Diesel	kalt	1.02	1.12	0.57	1.00	0.63	1.17	1.49
		warm	0.97	0.82	0.39	1.06	0.92	0.85	0.93
	CARE HVO Diesel	kalt	0.81	1.10	0.56	0.90	0.87	1.10	1.56
		warm	0.96	0.83	0.35	1.04	0.68	0.99	1.14
	Biodiesel FAME RME	kalt	1.59	1.15	0.55	0.90	2.62	0.81	0.72
		warm	0.96	0.80	0.31	0.82	1.73	0.70	0.63
Benzinartige Kraftstoffe	Super E5	kalt	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
		warm	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	Ultimate 102	kalt	0.80	1.06	2.39	3.00	4.49	0.63	0.45
		warm	1.28	0.81	1.08	1.23	3.23	0.26	1.00
	Alkylatben- zin 4T	kalt	1.02	0.95	1.87	2.25	3.62	0.56	0.34
		warm	1.44	0.73	3.62	4.59	6.26	0.18	1.00
	LPG	kalt	0.47	1.30	3.55	4.50	1.39	0.82	0.48
		warm	2.51	0.88	0.87	0.95	1.15	0.38	1.00
	Super E10	kalt	0.72	1.03	1.66	2.25	3.12	0.32	0.17
		warm	0.95	0.82	0.45	0.55	0.67	0.39	1.00

Der Einsatz von Biodiesel FAME UCOME mit regelmäßigen Ausheizvorgängen des Partikel-Katalysators führt zu erhöhten $\text{HC}_{\text{Gesamt}}$ -Emissionen (vgl. Abbildung 4-17 und Abbildung 4-18). So muss ins Kalkül gezogen werden, dass dies nicht nur die VOC-Emissionen ansteigen lässt, sondern auch zu einem höheren VOC/ NO_x -Verhältnis führt und zudem eine zusätzliche Quelle für die Partikelbildung darstellt [250]. Jedoch sind die Ausheizvorgängen des Partikel-Katalysators bislang bei der gesetzlichen Abgasnorm unberücksichtigt. Insgesamt ist bei einer Einführung alternativer Kraftstoffe aus deren Emissionsverhalten nur mit einem kleinen Effekt hinsichtlich der Klimafolgewirkung zu rechnen. Es ist zu erwarten, dass der flächendeckende Einsatz von Biodiesel FAME UCOME mit seinem niedrigen $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnis zu einer Abnahme der Klimafolgewirkung beiträgt (vgl. Abbildung 5-8). Andererseits würde die flächendeckende Einführung alternativer benzinartiger Kraftstoffe wie die des Alkylatbenzin 4T zu einem Anstieg des $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Verhältnisses führen, was einem äquivalenten CO_2 -Anstieg von lediglich 1% entspräche (vgl. Kapitel 5.1.3).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, eine luftchemische Bewertung von verbrennungsbedingten Emissionen in der Gasphase von konventionellen sowie alternativen benzin- und dieselartigen Kraftstoffen mittels sekundenaufgelöster Abgasuntersuchungen unter RDE-Betriebsbedingungen durchzuführen. Das entwickelte PEMS erfüllt mit seinen kompakten Außenmaßen zum einen die gesetzlichen RDE-Rahmendbedingungen der EU-Kommission und bietet überdies eine Erweiterung des Substanz-Spektrums über die limitierten Emissionen der Abgasnorm Euro-6 hinaus. Neben den sekundenaufgelösten Messungen von CO, CO₂, O₂, NO, NO₂, N₂O und HC erfolgte mittels integrierter VOC-Kanisterprobenapparatur eine detaillierte GC-MS-Analyse der Abgaszusammensetzung für differenzierten Kohlenwasserstoffe C₂–C₁₃. Neben den untersuchten dieselartigen Kraftstoffen wie dem konventionellen Diesel B7, R33 Blue Diesel, GtL-Diesel, HVO CARE Diesel, Biodiesel FAME UCOME sowie FAME RME wurden benzinartige Kraftstoffe wie das konventionelle Super E5, Super E10, Ultimate 102, Alkylatbenzin 4T sowie LPG analysiert.

Der Einsatz des Biodiesel FAME UCOME zeigt unter **warmen Betriebsbedingungen** das höchste NO_x-Reduktionspotential von etwa 30% gegenüber konventionellem Diesel B7. Hinsichtlich der CO- und HC-Reduzierung ist kein Trend erkennbar. Die benzinartigen Kraftstoffe zeigen ein differenziertes Verhalten hinsichtlich ihrer Emissions-Reduktionspotentiale. Das Alkylatbenzin 4T erreicht eine Reduzierung für NO_x von 78% gegenüber Super E5, jedoch eine Zunahme der HC-Emissionen um den Faktor 4.7. **Im Kaltstart** zeigen benzinartige Kraftstoffe hohe HC-Kaltstartemissionen und dominieren damit den innerstädtischen VOC-Verkehrsmix. Sowohl im Kaltstart als auch unter warmen Betriebsbedingungen dominieren Emissionen dieselartiger Kraftstoffe die NO_x-Emissionen des Straßenverkehrs. Dabei besitzen Biodiesel FAME RME und FAME UCOME die niedrigsten NO_x-Emissionen und GtL-Diesel die höchsten. Hingegen erzielt das Ultimate 102 die höchsten und Super E5 die niedrigsten HC-Kaltstartemissionen unter den benzinartigen Kraftstoffen. **Ausheizeffekte des Partikel-Katalysators** bei Einsatz des konventionellen Diesel B7, R33 Blue Diesel, Biodiesel FAME UCOME und Biodiesel FAME RME führen zu 15-fach höheren HC-Emissionsmengen gegenüber denen der durchschnittlichen HC-Emissionen unter warmen Betriebsbedingungen.

Ein **Vergleich der Emissions-Mix Zusammensetzung und der Kraftstoffzusammensetzung** zeigt bei dieselartigen Kraftstoffen, dass trotz hoher Variation in der Kraftstoff-Zusammensetzung die Emissions-Mixe eine weitgehend einheitliche VOC-

Reaktivitätszusammensetzung beobachtbar ist, welche vornehmlich durch Alkene und Aldehyde bestimmt wird. Bei benzinartigen Kraftstoffen steigt der Aromaten-Anteil im Emissions-Mix mit zunehmenden Aromatengehalt im Kraftstoff. **Modelluntersuchungen zur VOC-Mix-Abhängigkeit der Ozonbildung**, welche als **intrinsische Ozonbildung** bezeichnet wird, führen beim Einsatz von alternativen Kraftstoffen zu einer Reduktion der $P(O_3)$ -Produktion von bis zu 10% gegenüber der von konventionellen Kraftstoffen. Hingegen zeigen **Modelluntersuchungen zur VOC/NO_x-abhängigen Ozonbildung** eine Reduktion um bis zu 50%. Dabei wird die Fähigkeit zur Ozonbildung maßgeblich durch das VOC zu NO_x-Startverhältnis und durch das sich im Verlauf des Transportprozesses einstellende VOC/NO_x-Verhältnis gesteuert.

Hinsichtlich der **Klimawirkung** bewirkt die Einführung alternativer dieselartiger Kraftstoffe eine Reduktion des N₂O/CO₂-Verhältnisses um den Faktor 2. Dementgegen führen alternative benzinartige Kraftstoffe zu höheren N₂O/CO₂-Werten. Eine flächendeckende Einführung des Alkylatbenzin 4T erzielt eine Erhöhung des N₂O/CO₂-Verhältnisses um den Faktor 2. Jedoch ist zukünftig zu erwarten, dass die N₂O/CO₂-Werte des Straßenverkehrs bis 2050 sinken. Der **Einsatz von Drop-In Kraftstoffen** und folglich der Austausch von fossilem Benzin vollständig durch Alkylatbenzin 4T bei Euro-6 Benzinfahrzeugen und fossilen Diesel B7 vollständig durch Biodiesel FAME UCOME bei Euro-5 Dieselfahrzeugen erzielt eine NO_x-Reduktion der gesamten Pkw-Flotte für das Jahr 2021 von 20%, für 2030 von 53% und für 2050 von 88% gegenüber dem Bezugsjahr 2021.

Angesicht der **zukünftigen Ozonbildung** bewirkt die **Elektrifizierung des Verkehrssektors** eine stetige Reduzierung der NO_x- und VOC-Emissionen. Dies verschiebt die VOC/NO_x-Start-Verhältnisse im Isoplethenplot nach links hin zu kleineren Start-Reaktivitäten und führt folglich zu einer Reduktion der Ozonbildung. Der Einsatz von Biodiesel FAME UCOME als Drop-In Kraftstoff bei Diesel-Pkw Euro-5 führt zu einer Reduktion der Ozonbildung aus verkehrstragetragenen Vorläuferemissionen von 1% gegenüber dem Einsatz des konventionellen Diesel B7 im Jahr 2030. Beim Einsatz des Alkylatbenzin 4T wird eine Reduktion von 24% im Jahr 2021, von 22% im Jahr 2030 und von 12% im Jahr 2050 gegenüber dem Einsatz des konventionellen Super E5 ermittelt. Für das Jahr 2050 wurde unter Berücksichtigung der Flottenzusammensetzung bei Einsatz von konventionellen Kraftstoffen eine Reduktion der Ozonbildung von 58% berechnet. Entscheidend bei der Reduktion der Ozonbildung ist der Rückgang der Vorläuferemissionen. Hingegen nachrangig ist die Veränderung der VOC-Mix-Zusammensetzung und das VOC/NO_x-Verhältnis, welches durch den Einsatz alternativer Kraftstoffe entsteht.

Zukünftig sollten für eindeutige Aussagen zur Entwicklung der Ozonproduktion in verkehrsnahen Bereichen Untersuchungen weiterer Fahrzeugklassen der Pkw- und der Lkw-Flotte durchgeführt werden. Somit könnte die Auswirkung des Einsatzes von alternativen Kraftstoffen in Lkws auf die Ozonbildung analysiert werden. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten sekunden aufgelösten Emissionsverhalten von unterschiedlichen Fahrzeugen können als Eingangsgröße sowohl für hochaufgelöste Stadtklima-Modellierungen als auch für die Erstellung von Prognosen in Ozonbildungsstudien genutzt werden. Darüber hinaus könnte der variable Emissionsausstoß und insbesondere der Ausheizvorgang des Partikel-Katalysators bei Einsatz von alternativen diesel- und benzinartigen Kraftstoffen Implikationen für Ansaug-Reinigungsfilter bei Automotive-Brennstoffzellenanwendungen haben und als Grundlage für zukünftige Untersuchungen dienen.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), *Energiekonzept*. für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung. 2010.
- [2] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU), *Klimaschutzplan 2050*. Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung. 2016.
- [3] EUROPÄISCHES PARLAMENT UND RAT DER EUROPÄISCHEN UNION, *VERORDNUNG (EU) 2021/1119 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES*. zur Schaffung des Rahmens für die Verwirklichung der Klimaneutralität und zur Änderung der Verordnungen (EG) Nr. 401/2009 und (EU) 2018/1999 („Europäisches Klimagesetz“). 2021.
- [4] Umweltbundesamt, *Europäische Energie- und Klimaziele*. 2022 [Zugriff am 14.10.22]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/europaeische-energie-klimaziele>.
- [5] Umweltbundesamt, *Treibhausgasemissionen stiegen 2021 um 4,5 Prozent. Bundesklimaschutzministerium kündigt umfangreiches Sofortprogramm an*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/presse/pressemitteilungen/treibhausgasemissionen-stiegen-2021-um-45-prozent>.
- [6] Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, *Klimaschutzbericht 2022*. der Bundesregierung nach § 10 Absatz 1 des Bundes-Klimaschutzgesetzes. 2022.
- [7] Umweltbundesamt, *Indikator: Emission von Treibhausgasen. Emission der von der UN-Klimarahmenkonvention abgedeckten Treibhausgase*. 2022 [Zugriff am 14.10.22]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/umweltindikatoren/indikator-emission-von-treibhausgasen#die-wichtigsten-fakten>.
- [8] Meier, H., *Seminar zu aktuellen Themen der Elektro- und Informationstechnik*. FMS-BERICHT WINTERSEMESTER 2021/2022. Forschungsmethoden-Seminar, Ausgabe 3, Winter 2021/22. Ostbayerische Technische Hochschule Regensburg (OTH). 2022.
- [9] Umweltbundesamt, *Wirkungen auf die Gesundheit. In Deutschland hat sich die Luftqualität in den letzten Jahrzehnten deutlich verbessert*. 2022 [Zugriff am 14.10.22]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/wirkungen-von-luftschadstoffen/wirkungen-auf-die-gesundheit#aussenluft>.
- [10] Umweltbundesamt, *Emissionsquellen. Energie - Verkehr, Mobilität als Emissionsquelle*. 2021 [Zugriff am 14.10.22]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/treibhausgas-emissionen/emissionsquellen#energie-stationar>.
- [11] Klemp, D., Wegener, R., Dubus, R., Javed, U., *Acquisition of temporally and spatially highly resolved data sets of relevant trace substances for model development and model evaluation purposes using a mobile measuring laboratory*. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt, Band/Volume 497. 2020, Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek Verlag.
- [12] Schmitz, T., D. Klemp und D. Kley, *Messungen der Immissionskonzentrationen verschiedener Ozonvorläufersubstanzen in Ballungsgebieten und an Autobahnen. Charakterisierung der Emissionsverhältnisse des Straßenverkehrs unter verschiedenen Verkehrssituationen durch Messungen in Quellnähe*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. 1997.

- [13] Ehlers, C., Klemp, D., Rohrer, F., Mihelčić, D., Wegener, R., Kiendler-Scharr, A. und Wahner, A., *Twenty years of ambient observations of nitrogen oxides and specified hydrocarbons in air masses dominated by traffic emissions in Germany*. Faraday discussions. 2016: pp.407–437 DOI: 10.1039/c5fd00180c.
- [14] Umweltbundesamt, *Ozon-Belastung. Überschreitung von Schwellenwerten*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/ozon-belastung#uberschreitung-von-schwellenwerten>.
- [15] Umweltbundesamt, *Übersicht zur Entwicklung der energiebedingten Emissionen und Brennstoffeinsätze in Deutschland 1990 - 2020*. unter Verwendung von Berechnungsergebnissen der Nationalen Koordinierungsstelle Emissionsberichterstattung. 2022.
- [16] Umweltbundesamt, *Stickstoffdioxid-Emissionen. Entwicklung seit 1990*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland/stickstoffdioxid-emissionen#entwicklung-seit-1990>.
- [17] Klemp, D., Mihelčić, D. & Mittermaier, B., *Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen*. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt, Bd. 21. 2012, Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek Verlag.
- [18] Geng, P., Cao, E., Tan, Q. und Wei, L., *Effects of alternative fuels on the combustion characteristics and emission products from diesel engines: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. **71**: pp.523–534 DOI: 10.1016/j.rser.2016.12.080.
- [19] Bundesministerium für Digitales und Verkehr, *Klimaschutz im Verkehr – Alternative Kraftstoffe. Mobilität*. 2021 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.bmv.de/DE/Themen/Mobilitaet/Klimaschutz-im-Verkehr/Alternative-Kraftstoffe/alternative-kraftstoffe.html>.
- [20] Die Bundesregierung, *Verkehr. Umstieg auf Elektromobilität fördern*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://dserver.bundestag.de/btd/19/186/1918611.pdf>.
- [21] Stępień, Z., *Synthetic automotive fuels*. Combustion Engines. 2022 DOI: 10.19206/CE-152526.
- [22] Nationale Plattform Zukunft der Mobilität (NPM), *WERKSTATTBERICHT ALTERNATIVE KRAFTSTOFFE. KLIMAWIRKUNGEN UND WEGE ZUM EINSATZ ALTERNATIVER KRAFTSTOFFE. ARBEITSGRUPPE 1: Klimaschutz im Verkehr*. **2020**.
- [23] Perner, J., Unteutsch, M. und Lövenich, A., *Die zukünftigen Kosten strombasierter synthetischer Brennstoffe*. Agora Verkehrswende. **2018**.
- [24] Viscardi, R., Bassano, C., Nigliccio, G. und Deiana, P., *The potential of E-fuels as future fuels*. Energia, ambiente e innovazione. 2021 DOI: 10.12910/EAI2021-022.
- [25] Ziegler, M., *Es sind zwingend chemische Speichermöglichkeiten vonnöten*. Synthetische Kraftstoffe. MTZ - Motortechnische Zeitschrift. **2022**: pp.26–29 DOI: 10.1007/s35146-022-0855-1.
- [26] Jenkin, M. E., Saunders, S. M. und Pilling, M. J., *The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development*. Atmospheric Environment. 1997. **31**: pp.81–104 DOI: 10.1016/S1352-2310(96)00105-7.
- [27] Jenkin, M. E., Saunders, S. M., Wagner, V. & Pilling, M. J., *Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds*. 2002 DOI: 10.5194/acpd-2-1905-2002.
- [28] Atkinson, R., *Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x*. Atmospheric Environment. 2000. **34**: pp.2063–2101 DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00460-4.

- [29] Schultz, M. G., Klemp, D. und Wahner, A., *Luftqualität. Entwicklung, Folgen, Risiken und Perspektiven*. in *Klimawandel in Deutschland*, Brasseur, G., Editor. 2017: Springer Berlin Heidelberg: pp. 127–136 DOI: 10.1007/978-3-662-50397-3_13.
- [30] Leighton, P., *Photochemistry of air pollution*. 1971, [Place of publication not identified]: Academic Pr.
- [31] Rohrer, F. und Berresheim, H., *Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation*. *Nature*. 2006. **442**: pp.184–187 DOI: 10.1038/nature04924.
- [32] Ehhalt, D. H., Dorn, H.-P. und Poppe, D., *The chemistry of the hydroxyl radical in the troposphere*. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh. Section B. Biological Sciences*. 1990. **97**: pp.17–34 DOI: 10.1017/S0269727000005273.
- [33] Crutzen, P. J., *The Role of NO and NO₂ in the Chemistry of the Troposphere and Stratosphere*. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 1979. **7**: pp.443–472 DOI: 10.1146/annurev.earth.07.050179.002303.
- [34] Atkinson, R., *Atmospheric reactions of alkoxy and hydroxyalkoxy radicals*. *International Journal of Chemical Kinetics*. 1997. **29**: pp.99–111 DOI: 10.1002/(SICI)1097-4601(1997)29:2<99:AID-KIN3>3.0.CO;2-F.
- [35] Haagen-Smit, A. J. und Fox, M. M., *Photochemical Ozone Formation with Hydrocarbons and Automobile Exhaust*. *Air Repair*. 1954. **4**: pp.105–136 DOI: 10.1080/00966665.1954.10467649.
- [36] Hess, G. D., Carnovale, F., Cope, M. E. und Johnson, G. M., *The evaluation of some photochemical smog reaction mechanisms—I. Temperature and initial composition effects*. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*. 1992. **26**: pp.625–641 DOI: 10.1016/0960-1686(92)90174-J.
- [37] Hess, G. D., Carnovale, F., Cope, M. E. und Johnson, G. M., *The evaluation of some photochemical smog reaction mechanisms—II. Initial addition of alkanes and alkenes*. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*. 1992. **26**: pp.643–651 DOI: 10.1016/0960-1686(92)90175-K.
- [38] Hess, G. D., Carnovale, F., Cope, M. E. und Johnson, G. M., *The evaluation of some photochemical smog reaction mechanisms—III. Dilution and emissions effects*. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*. 1992. **26**: pp.653–659 DOI: 10.1016/0960-1686(92)90176-L.
- [39] Kuhn, M., Builtjes, P., Poppe, D., Simpson, D., Stockwell, W. R., Andersson-Skold, Y., Baart, A., Das, M., Fiedler, F. und Hov, Ø. et al., *Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models*. *Atmospheric Environment*. 1998. **32**: pp.693–709 DOI: 10.1016/S1352-2310(97)00329-4.
- [40] Schönwiese, C.-D., *Klimatologie*, vol 1793, 3. Auflage. 2008, Stuttgart: UTB GmbH.
- [41] Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N., *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*, Third edition. C 2016, Hoboken (N. J.): Wiley.
- [42] Umweltbundesamt, *Emissionsquellen*. 2021 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/treibhausgas-emissionen/emissionsquellen#energie-stationar>.
- [43] Helmholtz Klima Initiative, *Factsheet Nummer 7*. Thema: Luftschadstoffe. 2021.
- [44] Koppmann, R., ed., *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, 1st ed. 2008, New York, NY: John Wiley & Sons, Ltd DOI: 10.1002/9780470988657.

- [45] Urban, S., *Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet*. Dissertation. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt, Bd. 84. 2010, Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek Verlag.
- [46] Wahner, A. und Moortgat, G., *Die Atmosphäre als photochemischer Reaktor*. Chemie in unserer Zeit. 2007. **41**: pp.192–198 DOI: 10.1002/ciuz.200700429.
- [47] Kesselmeier, J. und Staudt, M., *Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology*. Journal of Atmospheric Chemistry. 1999. **33**: pp.23–88 DOI: 10.1023/A:1006127516791.
- [48] Loreto, F. und Fares, S., *Biogenic Volatile Organic Compounds and Their Impacts on Biosphere–Atmosphere Interactions*. in *Climate Change, Air Pollution and Global Challenges*, Matyssek, R., Editor. 2013, [Place of publication not identified]: Elsevier Science: pp. 57–75 DOI: 10.1016/B978-0-08-098349-3.00004-9.
- [49] Lin, Y., Lun, X., Tang, W., Zhang, Z., Jing, X., Fan, C. und Wang, Q., *Characteristics and chemical reactivity of biogenic volatile organic compounds from dominant forest species in the Jing-Jin-Ji area, China*. Forest Ecosystems. 2021. **8** DOI: 10.1186/s40663-021-00322-y.
- [50] Umweltbundesamt, *Luftschadstoff-Emissionen in Deutschland*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland#entwicklung-der-luftschadstoffbelastung>.
- [51] Umweltbundesamt, *Emission flüchtiger organischer Verbindungen ohne Methan (NMVOC). Verursacher*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland/emission-fluechtiger-organischer-verbindungen-ohne#entwicklung-seit-1990>.
- [52] Umweltbundesamt, *Stickstoffdioxid-Emissionen*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland/stickstoffdioxid-emissionen#erfuellungsstand-der-emissionsminderungsbeschlusse>.
- [53] Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie, *Stickstoffdioxid (NO₂). Relative Anteile an den aktuellen Jahresemissionen für Stickstoffdioxid (NO₂) aufgeschlüsselt nach den verschiedenen für NO₂ relevanten Emittentengruppen*. 2017.
- [54] Bates, D. R. und Hays, P. B., *Atmospheric nitrous oxide*. Planetary and Space Science. 1967. **15**: pp.189–197 DOI: 10.1016/0032-0633(67)90074-8.
- [55] Volz, A. und Kley, D., *Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century*. Nature. 1988. **332**: pp.240–242 DOI: 10.1038/332240a0.
- [56] Umweltbundesamt, *Trend der Luftschadstoff-Emissionen*. 2021 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/emissionen-von-luftschadstoffen/trend-der-luftschadstoff-emissionen>.
- [57] Umweltbundesamt, *Quellen der Luftschadstoffe*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/emissionen-von-luftschadstoffen/quellen-der-luftschadstoffe>.
- [58] Umweltbundesamt, *Luftreinhaltung in der EU*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/regelungen-strategien/luftreinhaltung-in-der-eu#beurteilung-und-kontrolle-der-luftreinhaltung-in-der-eu>.
- [59] Umweltbundesamt, *Rechtliche Grundlagen der Luftreinhaltung*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/regelungen-strategien/rechtliche-grundlagen-der-luftreinhaltung>.

- [60] Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, *Verkehr in Zahlen 2021/2022*. 2022. **50**.
- [61] Umweltbundesamt, *Spezifische Emissionen des Straßenverkehrs*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/verkehr/emissionen-des-verkehrs#pkw-fahren-heute-klima-und-umweltvertraglicher>.
- [62] Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, *Verkehr in Zahlen 2020/2021*. 2020. **49**.
- [63] Merker, G. P. & Teichmann, R., *Grundlagen Verbrennungsmotoren*. 2019, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden DOI: 10.1007/978-3-658-23557-4.
- [64] Günter Merker, C. S., *Verbrennungsmotoren. Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung*. Lehrbuch, Auflage 3. 2006, Wiesbaden: Teubner DOI: 10.1007/978-3-8351-9069-6.
- [65] Tschöke, H., Mollenhauer, K. & Maier, R., *Handbuch Dieselmotoren*. VDI Springer Reference, 4. Aufl. 2018. 2018, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden DOI: 10.1007/978-3-658-07697-9.
- [66] Merker, G. P., Schwarz, C. & Teichmann, R. 2012, *Grundlagen Verbrennungsmotoren*. Funktionsweise, Simulation, Messtechnik. ATZ/MTZ-Fachbuch, 6. ed. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.
- [67] Merker, G. & Teichmann, R., *Grundlagen Verbrennungsmotoren*. 2019, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden DOI: 10.1007/978-3-658-23557-4.
- [68] Reif, K., *Abgastechnik für Verbrennungsmotoren*. 2015, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden DOI: 10.1007/978-3-658-09522-2.
- [69] Baum, F., *Luftreinhaltung in der Praxis. Mit 190 Tab.* 1988, München: R. Oldenbourg Verlag.
- [70] Varatharajan, K. und Cheralathan, M., *Effect of aromatic amine antioxidants on NO_x emissions from a soybean biodiesel powered DI diesel engine*. Fuel Processing Technology. 2013. **106**: pp.526–532 DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.023.
- [71] Liu, Y., Ali, A. und Reitz, R. D., *Simulation of Effects of Valve Pockets and Internal Residual Gas Distribution on HSDI Diesel Combustion and Emissions*. in *SAE Technical Paper Series*, MAR. 08, 2004. 2004: SAE International.
- [72] McTaggart-Cowan, G. P., Rogak, S. N., Hill, P. G., Munshi, S. R. und Bushe, W. K., *The effects of fuel dilution in a natural-gas direct-injection engine*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering. 2008. **222**: pp.441–453 DOI: 10.1243/09544070JAUTO705.
- [73] Upatnieks, A., Mueller, C. J. und Martin, G. C., *The Influence of Charge-Gas Dilution and Temperature on DI Diesel Combustion Processes Using a Short-Ignition-Delay, Oxygenated Fuel*. in *SAE Technical Paper Series*, MAY. 11, 2005. 2005: SAE International.
- [74] Van Basshuysen, R. & Schäfer, F., *Handbuch Verbrennungsmotor*. 2017, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden DOI: 10.1007/978-3-658-10902-8.
- [75] Mollenhauer, K., ed., *Handbuch Dieselmotoren*. VDI Springer Reference, 3., neubearb. Aufl. 2007, Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg.
- [76] Mittermaier, B. und Klemp, D., *Messung wichtiger Abgaskomponenten am fahrenden Pkw im realen innerstädtischen Straßenverkehr*. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft. 2004: pp.487–493.

- [77] GW Wirtschafts GmbH, *Fahren mit Gas. Klima schonen, Geld sparen*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://gas-h2.de/transformation-energiesystem/mobil-verkehr/cng-als-kraftstoff/>.
- [78] Shell plc, *GtL-Fuel - Technische Details Version 2.0*. SYNTHETIC TECHNOLOGY FOR CLEANER AIR*. 2021.
- [79] Neste Oyj, *Geringere Emissionen mit Neste MY Renewable Diesel*. 2021.
- [80] Laumann, S., *Klimafreundliche Mobilität*. Bio-CNG Gegenwind für Diesel & Co. emw - Energie.Markt.Wettbewerb. 2017.
- [81] Bundesamt für Umwelt (BAFU) und Schweizerische Metall--Union (SMU), *Einsatzfelder und Nutzen des Alkylatbenzins - Ein Lagebericht*. 2008.
- [82] EMPA, *BUWAL Bericht 99/00*. Untersuchungsbericht Nr. 202114b Nachführung der Emissionsgrundlagen Strassenverkehr. Ergänzung der Messdaten auf das Bezugsjahr 2000. 2004.
- [83] Reif, K., ed., *Grundlagen Fahrzeug- und Motorentchnik*. Bosch Fachinformation Automobil. 2017, Wiesbaden, Heidelberg: Springer Vieweg DOI: 10.1007/978-3-658-12636-0.
- [84] Moschovi, A. M., Giuliano, M., Kourtelesis, M., Nicol, G., Polyzou, E., Parussa, F., Yakoumis, I. und Sgroi, M. F., *First of Its Kind Automotive Catalyst Prepared by Recycled PGMs-Catalytic Performance*. Catalysts. 2021. **11**: p. 942 DOI: 10.3390/catal11080942.
- [85] Gundlapally, S. R., Dudgeon, R. und Wahiduzzaman, S., *Efficient Solution of Washcoat Diffusion-Reaction Problem for Real-Time Simulations*. Emission Control Science and Technology. 2018. **4**: pp.90–102 DOI: 10.1007/s40825-018-0083-9.
- [86] Winkler, A., Ferri, D. und Hauert, R., *Influence of aging effects on the conversion efficiency of automotive exhaust gas catalysts*. Catalysis Today. 2010. **155**: pp.140–146 DOI: 10.1016/j.cattod.2008.11.021.
- [87] Goßlau, D., *Fahrzeugmesstechnik*. 2020, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden DOI: 10.1007/978-3-658-28479-4.
- [88] Pischinger, S. & Seiffert, U., *Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*. ATZ/MTZ-Fachbuch, 9. Auflage. 2021, Wiesbaden: Springer Vieweg DOI: 10.1007/978-3-658-25557-2.
- [89] EUROPÄISCHES PARLAMENT UND RAT DER EUROPÄISCHEN UNION, *VERORDNUNG (EU) 2016/427 DER KOMMISSION vom 10. März 2016. zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 6)*. 2016 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008R0692-20160516>.
- [90] EUROPÄISCHES PARLAMENT UND RAT DER EUROPÄISCHEN UNION, *VERORDNUNG (EU) 2017/ 1347 DER KOMMISSION - vom 13. Juli 2017 - zur Berichtigung der Richtlinie 2007/ 46/ EG des Europäischen Parlaments und des Rates, der Verordnung (EU) Nr. 582/ 2011 der Kommission und der Verordnung (EU) 2017/ 1151 der Kommission zur Ergänzung der Verordnung (EG) Nr. 715/ 2007 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge, zur Änderung der Richtlinie 2007/ 46/ EG des Europäischen Parlaments und des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 692/ 2008 der Kommission sowie der Verordnung (EU) Nr. 1230/ 2012 der Kommission und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 692/ 2008*. 2017.
- [91] EUROPÄISCHES PARLAMENT UND RAT DER EUROPÄISCHEN UNION, *VERORDNUNG (EU) 2017/1151 DER KOMMISSION vom 1. Juni 2017. zur Ergänzung der*

- Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Fahrzeugreparatur- und -wartungsinformationen, zur Änderung der Richtlinie 2007/46/EG des Europäischen Parlaments und des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission sowie der Verordnung (EU) Nr. 1230/2012 der Kommission und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission. 2017.
- [92] EUROPÄISCHES PARLAMENT UND RAT DER EUROPÄISCHEN UNION, *VERORDNUNG (EU) 2017/1154 DER KOMMISSION vom 7. Juni 2017. zur Änderung der Verordnung (EU) 2017/1151 der Kommission zur Ergänzung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge, zur Änderung der Richtlinie 2007/46/EG des Europäischen Parlaments und des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission und der Verordnung (EU) Nr. 1230/2012 der Kommission sowie zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 und der Richtlinie 2007/46/EG des Europäischen Parlaments und des Rates in Bezug auf Emissionen leichter Personenkraftwagen und Nutzfahrzeuge im praktischen Fahrbetrieb (Euro 6)*. 2017 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32017R1154>.
- [93] Bundesamt für Umwelt BAFU, *Die unsichtbare Gefahr*. Der Einsatz für saubere und gesunde Luft ist eine Daueraufgabe. Die Umwelt. 2021.
- [94] Helmholtz Klima Initiative, *Fakten rund ums Klima Emissionen*. 2020.
- [95] Umweltbundesamt, *Die Treibhausgase*. 2021 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/treibhausgas-emissionen/die-treibhausgase>.
- [96] GESTIS-Stoffdatenbank, *Kohlendioxid. CHARAKTERISIERUNG*. 2022 [Zugriff am 3.11.22]; Verfügbar über: <https://gestis.dguv.de/data?name=001120>.
- [97] Zapf, M., Pengg, H., Büttler, T., Bach, C. & Weindl, C., *Kosteneffiziente und nachhaltige Automobile. Bewertung der realen Klimabelastung und der Gesamtkosten - Heute und in Zukunft*, 2., aktualisierte Auflage 2021. 2021, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; Springer Vieweg DOI: 10.1007/978-3-658-33251-8.
- [98] Liebl, J., *DER ANTRIEB VON MORGEN 2020. Den weltweiten antriebsmix finden*. 14. Internationale MTZ-Fachtagung. 2021, [S.l.]: MORGAN KAUFMANN DOI: 10.1007/978-3-658-35294-3.
- [99] Akorli, L. & Koch, S., *E-Fuels: CO₂-neutrale Kraftstoffe der Zukunft. Zukunft der Mobilität - Synthetische Kraftstoffe*. 2023 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://bdi.eu/artikel/news/e-fuels-co2-neutrale-kraftstoffe-der-zukunft/>.
- [100] Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren, *„Wie viel CO₂ steckt in einem Liter Benzin?“*. 2020 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.helmholtz.de/newsroom/artikel/wie-viel-co2-steckt-in-einem-liter-benzin/>.
- [101] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU), *Klimaschutz in Zahlen - Fakten, Trends und Impulse deutscher Klimapolitik, Ausgabe 2021*. 2021.
- [102] Umweltbundesamt, *Klimaschutz im Verkehr. Klimaschutzziele im Verkehrssektor*. 2023 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/verkehr/klimaschutz-im-verkehr>.

- [103] Maus, W., *Zukünftige Kraftstoffe. Energiewende des transports als ein weltweites*. 2019, [Place of publication not identified]: MORGAN KAUFMANN DOI: 10.1007/978-3-662-58006-6.
- [104] Tschöke, H. & Marohn, R., *11. Tagung Einspritzung und Kraftstoffe 2018*. 2019, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden DOI: 10.1007/978-3-658-23181-1.
- [105] Liebl, J., *Heavy-Duty,- On-und Off-Highway-Motoren 2020*. 2021, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden DOI: 10.1007/978-3-658-34362-0.
- [106] GESTIS-Stoffdatenbank, *Distickstoffmonoxid. CHARAKTERISIERUNG*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://gestis.dguv.de/data?name=004230>.
- [107] Artaxo, P., *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*. 2018.
- [108] Gifhorn, A. und Meyer-Pitroff, R., *Einfluß abgasspezifischer Parameter auf die N₂O-Bildung am Pd/Rh-Katalysator*. MTZ - Motortechnische Zeitschrift. 1998. **59**: pp.378–383 DOI: 10.1007/BF03226460.
- [109] Hausberger, S., *N₂O aus mobilen Quellen*. ACCC-Workshop „N₂O und das Kyoto-Ziel“. 2013.
- [110] Mayer, S., *22. Internationales Stuttgarter Symposium. Automobil- und Motorentechnik. Proceedings*, 1. Auflage 2022. 2022, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; Springer Vieweg DOI: 10.1007/978-3-658-37009-1.
- [111] Ecker, S. I., Dornseiffer, J., Baumann, S., Guillon, O., Bouwmeester, H. J. M. und Meulenbergh, W. A., *Measures to Reduce the N₂O Formation at Perovskite-Based Lean NO_x Trap Catalysts under Lean Conditions*. Catalysts. 2021. **11**: p. 917 DOI: 10.3390/catal11080917.
- [112] Reif, K., *DIESELMOTOR-MANAGEMENT. Systeme, komponenten, steuerung und regelung*. 2019, [Place of publication not identified]: MORGAN KAUFMANN DOI: 10.1007/978-3-658-25072-0.
- [113] EUROPÄISCHES PARLAMENT UND RAT DER EUROPÄISCHEN UNION, *RICHTLINIE DES RATES vom 20. März 1970*. zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Abgase von Kraftfahrzeugmotoren mit Fremdzündung. (70/220/EWG). 1970.
- [114] EUROPÄISCHES PARLAMENT UND RAT DER EUROPÄISCHEN UNION, *Verordnung (EG) Nr. 595/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2009 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen und Motoren hinsichtlich der Emissionen von schweren Nutzfahrzeugen (Euro VI) und über den Zugang zu Fahrzeugreparatur- und -wartungsinformationen, zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 und der Richtlinie 2007/46/EG sowie zur Aufhebung der Richtlinien 80/1269/EWG, 2005/55/EG und 2005/78/EG*. 2009.
- [115] EUROPÄISCHES PARLAMENT UND RAT DER EUROPÄISCHEN UNION, *VERORDNUNG (EG) Nr. 715/2007 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 20. Juni 2007*. über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge. 2007.
- [116] EUROPÄISCHES PARLAMENT UND RAT DER EUROPÄISCHEN UNION, *VERORDNUNG (EU) 2018/ 1832 DER KOMMISSION - vom 5. November 2018 - zur Änderung der Richtlinie 2007/ 46/ EG des Europäischen Parlaments und des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 692/ 2008 der Kommission und der Verordnung (EU) 2017/ 1151 der Kommission im Hinblick auf die Verbesserung der emissionsbezogenen Typgenehmigungsprüfungen und -verfahren für leichte Personenkraftwagen und Nutzfahrzeuge, unter anderem in Bezug auf die Übereinstimmung in Betrieb befindlicher*

- Fahrzeuge und auf Emissionen im praktischen Fahrbetrieb und zur Einführung von Einrichtungen zur Überwachung des Kraftstoff- und des Stromverbrauchs.* 2018.
- [117] Umweltbundesamt, *Pkw und leichte Nutzfahrzeuge.* 2020 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/verkehr/emissionsstandards/pkw-leichte-nutzfahrzeuge#die-europaische-abgas-gesetzgebung>.
- [118] Kroher, T., *WLTP statt NEFZ: So funktioniert das neue Messverfahren.* ADAC. 2022.
- [119] Roß, T. & Heine, A., *DER VERBRENNUNGSMOTOR - EIN ANTRIEB MIT VERGANGENHEIT UND ZUKUNFT.* Beiträge zu. 2018, [Place of publication not identified]: MORGAN KAUFMANN DOI: 10.1007/978-3-658-19291-4.
- [120] Tschöke, H., *REAL DRIVE EMISSIONS RDE. Gesetzgebung, vorgehensweise, messtechnik.* 2019, [Place of publication not identified]: MORGAN KAUFMANN DOI: 10.1007/978-3-658-21079-3.
- [121] Appel, D., Wagner, U. und Koch, T., *Untersuchung zum Gesamtfehler bei Emissionsmessungen auf der Straße.* MTZ - Motortechnische Zeitschrift. 2019. **80**: pp.66–72 DOI: 10.1007/s35146-019-0024-3.
- [122] Volkswagen AG, ed., *WLTP: Mandatory Measures 2019. Evaporative Emission (EVAP).* 2019.
- [123] Küçükay, F., *GRUNDLAGEN DER FAHRZEUGTECHNIK. Antriebe, Getriebe, Energieverbrauch, Bremsen, Fahrdynamik, Fahrkomfort.* 2022: Springer Vieweg DOI: 10.1007/978-3-658-36727-5.
- [124] Kraftfahrtbundesamt, *21. Bekanntmachung zur Fahrzeugsystematik (SV 1).* 2018.
- [125] Kraftfahrtbundesamt, *Schadstoff-Typprüfwerte von Kraftfahrzeugen zur Personenbeförderung mit höchstens neun Sitzplätzen und Wohnmobilen. (Klasse M1: Pkw, Wohnmobile).* 2022.
- [126] EUROPÄISCHES PARLAMENT UND RAT DER EUROPÄISCHEN UNION, *VERORDNUNG (EG) Nr. 715/2007 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 20. Juni 2007.* über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge. 2007.
- [127] Kroher, T. und Paulsen, T., *Euro-7-Abgasnorm: Die geplante Reform im ADAC Check.* ADAC. 2021.
- [128] Stegmaier, G., Gulde, D. und Baumann, U., *Die neue Abgasnorm Euro 7. Gibt's noch Hoffnung für den Verbrenner?* 2020.
- [129] Schwarzer, C. M., *Abgasnorm Euro 7: Entwurf der EU-Kommission mit Verschärfungen und neuen Grenzen.* heise online. 2022.
- [130] Paulweber, M., *Mess- und Prüfstandstechnik.* 2014, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden DOI: 10.1007/978-3-658-04453-4.
- [131] AVL List GmbH, *Der moderne Abgasrollenprüfstand.* für konventionelle und neue Antriebstechnologien. 2018.
- [132] Borgeest, K. & Wegener, G., *Messtechnik und Prüfstände für Verbrennungsmotoren. Messungen am Motor, Abgasanalytik, Prüfstände und Medienversorgung, 2., aktualisierte und erweiterte Auflage* 2020. 2020, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; Springer Vieweg DOI: 10.1007/978-3-658-29105-1.

- [133] Gerstenberg, J., Schyr, C., Sterzing-Oppel, S. und Trenkle, D., *Effiziente RDE-Entwicklung mittels Engine-in-the-Loop-Prüfstand*. MTZ - Motortechnische Zeitschrift. 2017. **78**: pp.18–27 DOI: 10.1007/s35146-017-0042-y.
- [134] Ehlers, C. & Klemp, D., *Untersuchungen zur Luftqualität in Bad Homburg*. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt, Band 353. 2017, Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek Verlag.
- [135] Bishop, G. A., Starkey, J. R., Ihlenfeldt, A., Williams, W. J. und Stedman, D. H., *IR Long-Path Photometry: A Remote Sensing Tool for Automobile Emissions*. Analytical Chemistry. 1989. **61**: 671A-677A DOI: 10.1021/ac00185a746.
- [136] Jimenez-Palacios, J. L., *Understanding and quantifying motor vehicle emissions with vehicle specific power and TILDAS remote sensing*. 1998.
- [137] Borken-Kleefeld, J. und Dallmann, T., *Remote sensing of motor vehicle exhaust emissions*. 2018.
- [138] Lau, C. F., Rakowska, A., Townsend, T., Brimblecombe, P., Chan, T. L., Yam, Y. S., Močnik, G. und Ning, Z., *Evaluation of diesel fleet emissions and control policies from plume chasing measurements of on-road vehicles*. Atmospheric Environment. 2015. **122**: pp.171–182 DOI: 10.1016/j.atmosenv.2015.09.048.
- [139] Pöhler, D., *Messung realer Fahrzeugemissionen mit dem „Plume Chasing“-Verfahren*. Luftqualität an Straßen 2019. 2019.
- [140] Davison, J., Bernard, Y., Borken-Kleefeld, J., Farren, N. J., Hausberger, S., Sjödin, Å., Tate, J. E., Vaughan, A. R. und Carslaw, D. C., *Distance-based emission factors from vehicle emission remote sensing measurements*. The Science of the total environment. 2020. **739**: p. 139688 DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139688.
- [141] Bundesamt für Umwelt BAFU, *Remote RDE Messtechnik Validierung*. Abschlussbericht. 2019.
- [142] Maschmeyer, H., Kluin, M. und Beidl, C., *Real Driving Emissions — Ein Paradigmenwechsel in der Entwicklung*. MTZ - Motortechnische Zeitschrift. 2015. **76**: pp.36–41 DOI: 10.1007/s35146-014-2022-9.
- [143] Liebl, J., *EXPERTEN-FORUM POWERTRAIN. Simulation und Test 2019*. Vom Prüfstand bis Big Data – ganzheitliche Validierung-in-the-Loop. 2020: Springer Vieweg DOI: 10.1007/978-3-658-28707-8.
- [144] Bargende, M., Reuss, H.-C. & Wiedemann, J., *Automobil- und Motorentechnik. 17. Internationales Stuttgarter Symposium*. Proceedings. 2017, Wiesbaden: Springer Vieweg DOI: 10.1007/978-3-658-16988-6.
- [145] Wiegand, G., *Gasmesstechnik in Theorie und Praxis. Messgeräte, Sensoren, Anwendungen*. 2016, Wiesbaden: Springer Vieweg.
- [146] Umweltbundesamt, *Wie wirken sich Stickstoffoxide auf die menschliche Gesundheit aus?* 2013 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/service/uba-fragen/wie-wirken-sich-stickstoffoxide-auf-die-menschliche>.
- [147] Umweltbundesamt, *Stickstoffdioxid: Gesundheitliche Bedeutung von Grenzwerten*. 2019 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschadstoffe-im-ueberblick/stickstoffoxide/stickstoffdioxid-gesundheitliche-bedeutung-von#fragen-und-antworten>.
- [148] item Industrietechnik GmbH, *Profil 6 30x30 leicht, natur*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.item24.com/de-de/profil-6-30x30-leicht-natur-41906>.

- [149] Victron Energy, *MultiPlus - Victron Energy*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.victronenergy.de/inverters-chargers/multiplus-12v-24v-48v-800va-3kva>.
- [150] Victron Energy, *SmartShunt - Victron Energy*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.victronenergy.com/upload/documents/Datasheet-SmartShunt-DE.pdf>.
- [151] Victron Energy, *Color Control GX - Victron Energy*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.victronenergy.de/panel-systems-remote-monitoring/color-control>.
- [152] Sensors Inc., *SEMTECH EFM-HS - Exhaust Flow Measurement*. 2020 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://sensors-inc.com/Products/SEMTECH/EFM-HS>.
- [153] ABB Automation, *Advance Optima—Leistungsstark in der Messtechnik Infrarot-Analysatormodul Uras 14*. Geschäftsgebiet Analysentechnik. 1999.
- [154] ABB Automation, *Advance Optima—Leistungsstark in der Messtechnik Prozessphotometer Limas 11 – Das Multitalent*. Geschäftsgebiet Analysentechnik. 2001.
- [155] BRONKHORST DEUTSCHLAND NORD GMBH, *LOW-ΔP-FLOW F-101E*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.bronkhorst.com/de-de/produkte/gas-durchfluss/low-p-flow/f-101e/>.
- [156] ABB Automation, *FID Analyser BROCHURE*. 2013.
- [157] European Environment Agency, *EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme)*. 2022.
- [158] Janson, S., Buers, H.-J., Rohrer, F. & Klemp, D., *Methode zur Quantifizierung des Dieselrußanteils im Feinstaub. Neue Entwicklungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität*. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt. 2008.
- [159] Schmitz, T., Hassel, D. und Weber, F.-J., *Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars*. Atmospheric Environment. 2000. **34**: pp.4639–4647 DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00303-4.
- [160] Wegener, R., Brauers, T., Koppmann, R., Rodríguez Bares, S., Rohrer, F., Tillmann, R., Wahner, A., Hansel, A. und Wisthaler, A., *Simulation chamber investigation of the reactions of ozone with short-chained alkenes*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 2007. **112** DOI: 10.1029/2006JD007531.
- [161] Sensors Inc., *Semtech EFM-HS - High Speed Exhaust Flow Meter*. User Manual. 2012.
- [162] WOW! Würth Online World GmbH, *Kfz Diagnosegerät Diagnoseinterface Snooper+*. 2020 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: https://www.wow-portal.com/web/de/wow/produkte/diagnose/snooper_plus.php.
- [163] WOW! Würth Online World GmbH, *WOW! Software Handbuch ab Version 5.00.9*. 2020.
- [164] Tragant Handels- und Beteiligungs GmbH, *Navilock NL-8022MU USB 2.0 Multi GNSS Empfänger u-blox 8 4,5 m*. 2020 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.navilock.de/produkt/62532/merkmale.html>.
- [165] Ehlers, C., *Mobile Messungen. Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen*. Dissertation. 2013, Köln.
- [166] MeasX, *DASYLab – Allroundsoftware für die Messtechnik*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.measx.com/de/produkte/software/dasylab>.
- [167] Riverbank Computing, *PyQt - Introduction*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://riverbankcomputing.com/software/pyqt/>.
- [168] Cortesi, D., *PyInstaller Manual — PyInstaller 5.6.2 documentation*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://pyinstaller.org/en/stable/>.

- [169] Modbus, *Specification and Implementation Guide for MODBUS over serial line*. 2006.
- [170] PyModbus, *Welcome to PyModbus's documentation! — PyModbus 3.1.0 documentation*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://pymodbus.readthedocs.io/en/latest/#>.
- [171] HBM, *P3 Top Class: Präziser Druckaufnehmer der Spitzenklasse*. 2020 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: https://www.hbm.com/de/2480/p3-top-class-druckaufnehmer-mit-temperaturkompensation/?product_type_no=P3%20Top%20Class:%20Pr%C3%A4ziser%20Druckaufnehmer%20der%20Spitzenklasse.
- [172] NATIONAL INSTRUMENTS CORP., *USB-6218. Multifunktions-I/O-Geräte*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.ni.com/docs/en-US/bundle/usb-6218-specs/page/specs.html>.
- [173] NATIONAL INSTRUMENTS CORP., *NI-DAQmx Python Documentation — NI-DAQmx Python API 0.6 documentation*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://nidaqmx-python.readthedocs.io/en/latest/>.
- [174] UML®, *Unified Modeling Language. About the Unified Modeling Language Specification Version 2.5.1*. 2017 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.omg.org/spec/UML/>.
- [175] Schröder, G., *Neue Norm zur Auswahl eines geeigneten Verfahrens zur Lecksuche und Dichtheitsprüfung*. ZfP-Zeitung. 2001. **74**.
- [176] Zallinger, M., *Mikroskopische Simulation der Emissionen von Personenkraftfahrzeugen*. Dissertation. 2010.
- [177] Dippold, M., *Entwicklung eines Simulationsmodells zur Ermittlung von Energieverbrauch und Emissionen auf Verkehrsnetzwerken*. Dissertation. 2016.
- [178] Hassel, D., Dursbeck, F. und Brosthaus, J., eds., *Das Abgasemissionsverhalten von Personenkraftwagen in der Bundesrepublik Deutschland. Abgasemissionen der Baujahre 1986-1990*. Abschlußbericht, UBA-Forschungsbericht, 104 05 152. 1994.
- [179] Joumard, R., Jost, P., Hickman, J. und Hassel, D., *Hot passenger car emissions modelling as a function of instantaneous speed and acceleration*. Science of The Total Environment. 1995. **169**: pp.167–174 DOI: 10.1016/0048-9697(95)04645-H.
- [180] Bundesamt für Umwelt BAFU, Umweltbundesamt, Umweltbundesamt AT, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie ADEME, Trafikverket und Miljødirektoratet, *HBEFA 4.2 Documentation of updates*. 2022.
- [181] Umweltbundesamt, *Emissionsdaten. HBEFA & TREMOD*. 2023 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/verkehr/emissionsdaten>.
- [182] Hausberger, S. und Dippold, M., *PHEM*. Passenger car and Heavy duty Emission Model. 2020.
- [183] Matzer, C., *Bestimmung von Kraftstoffverbrauch und Abgasemissionen von Pkw in realen Betriebszuständen mittels Messung und Simulation*. Dissertation. 2020, Graz.
- [184] Hausberger, S., *Simulation of real world vehicle exhaust emissions*. Zugl.: Graz, Univ., Habil.-Schr., 2003. VKM-THD Mitteilungen, vol 82. 2003, Graz: Verlag der Technischen Universität Graz.
- [185] Jost P., Hassel D., Weber F.-J., *Emission and fuel consumption modeling based on continuous measurements. Deliverable No. 7 of the Drive Project V 1053, TÜV Rheinland, Köln*. 1992.

- [186] Hilgers, M., *Kraftstoffverbrauch und Verbrauchsoptimierung*. Nutzfahrzeugtechnik lernen, 1. Auflage. 2016, Wiesbaden: Springer Vieweg DOI: 10.1007/978-3-658-12751-0.
- [187] Ligterink, N. E., Van Zyl, P. S. & Heijne, V. A., *Dutch CO₂ emission factors for road vehicle*. 2016 DOI: 10.13140/RG.2.1.3015.8965.
- [188] Klemp, D., Wegener, R., Dubus, R., Karadurmus, L., Kille, N. & Tan, Z., *Distribution of trace gases with adverse effects on fuel cells*. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt, Band 539. 2021, Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek Verlag.
- [189] Dodge, M. C., *Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships*. 1977: International Conference on Photochemical Oxidant Pollution and its Control.
- [190] Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N., *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*, Third edition. C 2016, Hoboken (N. J.): Wiley.
- [191] Madronich, S. und Calvert, J. G., *Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 1990. **95**: p. 5697 DOI: 10.1029/JD095iD05p05697.
- [192] Conrad, R. und Seiler, W., *Localization of microbial activities relevant to the emission of nitrous oxide from the soil into the atmosphere*. Soil Biology and Biochemistry. 1985. **17**: pp.893–895 DOI: 10.1016/0038-0717(85)90154-3.
- [193] Klemp, D. & Mittermaier, B., *Speciated analysis of biogenic VOCs during the ECHO-Campaign*. Geophysical Research Abstracts. 2004.
- [194] Volkswagen AG, *WLTP Testverfahren Wissenswertes*. 2023 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.volkswagen.de/de/besitzer-und-service/ueber-ihr-auto/kundeninformationen/rechtliches/wltp.html>.
- [195] Schmitz, S., *Schadstoffemissionen des Straßenverkehrs in der Bundesrepublik Deutschland. 6. Symposium, München, 4.-6. Dezember 1991 : proceedings*. in *Informatik für den Umweltschutz*, Hälker, M. und Jaeschke, A., Editors. 1992, Berlin <etc.>: Springer: pp. 1–10 DOI: 10.1007/978-3-642-77164-4_1.
- [196] Polinowski, V., Klemp, D. und Wegener, R., *Luftchemische Bewertung alternativer Energieträger*. Abschlussbericht Virtuelles Institut Strom zu Gas und Wärme (2023) Band III. BEWERTUNG DES EINSATZES UND DER AUSWIRKUNGEN ALTERNATIVER KRAFTSTOFFE FÜR DIE ENTWICKLUNG DER ZUKÜNFTIGEN REGIONALEN INFRASTRUKTUR. 2023: pp.250–320.
- [197] Bundesamt für Umwelt BAFU, Umweltbundesamt, Umweltbundesamt AT, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie ADEME, Trafikverket und Miljødirektoratet, *HBEFA 4.1*. Development Report. 2019.
- [198] ADAC e.V., *Überprüfung der Funktions- und Leistungsfähigkeit hardwareseitig umgerüsteter Euro 5-Dieselfahrzeuge im Alltagsbetrieb*. Durchführung eines Alltagstests über 50.000 km mit regelmäßiger Vermessung der Abgasemissionen im Zulassungszyklus WLTC und Realbetrieb (RDE). 2019.
- [199] Chen, Y. und Borken-Kleefeld, J., *NO_x Emissions from Diesel Passenger Cars Worsen with Age*. Environmental science & technology. 2016. **50**: pp.3327–3332 DOI: 10.1021/acs.est.5b04704.
- [200] Davison, J., Rose, R. A., Farren, N. J., Wagner, R. L., Wilde, S. E., Wareham, J. V. und Carslaw, D. C., *Gasoline and diesel passenger car emissions deterioration using on-road emission measurements and measured mileage*. Atmospheric Environment. 2022. **14**: p. 100162 DOI: 10.1016/j.aeoa.2022.100162.

- [201] Technische Universität Graz, *NO_x-Abgasmesswerte für Euro-5- und Euro-6-Diesel-Pkw*. HBEFA Version 3.3. 2018.
- [202] Deutsche Umwelthilfe e.V., *NO_x- und CO₂-Messungen an Euro 6- und Euro 5-Pkw im realen Fahrbetrieb*. Wintermessungen 2017 - 2018. 2018.
- [203] Liu, Y., Martinet, S., Louis, C., Pasquier, A., Tassel, P. und Perret, P., *Emission Characterization of In-Use Diesel and Gasoline Euro 4 to Euro 6 Passenger Cars Tested on Chassis Dynamometer Bench and Emission Model Assessment*. Aerosol and Air Quality Research. 2017. **17**: pp.2289–2299 DOI: 10.4209/aaqr.2017.02.0080.
- [204] Matzer, C., *Update of Emission Factors for HBEFA Version 4.1*. Tech. Rep. 2019.
- [205] Keller, M., Stefan Hausberger, Matzer, C., Wüthrich, P. und Notter, B., *HBEFA Version 3.3. Hintergrundbericht*. 2017.
- [206] Umweltbundesamt, *Hintergrundinformationen zur Version 4.1 des Handbuchs für Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs (HBEFA)*. Datengrundlagen, wichtige Neuerungen und ausgewählte Ergebnisse. 2019.
- [207] Ecotrade Group, *Wie viele Kilometer hält ein Katalysator?* 2023 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.ecotradegroup.com/de/FAQ/wie-viele-kilometer-haelt-ein-katalysator>.
- [208] Stefan, R., *Untersuchung der Sulfatierung und Desulfatierung von Stickoxidspeichermaterialien für NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren*. Dissertation. 2002.
- [209] Autolexikon, *Katalysator im Auto - Aufbau, Funktion und Lebensdauer*. Das Wissensportal rund um Ihr Auto. 2023 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.mein-autolexikon.de/abgasanlage/katalysator.html>.
- [210] Weber, C., Sundvor, I. und Figenbaum, E., *Comparison of regulated emission factors of Euro 6 LDV in Nordic temperatures and cold start conditions: Diesel- and gasoline direct-injection*. Atmospheric Environment. 2019. **206**: pp.208–217 DOI: 10.1016/j.atmosenv.2019.02.031.
- [211] Ko, J., Jin, D., Jang, W., Myung, C.-L., Kwon, S. und Park, S., *Comparative investigation of NO_x emission characteristics from a Euro 6-compliant diesel passenger car over the NEDC and WLTC at various ambient temperatures*. Applied Energy. 2017. **187**: pp.652–662 DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.11.105.
- [212] Kriek, M., Günther, M., Pischinger, S., Kramer, U. und Thewes, M., *Effects of LPG Fuel Formulations on Knock and Pre-Ignition Behavior of a DI SI Engine*. SAE International Journal of Engines. 2016. **9**: pp.237–251.
- [213] Van Basshuysen, R., *Ottomotor mit Direkteinspritzung. Verfahren, Systeme, Entwicklung, Potenzial*. ATZ/MTZ-Fachbuch, 3rd ed. 2013, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; Springer Vieweg.
- [214] Paschotta, R., *Benzin*. 2023 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.energie-lexikon.info/benzin.html>.
- [215] Günther, D., Tarakji, Y. und Gniffke, P., *Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und dem Kyoto-Protokoll 2023*. Nationaler Inventarbericht zum Deutschen Treibhausgasinventar 1990 - 2021. **2023**.
- [216] Bergk, F., Heidt, C., Knörr, W. & Keller, M., *Erweiterung der Software TREMOD um zukünftige Fahrzeugkonzepte, Antriebe und Kraftstoffe*. Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen, Heft 113, 1. Auflage. 2016, Bremen: Fachverlag NW in der Carl Schöne-mann Verlag GmbH.

- [217] Umweltbundesamt, *Aktualisierung der Modelle TREMOD/TREMOD-MM für die Emissionsberichterstattung 2020 (Berichtsperiode 1990-2018)*. Berichtsteil TREMOD. 116/2020. 2020.
- [218] Umweltbundesamt, *Emissionen von Luftschadstoffen*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/emissionen-von-luftschadstoffen>.
- [219] Grosso, M. & Rigamonti, L., *Experimental assessment of N₂O emissions from waste incineration: the role of NO_x control technology*. 2009: José M.P. Vieira, Paulo J. Ramisio, Ana I.E. Silveira.
- [220] Schlaich, J., *Ingenieurbauführer Baden-Württemberg*, 1. Auflage. 1999, Berlin: Bauwerk-Verl.
- [221] Karadurmus, L. 2023, *Investigations of VOC-pattern by CMB analysis*. Mündlich, Manuskript in Vorbereitung, Jülich.
- [222] Kajgo, M., *Untersuchung eines alternativen NH₃-Speicher- und Dosiersystems für die SCR-Anlage eines leichten Nutzfahrzeuges*. Masterarbeit. 2016.
- [223] Umweltbundesamt, *Klimaschutzbeitrag des Verkehrs bis 2050*. Texte 56/2016. Für Mensch und Umwelt. 2016.
- [224] Blanck, R., Hacker, F., Kasten, P., Schönaue, M. und Zimmer, W., *Die Zukunft der Mobilität nachhaltig gestalten. Intermodale Verkehrskonzepte*. in *Mobilität der Zukunft*, Siebenpfeiffer, W., Editor. 2021, Berlin: Springer Vieweg: pp. 321–336 DOI: 10.1007/978-3-662-61352-8_21.
- [225] Bundesministerium für Digitales und Verkehr, *Verkehr in Zahlen 2022/2023*. 51. Jahrgang. 2022.
- [226] Shell plc und Prognos AG, *Shell PKW-Szenarien bis 2040*. Fakten, Trends und Perspektiven für Auto-Mobilität. 2014.
- [227] Dudenhöffer, F., *Die große Zeit des Autos kommt erst*. Wirtschaftsdienst. 2022. **102**: pp.36–39 DOI: 10.1007/s10273-022-3171-y.
- [228] Umweltbundesamt, *Stickstoffdioxid-Belastung*. 2022 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/stickstoffdioxid-belastung>.
- [229] Schäfer, P., *Neue Katalysatorheizung von Eberspächer reduziert Emissionen*. springerprofessional.de. 2021.
- [230] Feil, F., *Förderung für Plug-in-Hybride endet: Entscheidung richtig, Umsetzung falsch*. t3n Magazin. 2022.
- [231] Kroher, T. und Paulsen, T., *Förderung für Elektroautos 2023: So kommen Sie an den Umweltbonus*. ADAC. 2023.
- [232] Black, F., Tejada, S. und Gurevich, M., *Alternative fuel motor vehicle tailpipe and evaporative emissions composition and ozone potential*. Journal of the Air & Waste Management Association (1995). 1998. **48**: pp.578–591 DOI: 10.1080/10473289.1998.10463715.
- [233] Umweltbundesamt, *Benzol. Luftschadstoffe im Überblick*. 2021 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschadstoffe-im-ueberblick/benzol>.
- [234] Deutsche Forschungsgemeinschaft, *Bedeutung, Benutzung und Ableitung von MAK-Werten*. in *MAK- und BAT-Werte-Liste 2015*. 2015: John Wiley & Sons, Ltd: pp. 9–18 DOI: 10.1002/9783527694983.ch1.

- [235] Corant GmbH, *Grenzwerte für Luftschadstoffe - Überblick*. 2023 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.air-q.com/grenzwerte>.
- [236] Suva Sozialversicherung der Schweiz, *Grenzwerte am Arbeitsplatz: Aktuelle MAK- und BAT-Werte*. 2023 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: https://www.suva.ch/de-ch/services/grenzwerte?sc_lang=de-CH#gnw-location=%2F.
- [237] Graham, L. A., Belisle, S. L. und Baas, C.-L., *Emissions from light duty gasoline vehicles operating on low blend ethanol gasoline and E85*. Atmospheric Environment. 2008. **42**: pp.4498–4516 DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.01.061.
- [238] Puricelli, S., Casadei, S., Bellin, T., Cernuschi, S., Faedo, D., Lonati, G., Rossi, T. und Grosso, M., *The effects of innovative blends of petrol with renewable fuels on the exhaust emissions of a GDI Euro 6d-TEMP car*. Fuel. 2021. **294**: p. 120483 DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120483.
- [239] Talke, A., Misz, U., Konrad, G., Heinzel, A., Klemp, D. und Wegener, R., *Influence of urban air on proton exchange membrane fuel cell vehicles – Long term effects of air contaminants in an authentic driving cycle*. Journal of Power Sources. 2018. **400**: pp.556–565 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.063.
- [240] Zhai, Y., Bethune, K., Dorn, S., Bender, G. und Rocheleau, R., *Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis on SO₂ Contamination in PEMFCs*. ECS Transactions. 2010. **28**: pp.313–323 DOI: 10.1149/1.3502363.
- [241] Talke, A., Misz, U., Konrad, G. und Heinzel, A., *Impact of Air Contaminants on Subscale Single Fuel Cells and an Automotive Short Stack*. J. of Electrical Engineering. 2015. **3** DOI: 10.17265/2328-2223/2015.02.003.
- [242] Pudenz, K., *Wie Brennstoffzellen trotz Schadstoffbelastung leistungsfähig bleiben*. Automobil + Motoren. springerprofessional.de. 2015.
- [243] Umweltbundesamt, *Stickstoffoxide. Emittenten*. 2023 [Zugriff am 15.01.26]; Verfügbar über: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschadstoffe-im-ueberblick/stickstoffoxide>.
- [244] Haas, T. und Schütt, M., *Corona und Mobilität*. Eine Einschätzung zu den Auswirkungen des Konjunkturpakets. PROKLA Zeitschrift für kritische Sozialwissenschaft. 2020. **50**: pp.545–552 DOI: 10.32387/prokla.v50i200.1902.
- [245] Crutzen, P. J., Lawrence, M. G. und Poschl, U., *On the background photochemistry of tropospheric ozone*. Tellus B. 1999. **51**: pp.123–146 DOI: 10.1034/j.1600-0889.1999.00010.x.
- [246] Levy, H., *Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted*. Science (New York, N.Y.). 1971. **173**: pp.141–143 DOI: 10.1126/science.173.3992.141.
- [247] Wang, C., Huang, X.-F., Han, Y., Zhu, B. und He, L.-Y., *Sources and Potential Photochemical Roles of Formaldehyde in an Urban Atmosphere in South China*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 2017. **122**: 11,934–11,947 DOI: 10.1002/2017JD027266.
- [248] Volkswagen AG, *Nicht limitierte Automobil-Abgaskomponenten. Forschung: Physikalisch-chemische Messtechnik*. 1988.
- [249] Oswald, W., *Deutsche Autos*, 2. Aufl. 2003, Stuttgart: Motorbuch-Verl.
- [250] Dubus, R. 2023, *Langkettige VOC-Emissionen begünstigen die Partikelbildung*. Mündlich, Jülich.

- [251] Klemp, D., *Resultate aktueller Modellstudien zur Photooxidantienbildung mittels MCM-3.3.1. P(O3)-Isoplethenplots „Reiner Kohlenwasserstoffe“*. 2021, Jülich.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Ablaufdiagramm der Dissertation	4
Abbildung 2-1: Schematische Darstellung luftchemischer Prozesse mit den Reaktionen der VOCs, der Stickoxide ($\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$), des Kohlenmonoxids (CO) und der kurzlebigen Radikale ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{HO}_2$, $\cdot\text{RO}_2$) die zur Ozonbildung (O_3) führen nach [17,28,29]	6
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Troposphäre mit der planetaren Grenzschicht, der darüberliegenden freien Troposphäre und mit den zwei typischen Emissionsquellen städtisches Gebiet (links) und ländliches Gebiet (rechts). Troposphärisches Ozon (O_3) und Photooxidantien entstehen aus den Kohlenwasserstoffen (VOC) und Kohlenstoffmonoxid (CO) in Gegenwart der Stickoxide (NO_x) durch photochemische Oxidation mittels Strahlung $h\nu$. Zudem existieren primäre gebildete Partikel und sekundäre organische Partikel (SOA) in der Troposphäre nach Koppmann[44] und Urban[45]	11
Abbildung 2-3: Emissionen der CO, NO_x , NMVOC und Partikel (PM ₁₀) nach Emittentengruppen in Deutschland für die Jahre 1995, 2000, 2010 und 2020 in Kilotonnen nach UBA [50,56,57]	13
Abbildung 2-4: Relative Anteile der Emittentengruppen an den Gesamtemissionen von CO, NO_x , NMVOC und Partikel (PM ₁₀) in Deutschland für das Jahr 2020 in % nach UBA [57] .	14
Abbildung 2-5: Zusammensetzung der prozentualen Gesamtemissionen aus dem Anteil des Straßenverkehrs und dem Anteil der Emissionen von Flug-, Schienen- und Schiffsverkehr in Deutschland für das Jahr 2020 in % nach UBA [50,56,57]	15
Abbildung 2-6: Schadstoffkonzentrationsverlauf von NO_x , CO und HC im Abgas in Abhängigkeit des Luftverhältnisses λ vor dem Katalysator eines a) Dieselmotors (links) nach Tschöke et al. [65] und b) eines Ottomotors (rechts) nach Merker et al.[66] (zitiert mit Genehmigung des Verlags; Lizenznummer: 5576711439641)	16
Abbildung 2-7: Relative Anteile der Rohemissionen vor Katalysator in Volumenprozent eines a) Dieselmotors und b) Ottomotors in Anlehnung an Merker et al.[64,67]	17
Abbildung 2-8: Phasen des Kaltstarts nach [83]	22
Abbildung 2-9: CO- und HC-Umsatz in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur nach Baumgarten et al. [88] (zitiert mit Genehmigung des Verlags; Lizenznummer: 5419530177395)	23
Abbildung 2-10: Kaltstartanteile von Fahrzeugen mit der Abgasnorm Otto Euro-6, Diesel Euro-4 und Diesel Euro-6 in % nach [76] und [93] unter Verwendung des gleichen Dynamometer-Zyklus	24

Abbildung 2-11: Fahrgeschwindigkeiten und Dauer des NEFZ- und WLTC-Fahrzyklus [114,115] und einer aufgezeichneten Fahrkurve unter RDE-Bedingungen einer eigenen Messfahrt in Jülich	30
Abbildung 2-12: Zeitliche Entwicklung der Emissionsgrenzwerte der Europäischen Abgasnorm Euro-1 bis Euro-6 sowie und die damit einhergehenden Fahrzyklen für Diesel-Pkw (oben) und Benzin-Pkw (unten) in g/km [124,125] sowie der Hinweis auf die zukünftig geplante Einführung der Abgasnorm Euro-7 mit den nicht endgültig beschlossenen Emissionsgrenzwerten in gestrichelten Linien [92,126]	32
Abbildung 2-13: Stationärer Zwei-Achs-Rollenprüfstand mit CVS-Abgasverdünnungssystem für Benzin- und Dieselfahrzeuge nach AVL List GmbH [131]	34
Abbildung 2-14: Plume-Chasing-Experiment mit dem mobilen Messlabor des FZJ „MOBILAB“ des IEK-8[134]	36
Abbildung 3-1: Übersicht der wesentlichen Messgrößen des entwickelten Messsystems und der Prozessablauf des RDE-Abgastestverfahren am Versuchsfahrzeug Opel Astra K 1.2 Turbo mit den Hauptkomponenten der on-board Diagnose (OBD), dem Volumenstrommesser (Exhaust Flow Meter, EFM), dem Portablen Emissions Messsystem (PEMS) und dem Globalen Positionsbestimmungssystem (Global Positioning System, GPS)	44
Abbildung 3-2: Generelle Struktur des PEMS aus der Sicht der Hardware-Architektur	45
Abbildung 3-3: Außenmaße der Rahmenkonstruktion des entwickelten PEMS in Form eines CAD-Modells	46
Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau des Batterie-Management-Systems als Teil des PEMS	48
Abbildung 3-5: Schematische Aufbau des Gasphasenlaufplans des entwickelten PEMS, welches neben dem Volumenstrommesser (Exhaust Flow Meter, EFM), einen Massendurchflussregler (Mass Flow Controller, MFC), einen Massendurchflussmesser (Mass Flow Meter, MFM) sowie drei VOC-Probenbehälter	49
Abbildung 3-6: Gaschromatographisches System mit Anreicherungseinheit, Gaschromatographen inklusive Flammenionisationsdetektor (FID) sowie Massenspektrometer (MSD), pneumatischen Ventil System und Probenbehälter nach Ehlers et al.[11]	51
Abbildung 3-7: Einzelkomponenten der Volumenstrommesseinheit Semtech EFM-HS nach Sensors Inc.[152]	52
Abbildung 3-8: Generelle Struktur des Messsystems aus der Sicht der Software-Architektur	54
Abbildung 3-9: Klassendiagramm der entwickelten HMI-Software als Teil des PEMS	56

Abbildung 3-10: Programmablaufdiagramm der entwickelten VOC-Probenahmefunktion inklusive Dichtigkeits- und Druckprüfung unter Einhaltung der DIN EN 1779[175] Norm für die Messung des Differenzdrucks.....	58
Abbildung 3-11: Messaufbau des Portablen Emissions Mess Systems (PEMS) in den Versuchsfahrzeugen: Volkswagen T5 2.0 TDI (links), Opel Astra K 1.2 Turbo (Mitte) und Dacia Duster II 1.6 SCe 115 LPG (Rechts).....	59
Abbildung 3-12: Referenz-Messstrecke für die RDE-Messkampagne (Länge: 73 km, Fahrtzeit 1 Stunde und 31 Minuten, Höhe über NN Min:76 m Max: 153 m).....	63
Abbildung 3-13: Massenemissionen Kohlenstoffdioxid (berechnet aus den CO ₂ -Sekundenwerten der RDE-Messungen) des VW T5 2.0 TDI betrieben mit konventionellem Diesel in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der spezifischen Leistung	69
Abbildung 3-14: Kraftstoffverbrauch des VW T5 2.0 TDI betrieben mit dem konventionellen Diesel in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der spezifischen Leistung	70
Abbildung 3-15: Gegenüberstellung von Kraftstoffverbrauch in L/h auf der x-Achse und der CO ₂ -Emissionen in g/s auf der y-Achse für die Geschwindigkeiten 0 bis 140 km/h und einer spezifischen Leistung $v \cdot b = 5 \text{ m}^2/\text{s}^3$	71
Abbildung 3-16: Vereinfachtes Schema der Reaktionspfade von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen beim Spurenstoffabbau von Stickoxiden und VOC nach Klemp et al.[188].....	73
Abbildung 3-17: Ozonproduktionsraten in ppb/h als Resultat der Variationsrechnungen mit MCM-3.3.1 für verschiedene Startverhältnisse und Start-Reaktivitäten von VOC und NO ₂ in einem P(O ₃)-Isoplethenplot mit folgenden Rahmenbedingungen: Breitengrad: 52,5° nördlicher Breite, Strahlungsbedingungen: 21.06., Mittags 12:00 Uhr und eine mittlere sommerliche VOC-Zusammensetzung der Berliner Innenstadt [17]. Auf der y-Achse ist die NO ₂ -Gleichgewichtsreaktivität dargestellt, welche sich aus dem jeweiligen NO _x -Startwert nach kurzer Zeit über den photostationären Zustand einstellt.....	74
Abbildung 3-18: Isoplethenplot der Ozonproduktion P(O ₃) in ppb/h für 12:00 Uhr mittags, mit dem Startpunkt „Quelle Innenstadt“ und dem Immissionsverhältnis $R_{\text{NO}_2} = 17.6 \text{ s}^{-1}$, $R_{\text{VOC}} = 10.1 \text{ s}^{-1}$ sowie dem „Transportweg“ als gestrichelter Pfeil.....	76
Abbildung 3-19: Tagesverlauf der intrinsischen Ozonbildung für den Abgas-Mix des Super E10 im Kaltstart, unter warmen Betriebsbedingungen während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt.....	78
Abbildung 4-1: Ablaufdiagramm zur Berechnung von Fahrzyklen-bezogene Streckenemissionen.....	82
Abbildung 4-2: Emissionsverlauf von CO ₂ in g/s in hellblau basierend auf dem NEFZ-Zyklus für den konventionellen Dieselmotortyp B7, kumulierte Streckenemissionen g/km in dunkelblau	

<i>und der Durchschnittsemission der Pkw-Neuzulassung in Deutschland im Jahr 2018 in grün</i>	84
Abbildung 4-3: Emissionsverlauf von CO ₂ in g/s in hellblau basierend auf dem WLTP-Zyklus für den konventionellen Benzinkraftstoff E10, kumulierte Streckenemissionen g/km in dunkelblau und der Durchschnittsemission der Pkw-Neuzulassung in Deutschland im Jahr 2018 in grün	85
Abbildung 4-4: Ablaufdiagramm zur Berechnung von RDE-Streckenemissionen	86
Abbildung 4-5: Durchschnittliche Emissionsfaktoren berechnet aus den streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO ₂ und in mg/km für NO, NO ₂ , NO _x für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe aus den on-board-Messungen für den NEFZ-Zyklus-Fahrkurvenverlauf unter warmen Betriebsbedingungen	88
Abbildung 4-6: Durchschnittliche Emissionsfaktoren berechnet den streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO ₂ und in mg/km für CO, HC für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe aus den on-board Untersuchungen für den NEFZ-Fahrzyklus-Fahrkurvenverlauf unter warmen Betriebsbedingungen	89
Abbildung 4-7: Durchschnittliche Emissionsfaktoren berechnet aus den streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO ₂ und in mg/km für N ₂ O für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe aus den on-board-Messungen für den NEFZ-Zyklus-Fahrkurvenverlauf unter warmen Betriebsbedingungen	90
Abbildung 4-8: Durchschnittliche Emissionsfaktoren berechnet aus den streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO ₂ und in mg/km für NO, NO ₂ , NO _x für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe unter RDE-Bedingungen (warme Betriebsbedingungen)	91
Abbildung 4-9: Durchschnittliche Emissionsfaktoren berechnet aus der Berechnung der streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO ₂ und in mg/km für CO, HC für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe unter RDE-Bedingungen (warme Betriebsbedingungen)	92
Abbildung 4-10: Durchschnittliche Emissionsfaktoren berechnet aus der Berechnung der streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO ₂ und in mg/km für N ₂ O für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe unter RDE-Bedingungen (warme Betriebsbedingungen)	93
Abbildung 4-11: Relative Änderung der durchschnittlichen Fahrzyklen-bezogene Streckenemissionen für CO, CO ₂ , NO, NO ₂ , NO _x , N ₂ O und HC bezogen auf den meistgenutzten konventionellen Dieseldieselkraftstoff in Prozent unter NEFZ-Fahrbedingungen berechnet	94

Abbildung 4-12: Relative Änderung der durchschnittlichen Fahrzyklen-bezogene Streckenemissionen für CO, CO ₂ , NO, NO ₂ , NO _x , N ₂ O und HC bezogen auf den meistgenutzten konventionellen Benzinkraftstoff Super E5 in Prozent unter WLTP-Fahrbedingungen.....	96
Abbildung 4-13: Normierte kumulierte CO ₂ -, CO-, NO _x -, N ₂ O-, HC-, NO- und NO ₂ -Massenemissionen des VW T5 2.0 TDI Euro-5 betrieben mit konventionellem Diesel B7 während einer Messfahrt auf einer Teilstrecke der ausgewählten Referenz-Messstrecke mit einer Dauer von 1500 s.....	98
Abbildung 4-14: Normierte kumulierte CO ₂ -, CO-, NO _x -, N ₂ O-, HC-, NO- und NO ₂ -Massenemissionen des Dacia Duster II 1.6 SCe 115 LPG Euro-6 betrieben mit dem konventionellen Super E5 während einer Messfahrt auf einer Teilstrecke der ausgewählten Referenz-Messstrecke mit einer Dauer von 1500 s.....	101
Abbildung 4-15: a) HC-Kaltstartemissionen (oben) und die zugehörigen Standardabweichungen sowie b) NO _x -Kaltstartemissionen (unten) und die zugehörigen Standardabweichungen für die untersuchten diesel- und benzinartigen Kraftstoffe unter RDE-Fahrbedingungen in mg/km	102
Abbildung 4-16: a) Zeitlicher Verlauf der Fahrzeuggeschwindigkeit in km/h und der Abgastemperatur in °C, b) HC-Emissionen in g/s bei Einsatz des R33 Blue Diesel im Versuchsfahrzeug VW T5 2.0 TDI unter RDE-Bedingungen unter warmen Betriebsbedingungen während einer Messfahrt unter Berücksichtigung des DPF-Ausheizvorgangs	104
Abbildung 4-17: Gegenüberstellung der HC-Emissionsmenge in mg bei Kaltstart-Bedingungen, unter warmen Bedingungen und während des DPF-Ausheizvorgangs bei Einsatz der Kraftstoffe Diesel B7, R33 Blue Diesel, Biodiesel FAME UCOME und Biodiesel FAME RME unter RDE-Bedingungen bezogen auf die Länge der jeweiligen Ausheizdauer t_{DPF}	106
Abbildung 4-18: a) HC-Emissionsfaktoren (vgl. Abbildung 4-9 und Tabelle 4-2) und b) HC-Zuschlagsfaktoren für Kaltstart und für den DPF-Ausheizvorgang bei Einsatz der Kraftstoffe Diesel B7, R33 Blue Diesel, Biodiesel FAME UCOME und Biodiesel FAME RME unter RDE-Bedingungen	107
Abbildung 4-19: VOC-Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe bei Einsatz von ausgewählten diesel- und benzinartigen Kraftstoffen unter Kaltstartbedingungen normiert auf eine Gesamt-Reaktivität von 10 s^{-1} . In Abhängigkeit der Reaktivitäts-Anteilsverteilung ist die k_{OH} -Achse unterschiedlich skaliert	109
Abbildung 4-20: VOC-Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe bei Einsatz von ausgewählten diesel- und benzinartigen Kraftstoffen unter warmen Betriebsbedingungen	

während einer Stadtfahrt normiert auf eine Gesamt-Reaktivität von 10 s^{-1} . In Abhängigkeit der Reaktivitäts-Anteilsverteilung ist die k_{OH} -Achse unterschiedlich skaliert	112
Abbildung 4-21: Gegenüberstellung der Stoffklassenteile der VOC-Reaktivitäten der Emissions-Mixe im Kaltstart, während der Stadtfahrt, während der Autobahnfahrt mit denen der Kraftstoffzusammensetzungen der ausgewählten dieselartigen Kraftstoffe	114
Abbildung 4-22: Gegenüberstellung der Stoffklassenteile der VOC-Reaktivitäten des Emissions-Mixes im Kaltstart, während der Stadtfahrt, während der Autobahnfahrt mit den der Kraftstoffzusammensetzung der ausgewählten benzinartigen Kraftstoffe	116
Abbildung 4-23: Isoplethenplot der Ozonproduktion $P(\text{O}_3)$ in ppb/h für 12:00 Uhr mittags, 20. Juni, wolkenlose Bedingungen mit einer standardisierten Start-Reaktivität für $R_{\text{NO}_2} = 17.6 \text{ s}^{-1}$ und für $R_{\text{VOC}} = 10.1 \text{ s}^{-1}$ des VOC-Mixes. Für den hinterlegten Isoplethenplot wurde als VOC-Mix der Mittelwert des in Berlin im Jahr 2018 gefundenen VOC-Mixes herangezogen. Der gepunktete Kurvenverlauf stellt den schematischen Transportweg eines Luftpaketes vom städtischen Quellgebiet hin in ländliche Umgebung	118
Abbildung 4-24: Mittelwerte der intrinsischen Ozonproduktion $P(\text{O}_3)$ in ppb/h aus den unter RDE-Bedingungen bestimmten VOC-Mixen für die untersuchten benzin- und dieselartigen Kraftstoffe im Kaltstart, während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt	119
Abbildung 4-25: Mittelwerte und Standardabweichungen der intrinsischen Ozonbildung unterteilt in die vier Gruppen konventionelle und alternative benzinartige Kraftstoffe sowie konventionelle und alternative dieselartige Kraftstoffe im Kaltstart, während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt	120
Abbildung 4-26: Isoplethenplot der lokalen Ozonproduktion $P(\text{O}_3)$ in ppb/h für 12:00 Uhr mittags, mit den verschiedenen Startpunkten der konventionellen und alternativen benzin- sowie dieselartigen Kraftstoffe im Kaltstart	124
Abbildung 4-27: Transportweg einer Luftmasse von der Quelle in der Innenstadt bis in die ländliche Umgebung während des Verdünnungs- und Prozessierungsverlaufs mit den VOC-Start-Reaktivitäten von 5 s^{-1} in rot, 10 s^{-1} in blau, 30 s^{-1} in hellblau, 60 s^{-1} in grün, 120 s^{-1} in gelb und 240 s^{-1} in orange in logarithmischer Darstellung für ein variables VOC/ NO_x -Verhältnis	125
Abbildung 4-28: Transportweg einer Luftmasse von der Quelle in der Innenstadt bis in die ländliche Umgebung während des Verdünnungs- und Prozessierungsverlaufs mit einem konstanten VOC zu NO_2 -Start-Verhältnis von $5 \text{ s}^{-1}/16 \text{ s}^{-1}$ bei gleichzeitiger Steigerung der VOC- und NO_2 -Startwerte in logarithmischer Darstellung	126
Abbildung 4-29: Ermittelter Zusammenhang zwischen der auf dem Transportweg berechneten mittleren Ozonproduktion in ppb/h und der VOC-Start-Reaktivität bei einem konstanten VOC/ NO_2 -Verhältnis (hellblau) und bei einem variablen VOC/ NO_2 -Verhältnis (dunkelblau)	127

Abbildung 4-30: Über einen Tag gemittelte VOC/NO _x -abhängige Ozonproduktion $P(O_3)$ in ppb/h aus den unter RDE-Bedingungen beobachteten Emissionsverhältnissen für die untersuchten benzin- und dieselartigen Kraftstoffe im Kaltstart, während der Stadt- und Autobahnfahrt.....	129
Abbildung 4-31: Mittelwerte und Standardabweichungen der VOC/NO _x -abhängigen Ozonbildung unterteilt in die vier Gruppen konventionelle und alternative benzinartige Kraftstoffe sowie konventionelle und alternative dieselartige Kraftstoffe im Kaltstart, während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt	131
Abbildung 5-1: Vergleich der experimentell ermittelten Emissionsdaten mit den durchschnittlichen Emissionsfaktoren des HBEFA [180] nach Emissionskonzept Euro-5 und mit den Emissionsdaten der ADAC-Studie [198] für den konventionellen Diesel B7. Aus Gründen der Darstellung wurden die tatsächlichen HC- und N ₂ O-Werte mit dem Faktor 10 multipliziert.....	137
Abbildung 5-2: Streckenbezogene NO _x -Emissionen in Abhängigkeit von der Fahrzeug-Laufleistung für die Daten der HBEFA-Datenbank [204] und den Studien der TU Graz [201], Umwelthilfe e.V. [202] und Liu et al. [203] für verschiedene Diesel-Pkw Euro-5 sowie die Resultate der RDE-Messkampagne.....	138
Abbildung 5-3: Streckenbezogenen NO _x -Emissionen in Abhängigkeit von der Außentemperatur für die Daten der HBEFA-Datenbank und der RDE-Messkampagne für einen Diesel-Pkw Euro-5.....	139
Abbildung 5-4: Vergleich der experimentell ermittelten Emissionsdaten mit den durchschnittlichen Emissionsfaktoren des HBEFA[180] nach Emissionskonzept Euro-6 für den konventionellen Super E5, Ultimate 102 und LPG. Aus Gründen der Darstellung wurden die tatsächlichen HC- und N ₂ O-Werte mit dem Faktor 10 multipliziert	142
Abbildung 5-5: Vergleich der experimentell ermittelten Emissionsverhältnisse von CO/CO ₂ mit den berechneten Emissionsverhältnisse von CO/CO ₂ des HBEFA[180] nach Emissionskonzept und nach Kraftstoff-Typ für den konventionellen Super E5, Ultimate 102 und LPG dargestellt in mg/g	144
Abbildung 5-6: Vergleich der experimentell ermittelten CO ₂ -, CO-, HC-, NO ₂ - und NO _x -Kaltstartzuschläge mit den Kaltstartzuschlägen des HBEFA[180] nach Emissionskonzept Euro-5 für den konventionellen Diesel B7 in g/Start. Aus Gründen der Darstellung wurden die tatsächlichen HC-, CO-, NO ₂ - und NO _x -Werte mit dem Faktor 10 multipliziert.....	147
Abbildung 5-7: Vergleich der experimentell ermittelten CO ₂ -, CO-, HC-, NO ₂ - und NO _x -Kaltstartzuschläge mit den Kaltstartzuschlägen des HBEFA[180] nach Emissionskonzept Euro-6 für den konventionellen Super E5, Ultimate 102 und LPG in g/Start. Aus Gründen der	

Darstellung wurden die tatsächlichen HC-, CO-, NO ₂ - und NO _x -Werte mit dem Faktor 10 multipliziert.....	150
Abbildung 5-8: Durchschnittliche N ₂ O/CO ₂ -Emissionsverhältnisse in ppb/ppm und die Standardabweichungen im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen für die untersuchten dieselartigen Kraftstoffe (Untersuchungsfahrzeug: VW T5 2.0 TDI Euro-5) und benzinartigen Kraftstoffe (Untersuchungsfahrzeuge: Opel Astra 1.2 Turbo und Dacia Duster II 1.6 SCe 115 LPG Euro-6) sowie der Mittelwert des N ₂ O/CO ₂ -Emissionsverhältnisses des gesamten Straßenverkehrs im Heslacher Tunnel [11] im Jahr 2021. Für die eigenen Messungen wurden sowohl Mittelwert als auch die Standardabweichungen berechnet.....	154
Abbildung 5-9: N ₂ O/CO ₂ -Emissionsverhältnisse für den gesamten Straßenverkehr mit den jeweiligen Emissionsfaktoren des HBEFA[180] und mit den jeweiligen Fahrleistungen des TREMOD[216,217] der Jahre 2021, 2030 und 2050	158
Abbildung 5-10: Verteilung der Fahrleistungen nach Antriebsart in % und die prognostizierten Fahrleistungen in Mrd. Pkw-km jeweils für die Jahre 2021, 2030 und 2050 nach [180,223,225–227].....	159
Abbildung 5-11: Vorgehensweise zur Berechnung der NO _x -Emissionsmengen unter Berücksichtigung der Literaturquellen für die Gesamtverkehrsleistung[225] sowie die anteilmäßige Flottenzusammensetzung und die Emissionsfaktoren der HBEFA-Datenbank [180].....	161
Abbildung 5-12: NO _x -Emissionsmengen in kt und die NO _x -Emissionsanteile bei Austausch der fossilen Kraftstoffe durch das Alkylatbenzin 4T bei Euro-6 Benzinfahrzeugen und durch das Biodiesel FAME UCOME bei Euro-5 Dieselfahrzeugen in der gesamten Pkw-Flotte für das Bezugsjahr 2021 sowie für die zukünftigen Trendszenarien im Jahr 2030 und 2050.....	163
Abbildung 5-13: Zeitlicher Verlauf der NO _x -Emissionsmengen in kt der gesamten Pkw-Flottenzusammensetzung für das Konventionell-Szenario und das Alternativ-Szenario für die Jahre 2021, 2030 und 2050	164
Abbildung 5-14: Benzol/CO ₂ -Verhältnisse der RDE-Messkampagne und der Untersuchungen nach Graham et al. [237] sowie nach Puricelli et al. [238] von Euro-6 Fahrzeugen in ppb/ppm	168
Abbildung 5-15: Mittelwert der VOC/NO _x -abhängigen Ozonbildung in ppb/h in Abhängigkeit von den beobachteten (VOC+CO)/NO _x -Verhältnissen	173
Abbildung 5-16: Gegenüberstellung der Resultate der intrinsischen Ozonbildung mit denen der VOC/NO _x -abhängigen Ozonbildung im Kaltstart	174
Abbildung 5-17: Modellierung der Prozessierung und Verdünnung einer städtischen Luftmasse mit dem Kaltstart-Mix des Diesel B7, des Biodiesel FAME UCOME, des Alkylatbenzin 4T und des Super E5 unter Vorgabe verschiedener NO _x -Startwerte sowie den	

<i>Fall einer zusätzlichen VOC-Reduktion von 50% bei einer Modell-Startzeit um 06.00 Uhr bei einer Start-Reaktivität von $R_{\text{NO}_2}=17.6 \text{ s}^{-1}$ und $R_{\text{VOC}}=10.1 \text{ s}^{-1}$</i>	175
Abbildung 5-18: <i>Isoplethenplot der lokalen Ozonproduktion mit den Startpunkten des GtL-Diesels im Kaltstart und die des LPG unter warmen Betriebsbedingungen normierten auf $R_{\text{VOC}} = 10.1 \text{ s}^{-1}$</i>	178
Abbildung 5-19: <i>Tagesverlauf der Ozonproduktion jeweils mit und ohne Berücksichtigung des biogenen Anteils bei Einsatz von GtL-Diesel im Kaltstart und von LPG unter warmen Betriebsbedingungen</i>	179
Abbildung 5-20: <i>Ozonproduktion bei den Startzeitpunkten der MCM-Modelluntersuchungen um 6:00 Uhr und um 10:00 Uhr unter Vorgabe verschiedener NO_x-Startwerte für den Diesel B7</i>	180
Abbildung 5-21: <i>Tagesverlauf der Ozonproduktion unter Vorgabe verschiedener HCHO-Start-Reaktivitäten und verschiedener NO_x-Start-Reaktivitäten bei einem $R_{\text{VOC}}=10.1 \text{ s}^{-1}$ für den Diesel B7 bei einer Modell-Startzeit um 10:00 Uhr</i>	181
Abbildung 5-22: <i>Vergleich der Resultate aus den Untersuchung unter Kaltstart-Bedingungen zu HCHO/CO_2-Verhältnissen der Volkswagen AG [248] und der eigenen Messkampagne im Jahr 2023</i>	183
Abbildung 5-23: <i>Ozonbildung als Funktion des NO_x-Startverhältnisses für verschiedene HCHO-Reaktivitäts-Anteile für den VOC-Abgas-Mix bei Einsatz des GtL-Diesels im Kaltstart bei einer Modell-Startzeit um 10:00 Uhr</i>	184
Abbildung 5-24: <i>Tagesverlauf der HCHO-Konzentration bei einer HCHO-Start-Reaktivität von 0.5 s^{-1} und 2.5 s^{-1} für den Diesel B7 bei einer Modell-Startzeit um 10:00 Uhr</i>	185
Abbildung 5-25: <i>Mittelwerte der intrinsischen Ozonproduktion $P(\text{O}_3)$ in ppb/h für die untersuchten benzin- und dieselartigen Kraftstoffe im Kaltstart, während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt verglichen mit den $P(\text{O}_3)$-Werten der Vergleichsmessungen der aktuellen Verkehrsflotte in Stuttgart. Die Start-Reaktivität für den VOC-Mix inklusive Ethanol im Heslacher Tunnel besitzt eine Ethanol-Reaktivität von 5.5 s^{-1} bei einer Gesamt-Reaktivität $R_{\text{VOC}+\text{CO}}$ von 10.1 s^{-1} im Winter</i>	187
Abbildung 5-26: <i>Isoplethenplot der Ozonproduktion in ppb/h für 12:00 Uhr mittags bei einer Modell-Startzeit um 6:00 Uhr. Eingezeichnet sind $R_{\text{VOC}}/R_{\text{NO}_2}$-Start-Reaktivitäten für den VOC-Mix der Berliner Innenstadt für das Referenz-Szenario im Jahr 2021, für das Konventionell-Szenario im Jahr 2030 und 2050 sowie für die alternativen Szenarien beim Austausch des Diesel B7 durch Biodiesel FAME UCOME bei Diesel-Pkw Euro-5 im Kaltstart für die Jahre 2021 und 2030</i>	191
Abbildung 5-27: <i>Isoplethenplot der Ozonproduktion in ppb/h für 12:00 Uhr mittags bei einer Modell-Startzeit um 6:00 Uhr. Eingezeichnet sind $R_{\text{VOC}}/R_{\text{NO}_2}$-Start-Reaktivitäten für den VOC-</i>	

Mix der Berliner Innenstadt für das Referenz-Szenario im Jahr 2021, für das Konventionell-Szenario im Jahr 2030 und 2050 sowie für die alternativen Szenarien beim Austausch des Super E5 durch Alkylatbenzin 4T bei Benzin-Pkw im Kaltstart für die Jahre 2021, 2030 und 2050..... 192

Abbildung 5-28: *Zeitliche Entwicklung der Ozonbildungsrate in ppb/h für die drei Konventionell-Szenarien sowie für die alternativen Szenarien bei Einsatz des Biodiesel FAME UCOME und bei Einsatz des Alkylatbenzin 4T für die Jahre 2021, 2030 und 2050.....* 193

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Übersicht der wichtigsten Eigenschaften der Treibhausgase CO_2 und N_2O	28
Tabelle 3-1: Übersicht der Messtechnik des Portablen Emissions Mess Systems (PEMS) , Leistungsbedarf der Analytik: 550 W, fahrzeugunabhängige Versorgung durch Lithium-Ionen-Akkumulator LiFePO_4 12.8 V 200 Ah	61
Tabelle 3-2: Übersichtsplan der untersuchten Kraftstoffe	64
Tabelle 3-3: Vergleich der Emissionsmodelle dieser Arbeit nach Hassel et al.[179,180] und dem Datenbank-basierten PHEM-Emissionsmodell des HBEFA nach et al.[183,185].....	66
Tabelle 4-1: Kaltstartemissionsanteile der ersten 300 s der kumulierten CO_2 -, CO -, NO_x -, N_2O -, HC -, NO - und NO_2 -Emissionen einer realen Messfahrt mit einer Dauer von 1500 s auf der Referenz-Messstrecke für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe in Prozent	99
Tabelle 4-2: Kaltstartemissionen und Standardabweichung für CO_2 , CO , NO_x , N_2O , HC , NO und NO_2 für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen Kraftstoffe unter RDE-Fahrbedingungen	100
Tabelle 4-3: Dauer t_{DPF} in s, durchschnittliche Abgastemperatur T_{DPF} in $^\circ\text{C}$, durchschnittliche Streckenemissionen HC_{DPF} in mg/km, Spitzenwerte der HC-Emissionen HC_{Peak} in mg/s, der zeitabhängige HC-Emissionsmittelwert $\text{HC}_{\text{Mittel}}$ in mg/s und die ausgestoßene HC-Gesamtmenge in mg während des DPF-Ausheizvorgangs bei Einsatz der Kraftstoffe Diesel B7, R33 Blue Diesel, Biodiesel FAME UCOME und Biodiesel FAME RME unter RDE-Bedingungen	105
Tabelle 4-4: Anteile der verschiedenen Stoffgruppen an den Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe im Kaltstart der ausgewählten diesel- und benzinartigen Kraftstoffe in Prozent	110
Tabelle 4-5: CO -, VOC - und NO_x -Reaktivitäten in s^{-1} sowie das resultierende $(\text{VOC}+\text{CO})/\text{NO}_x$ -Verhältnis der Kanister Proben der untersuchten Kraftstoffe für die Betriebszustände im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt als Eingangsgrößen für die Modelluntersuchung mittels MCM 3.3.1	122
Tabelle 5-1: MAK-Werte[237] der Schweiz und die ermittelten Abgas-Konzentrationen bei Einsatz von Super E5, Ultimate 102 und Alkylatbenzin 4T im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen in ppm	167
Tabelle 5-2: Anteilsverteilung der verschiedenen Verkehrsteilnehmer nach Urban et al. [17,44] und Interpretation nach Ehlers et al. [166] sowie der daraus ermittelte $\text{P}(\text{O}_3)$ -Mittelwert der Pkw-Flotte bei Einsatz konventioneller diesel- und benzinartiger Kraftstoffe	188

Tabelle 5-3: Verhältnis von der VOC/NO _x -abhängigen Ozonbildung $P(O_3)$ und von den durchschnittlichen CO ₂ -, N ₂ O-, CO-, HC-, NO- und NO ₂ -Emissionsfaktoren bei Einsatz der untersuchten Kraftstoffe gegenüber dem konventionellen Diesel B7 bei dieselartigen Kraftstoffen und gegenüber dem Super E5 bei benzinartigen Kraftstoffen unter RDE-Bedingungen im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen. Für die $P(O_3)$ -Werte unter warmen Betriebsbedingungen wurden die Ergebnisse während der Autobahnfahrt herangezogen.....	195
---	-----

Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

ADAC	Allgemeine Deutsche Automobil Club e.V.
AGR	Abgasrückführung
BMS	Batterie Management System
BMU	Bundesumweltamt
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
BUWAL	Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
CF	Anpassungsfaktor (Englisch Conformity Factor)
CLD	Chemilumineszenz-Detektors
CNG	Compressed Natural Gas
COPERT	Emissions-Rechner der Europäischen Umweltagentur (Englisch Computer Programme to calculate Emissions from road transport)
CtL	Coal to Liquid
CVS	Verdünnungssystem (Englisch Constant Volume Sampling)
CZ	Cetanzahl
DME	Dimethylether
DOC	Dieseloxydationskatalysator
E-Fuel	Strom-basierter Kraftstoff
ETBE	2-Ethoxy-2-methylpropan
EU	Europäische Union
FAME	Fettsäuremethylester
FID	Flammenionisationsdetektor
FZJ	Forschungszentrum Jülich GmbH
GPS	Globales Positionsbestimmungssystem (Englisch Global Positioning System)
GtL	Gas to Liquid
HBEFA	Handbuch Emissionsfaktoren
HVO	Hydrogenated Vegetable Oil
IDE	Integrierte Entwicklungsumgebung
IEK-8	Institut für Energie- und Klimaforschung: Troposphäre

LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
LNG	Liquified Natural Gas
MCM	Master Chemical Mechanism
MEK	Methylethylketon
MOZ	Motor-Oktanzahl
MSA	Messsystemanalyse
MSD	Massenspektrometer
MTBE	2-Methoxy-2-methylpropan
NDIR	Nichtdispersiver Infrarotsensor
NDUV	Non-Dispersive-Ultra-Violet -Messverfahren
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
NEMO	Emissionsmodel der TU Graz (Englisch Network Emission Model)
NMHC	Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (Englisch Non-Methane Hydrocarbons)
NMVOC	Nicht-Methan-VOC, Flüchtige organische Verbindungen ohne Methan (Englisch Non-Methane Volatile Organic Compounds)
NRW	Nordrhein-Westfalen
OBD	On-board-Diagnose
OBF	Ozonbildungsfaktor
OME	Oxymethylenether
PEMS	Portables Emissions Messsystem (Englisch Portable Emissions Measurement System)
PFA	Perfluoralkoxy-Polymere
PHEM	Emissionsmodel der TU Graz (Englisch Passenger Car and Heavy-Duty Emission Model)
PM	Particulate Matter
PN	Partikelzahl (Englisch Particle Number)
ppm	Parts per million
PtF	Power-to-Fuel
RDE	Emissionen unter realen Fahrbedingungen (Englisch Real Driving Emissions)
RME	Rapsölmethylester
SCR	Selective Catalytic Reduction
Synfuels	Synthetische Kraftstoffe

	(Englisch Synthetic Fuels)
THG	Treibhausgasemissionen
TREMOD	Transport Emission Model
TREMOVE	Emissionsmodel der Transport & Mobility Leuven (Englisch Transport und Mobility Leuven)
TTW	Tank-to-Wheel
VDA	Verband der Automobilindustrie
WLTP	Worldwide harmonized Light vehicles test Procedure
WTT	Well-to-Tank
WTW	Well-to-Wheel

Physikalische Größen

°C	Grad-Celsius	[273,15 K]
bar	bar	[105 Pa]
g	Gramm	[10 ⁻³ kg]
Hz	Hertz	[s ⁻¹]
J	Joule	[Nm]
K	Kelvin	[K]
kg	Kilogramm	[kg]
L	Liter	[10 ⁻³ m ³]
mol	Mol	[mol]
Pa	Pascal	[Pa]
Pkm	Personenkilometer	[Pkm]
s	Sekunde	[s]
t	Tonnen	[t]
Pkw-km	Personenkraftwagen Fahrleistung	[km]
V	Volt	[V]
W	Watt	$\left[\frac{\text{J}}{\text{s}}\right]$

Maßeinheiten

k	Kilo	[10 ³]
kt	Kilotonne	[10 ⁶]
m	Milli	[10 ⁻³]
M	Mega	[10 ⁶]
μ	Mikro	[10 ⁻⁶]

Chemische Stoffe

C ₂ H ₅ OH	Ethanol
----------------------------------	---------

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Aceton
CH_3CHO	Acetaldehyd
CH_3OCH_3	DME
CH_3OH	Methanol
CH_4	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
HC	Kohlenwasserstoff
HCHO	Formaldehyde
HO_2	Hydroperoxylradikal
N_2	Stickstoff
N_2O	Distickstoffmonoxid
NO	Stickstoffmonoxid
NO_2	Stickstoffdioxid
NO_x	Stickoxid
O_2	Sauerstoff
O_3	Ozon
OH	Hydroxylradikal
RO	Alkoxyradikal
RO_2	Peroxidradikal
SO_2	Schwefeldioxid
VOC	Volatil Organic Compounds

Griechische Formelzeichen

η	Wirkungsgrad	[-]
λ	Luftverhältnis	[-]

Lateinische Formelzeichen

P_{tr}	Anteil der Motorleistung zur Überwindung der trägen Masse	$\left[\frac{Nm}{s}\right]$
P_{wr}	Anteil der Motorleistung zur Überwindung von Roll- und Luftwiderständen	$\left[\frac{Nm}{s}\right]$
E	Auftretende Emission	$\left[\frac{g}{s}\right]$
t_{DPF}	Ausheizvorgangsdauer	[s]
$\dot{V}_{Abgasstrom}$	Berechneter Abgasvolumenstrom	$\left[\frac{L}{min}\right]$
T_{DPF}	Durchschnittliche Abgastemperatur während des Ausheizvorgangs	[°C]
P	Eingesetzte Leistung	$\left[\frac{Nm}{s}\right]$
$HC_{mg/s}$	HC-Emissionsfaktor	$\left[\frac{mg}{s}\right]$
Spurengas(kumuliert)	Kumulierte Emissionsfaktoren	$\left[\frac{g}{km}\right]$
$P(O_3)_{Mittel}$	$P(O_3)$ -Wert der Pkw-Flotte	$\left[\frac{ppb}{h}\right]$
R_{NO_2}	Totale Reaktivität NO_2 mit OH	$[s^{-1}]$
R_{VOC}	Totale Reaktivität VOC mit OH	$[s^{-1}]$

Anhang

Anhang A 2

Anhang zu Kapitel 2

Emissionsgrenzwerte und CF-Faktoren der Europäischen Abgasnorm

Tabelle A 1: Emissionsgrenzwerte sowie CF-Faktoren der Europäischen Abgasnorm Euro-1 bis Euro-6 und die damit einhergehenden Fahrzyklen für Diesel- und Benzin-Pkw sowie Diesel-Fahrzeuge der Klasse N1 Gruppe III in mg/km [124,125]

Abgas-norm	Fahr-zyklus	CF-Faktor NOx	CF-Faktor PN	CO in mg/km	HC in mg/km	NOx in mg/km	HC+NOx in mg/km	PM in mg/km	PN in 1/km
Benzin									
Euro-1	NEFZ	-	-	2.72	-	-	970	-	-
Euro-2		-	-	2.2	-	-	500	-	-
Euro-3		-	-	2.3	200	150	-	-	-
Euro-4		-	-	1000	100	80	-	-	-
Euro-5a		-	-	1000	100	60	-	5	-
Euro-5b		-	-	1000	100	60	-	4.5	-
Euro-6b	WLTP	-	-	1000	100	60	-	4.5	6.00E+11
Euro-6c		-	-	1000	100	60	-	4.5	6.00E+11
Euro-6d-TEMP		2.1	1.5	1000	100	60	-	4.5	6.00E+11
Euro-6d		1.43	1.5	1000	100	60	-	4.5	6.00E+11
Diesel									
Euro-1	NEFZ	-	-	2.72	-	-	970	140	-
Euro-2		-	-	1	-	-	700	80	-
Euro-3		-	-	660	-	500	560	50	-
Euro-4		-	-	500	-	250	300	25	-
Euro-5a		-	-	500	-	180	230	5	-
Euro-5b		-	-	500	-	180	230	4.5	6.00E+11
Euro-6b	WLTP	-	-	500	-	80	170	4.5	6.00E+11
Euro-6c		-	-	500	-	80	170	4.5	6.00E+11
Euro-6d-TEMP		2.1	1.5	500	-	80	170	4.5	6.00E+11

Abgas-norm	Fahr-zyklus	CF-Faktor NOx	CF-Faktor PN	CO in mg/km	HC in mg/km	NOx in mg/km	HC+NOx in mg/km	PM in mg/km	PN in 1/km
Euro-6d		1.43	1.5	500	-	80	170	4.5	6.00E+11
Diesel Klasse N1 Gruppe III									
Euro-1	NEFZ	-	-	6.9	-	-	1.7	250	-
Euro-2		-	-	1.5	-	-	1.2	170	-
Euro-3		-	-	950	-	780	860	100	-
Euro-4		-	-	740	-	390	460	60	-
Euro-5a		-	-	740	-	280	350	5	-
Euro-5b		-	-	740	-	280	350	4.5	6.00E+11
Euro-6b	WLTP	-	-	740	-	125	215	4.5	6.00E+11
Euro-6c		-	-	740	-	125	215	4.5	6.00E+11
Euro-6d-Temp		2.1	1.5	740	-	125	215	4.5	6.00E+11
Euro-6d		1.5	1.5	740	-	125	215	4.5	6.00E+11

Anhang A 3

Anhang zu Kapitel 3

Tabelle A 2: Resultate der Abgasuntersuchungen zum Fahrereinfluss für den Kraftstoffverbrauch und für die CO₂-, CO-, NO-, NO₂- und N₂O-Abgasemissionen

	Datum	Mittlere Geschwindigkeit in km/h	Gefahren-Strecke in km	Durchschnittsverbrauch in L/100km	CO ₂ in g/km	CO in g/km	NO in mg/km	NO ₂ in mg/km	N ₂ O in mg/km
Fahrer 1	30.11.2021	12.4	54.5	8.2	213.3	7.6	959.0	328.4	2.9
Fahrer 2	02.12.2021	12.7	52.8	7.8	219.0	7.0	1059.3	334.9	3.6
Relative Abweichung		3%	-3%	-4%	3%	-8%	10%	2%	25%

Tabelle A 3: Rahmenbedingungen zur Durchführung des RDE-Abgastestverfahrens der EU-Kommission[89–92]

	Vorgaben der EU-Kommission [89–92]	Erfüllte Vorgaben der RDE-Messkampagne
Mindestanforderung Stadtfahrt	29%	35%
Mindestanforderung Landstraßen	23%	42%
Mindestanforderung Autobahnfahrt	23%	23%
Geschwindigkeitsbereich Stadtfahrt	0 bis 60 km/h	Vorgaben erfüllt
Geschwindigkeitsbereich Landstraßen	60 bis 90 km/h	Vorgaben erfüllt
Geschwindigkeitsbereich Autobahnfahrt	90 bis 145 km/h	Vorgaben erfüllt
Gesamtdauer der Messfahrt	90 bis 120 Minuten	91 bis Minuten
Höhendifferenz zwischen Start- und End- punkt	Max. 100 Höhenmeter	77 Höhenmeter
Umgebungs- temperatur	Zwischen -2°C und 35°C	Zwischen 3°C und 18°C
Kaltstartdauer	300 s	Vorgaben erfüllt
Dauer ausgeschalteter Motor vor Fahrtbeginn	Zwischen 6 und 56 Stunden	Zwischen 18 und 20 Stunden bei einer Raumtemperatur von 15°C

Tabelle A 4: Zeitpunkt, Koordinaten und Betriebsbedingungen der Befüllung der VOC-Abgasproben der RDE-Messkampagne

Reihenfolge Abgasproben	Zeitpunkt	Koordinaten	Betriebsbedingungen
1	Motorstart	FZJ-Gelände (Koordinaten: 50.903966, 6.419127)	Kaltstartbedingungen
2	Nach 60 Minuten	Innenstadt Düren (Koordinaten: 50.808408, 6.475448)	Stadtfahrt (warm)
3	Nach 1 Stunde und 15 Minuten	Düren A4 Richtung Köln (Koordinaten: 50.839033, 6.456469)	Autobahnauf-fahrt (warm)

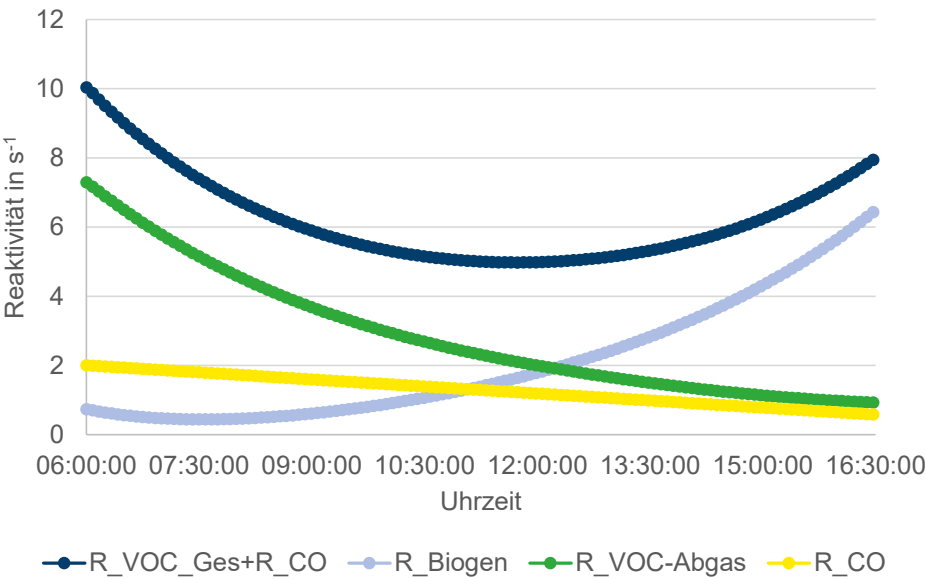


Abbildung A 1: Tageszeitlicher Verlauf der Gesamt-Reaktivität $R_{VOC_Gesamt+CO}$, Reaktivität der biogenen VOC-Quellen R_{Biogen} , VOC-Reaktivität des Abgas-Mixes $R_{VOC-Abgas}$ und CO-Reaktivität R_{CO} beim Transport von der Emissionsquelle in der Innenstadt bis in die biogen dominierten Hintergründe während der ablaufenden Prozessierung und Verdünnung

Anhang A 4

Bestimmung der Substanzen-spezifischen lokalen Ozonbildung mittels vergleichender Isoplethenplot-Analyse

Auch bei der reaktivitätsgewichteten Beschreibung der lokalen Ozonbildung unterschiedlicher VOC-Mixe reiner Kohlenwasserstoffe und oxigener Spezies werden substanzielle Unterschiede beobachtet. Das explizite null-dimensionale Modell MCM 3.1 erlaubt dabei den Rückschluss auf detaillierte Abweichungen für einzelne Substanzen beziehungsweise deren Beimischungen in reinen Kohlenwasserstoff-Gemischen. Im Folgenden wird eine Analysemethode vorgestellt, welche für die zu untersuchende Spezies mittels vergleichender Isoplethenplot-Analysen für den gesamten $P(O_3)(R_{VOC}, R_{NO_2})$ -Raum die Unterschiede erkennbar macht. Die daraus resultierenden Unterschiede in der Anzahl der gebildeten Ozonmoleküle im ersten Abbauschritt werden abgeleitet.

Methodisches Vorgehen

$$P(O_3)^{VOC-Mix} = \alpha * P(O_3)^{RKW} \quad \text{Gl. A-1}$$

Verschiebung des Isoplethenplots für $P(O_3)^{VOC-Mix}$ zur Erzielung der besten Übereinstimmung mit dem Referenz-VOC-Mix $P(O_3)^{RKW}$ mit α als optimaler Verschiebungsfaktor.

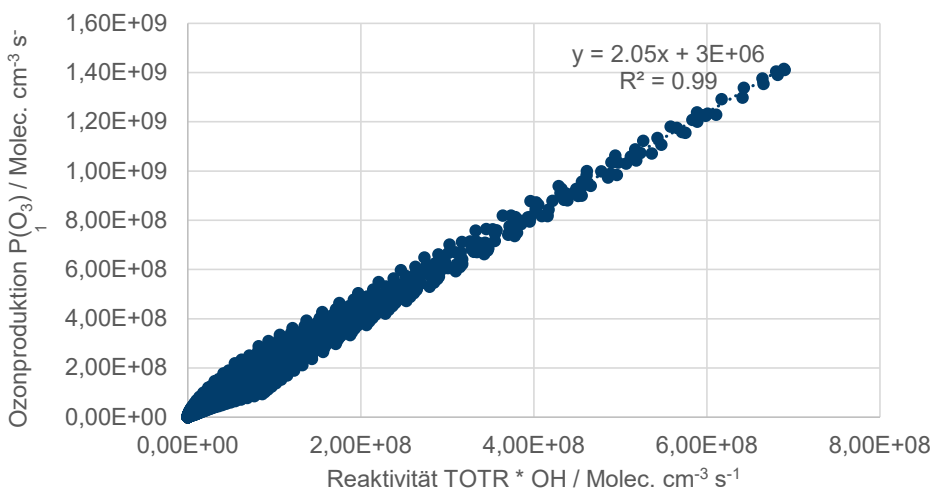


Abbildung A 2: Anzahl an Ozonmolekülen pro Abbauschritt. Der Wert ist etwas grösser als 2 wegen des gebildeten HCHO über die Dauer von 10 min "Ankochzeit"

Andererseits gilt:

$$\beta^{RKW} = k_1 * \mu_1 \text{ und } \beta^{VOC-Mix} = \sum k_j^0 * \mu_i \quad \text{Gl. A-2}$$

Mit: μ_1 : 2 * O₃ pro Abbauschritt bei reinem Kohlenwasserstoff-Mix

$k_1 = 1$: Speziesanteil des reinen VOC-Mixes (= 100%),

μ_i : n * O₃ pro Abbauschritt für CO und Alkohole,

wobei gilt: μ_i : Ozonbildungsfaktor (OBF_i) * O₃ pro Abbauschritt,

k_j : reaktivitätsgewichtete Speziesanteile des VOC-Mixes

$$P(O_3)^{VOC-Mix} = \left(\frac{\beta^{VOC-Mix}}{\beta^{RKW}} \right) * P(O_3)^{RKW} \quad \text{Gl. A-3}$$

$$\text{Mit } \alpha = \left(\frac{\beta^{VOC-Mix}}{\beta^{RKW}} \right)$$

Fall 1: Bestimmung des OBF für CO

Beispiel 1: OBF^{CO} : Aus reinem KW-Plot und Beimischung von etwa 50% R_{CO}

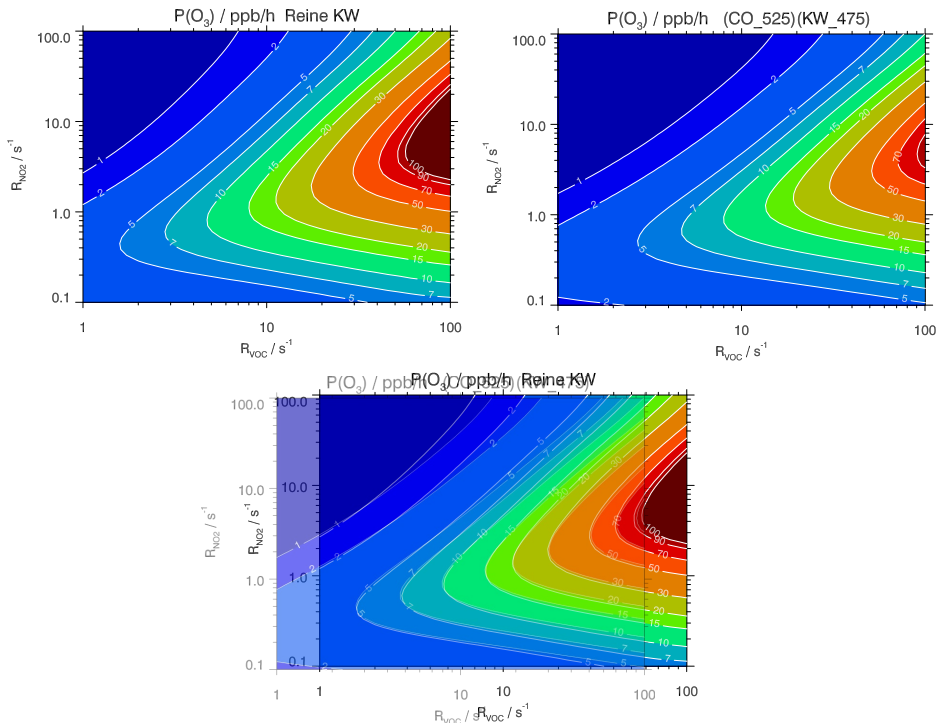


Abbildung A 3: Isoplethenplot eine reinen KW-Mixes und der einer Mischung aus reinen Kohlenwasserstoffen (47.5%) und CO (52.5%) sowie das Resultat der besten Überlagerung der zugehörigen Isoplethen. Es gilt: $\text{P}(\text{O}_3)^{47.5\% \text{ RKW}/52.5\% \text{ CO}} \approx 0.6 \text{ P}(\text{O}_3)^{\text{RKW}}$

Mit Hilfe von Gl. A-1 und Gl. A-2 kann aus α die Anzahl der Ozonmoleküle für den ersten Abbauschritt ermittelt werden:

$$\alpha = 0.6 = \left(\frac{\beta^{\text{RKW}}}{\beta^{\text{VOC-Mix}}} \right) \quad \text{Gl. A-4}$$

$$\text{Mit } \beta^{\text{RKW}} = 2 * \text{O}_3 * 1$$

$$\text{Und } \beta^{\text{VOC-Mix}} = (2 * 0.475 + n_{\text{CO}} * 0.525) * \text{O}_3$$

Pro abgebautes CO-Molekül werden also nur etwa 0.5 Moleküle O_3 gebildet. Die hier vorgestellte Methode ist anwendbar für alle im MCM implementierten Einzelsubstanzen.

Fall 2: Bestimmung des OBF für HCHO (aus RKW-Mix + 10% HCHO)

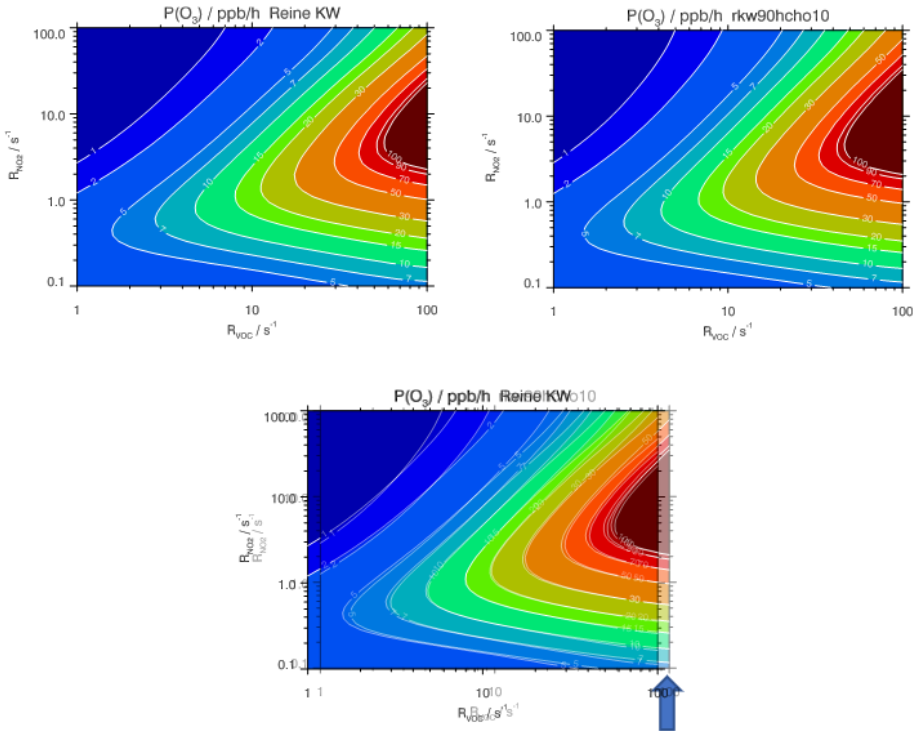


Abbildung A 4: Isoplethenplot eine reinen KW-Mixes und der einer Mischung aus reinen Kohlenwasserstoffen (90%) und HCHO (10%) sowie das Resultat der besten Überlagerung der zugehörigen Isoplethen. Es gilt: $P(O_3)^{90\% \text{ RKW}/10\% \text{ HCHO}} \approx 1.1 P(O_3)^{\text{RKW}}$

Bemerkung: Keine optimale Übereinstimmung in allen Bereichen gleichzeitig erzielbar. Grund ist die Photolysierbarkeit des HCHO, welche als zusätzliche Radikalquelle zur O_3 -Bildung beiträgt, beobachtbar insbesondere bei hohen NO_2 -Werten. Als Kompromiss wird eine besonders gute Übereinstimmung für beide Isoplethenplots für $5 \text{ s}^{-1} < R_{VOC} < 15 \text{ s}^{-1}$ gewählt.

$$\alpha = 1.1 = \left(\frac{\beta^{RKW}}{\beta^{VOC-Mix}} \right) = \frac{2 \cdot O_3 \cdot 1}{(2 \cdot O_3 \cdot 0.9 + \alpha_{HCHO} \cdot 0.1)} \cdot O_3 \quad \text{Gl. A-5}$$

Die oxigenierte Spezies HCHO erzeugt im ersten Abbauschritt 4 Moleküle Ozon. Es konnte gezeigt werden, dass sich auch in komplexeren VOC-Mixen eine ungestörte Überlagerung der jeweiligen Ozonbildungsfaktoren beobachten lässt.

Fall 3: Bestimmung des OBF für Ethanol aus einem komplexen Gemisch von 80 % RKW, 10% HCHO und 10 % Ethanol

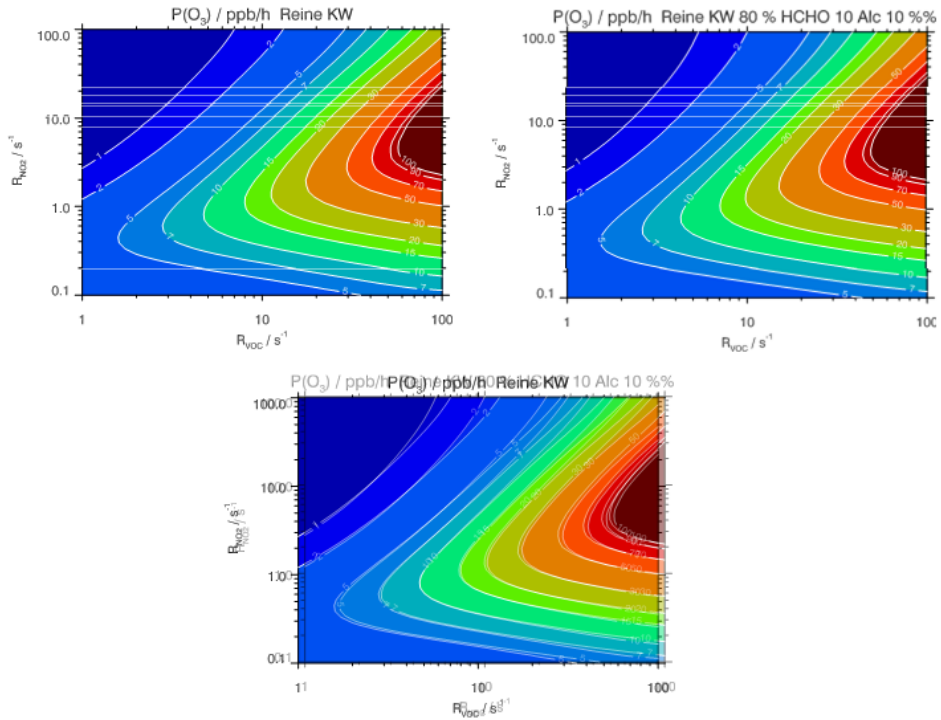


Abbildung A 5: Isoplethenplot eine reinen KW-Mixes und der einer Mischung aus reinen Kohlenwasserstoffen (80%), Ethanol (10%) und HCHO (10%) sowie das Resultat der besten Überlagerung der zugehörigen Isoplethen. Es gilt: $P(O_3)^{80\% \text{ RKW}/10\% \text{ HCHO}/10\% \text{ Ethanol}} \approx 1.05 P(O_3)^{RKW}$

$$\alpha = 1.05 = \left(\frac{\beta^{RKW}}{\beta^{VOC-Mix}} \right) = \frac{2 \cdot O_3 \cdot 1}{(2 \cdot 0.8 + n_{C_2H_5OH} \cdot 0.1)} \cdot O_3 \quad \text{Gl. A-6}$$

Für das Ethanol wurde ein Ozonbildungsfaktor von 1 Molekül Ozon pro erstem Abbauschritt ermittelt.

Anhand des beschriebenen Analyseweges wurde für eine Reihe von VOCs individuelle Ozonbildungsfaktoren erstellt.

Tabelle A 5: Aus Isoplethenplot-Analysen ermittelte Ozonbildungsfaktoren (OBF) nach Klemp et al.[251]

Substanz (Klasse)	n: Moleküle O ₃ pro erstem Abbauschritt Ozonbildungsfaktor (OBF)	Besonderheiten
Reine Kohlenwasserstoffe	2	
CO	0.5	
HCHO	4	Zusätzliche Photolyse
CH ₃ CHO	≈0.5	Zusätzliche Photolyse
CH ₃ OH	1	
C ₂ H ₅ OH	1	
Aceton	2	Zusätzliche Photolyse
MEK	3	Zusätzliche Photolyse
MTBE	≈0.5	
ETBE	≈0.5	

Anhang zu Kapitel 4

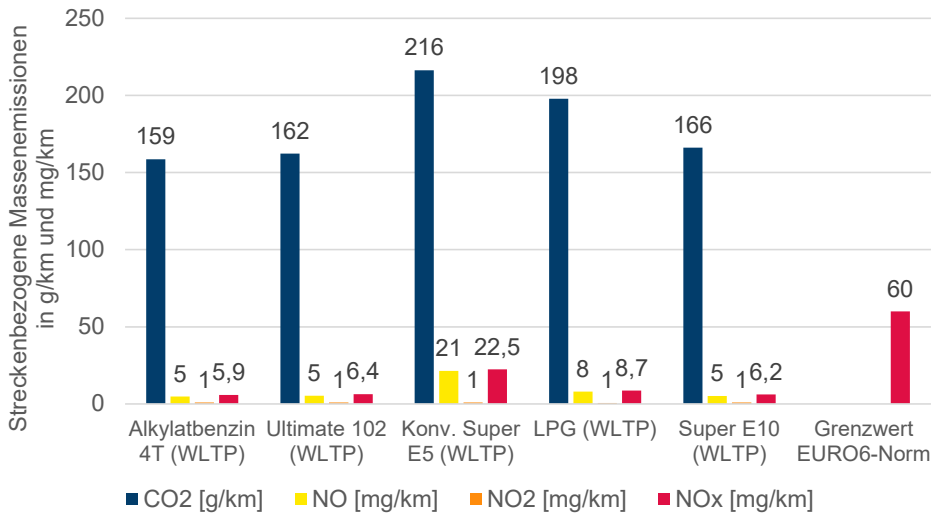


Abbildung A 6: Durchschnittliche Emissionsfaktoren ermittelt aus der Berechnung der streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO₂ und in mg/km für NO, NO₂, NO_x für die untersuchten konventionellen und alternativen benzinartigen Kraftstoffe aus den on-board-Messungen für den WLTP-Zyklus-Fahrkurvenverlauf unter warmen Betriebsbedingungen

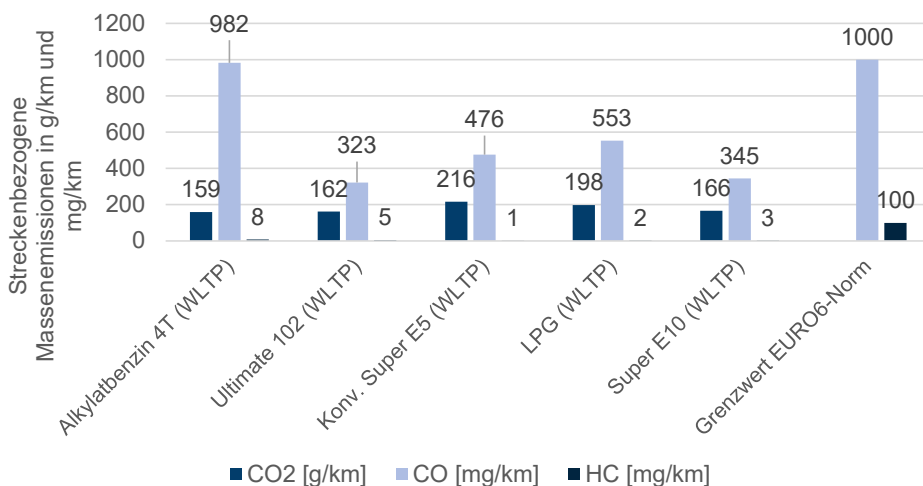


Abbildung A 7: Durchschnittliche Emissionsfaktoren ermittelt aus der Berechnung der streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO₂ und in mg/km für CO, HC für die untersuchten konventionellen und alternativen benzinartigen Kraftstoffe aus den on-board-Messungen für den WLTP-Zyklus-Fahrkurvenverlauf unter warmen Betriebsbedingungen

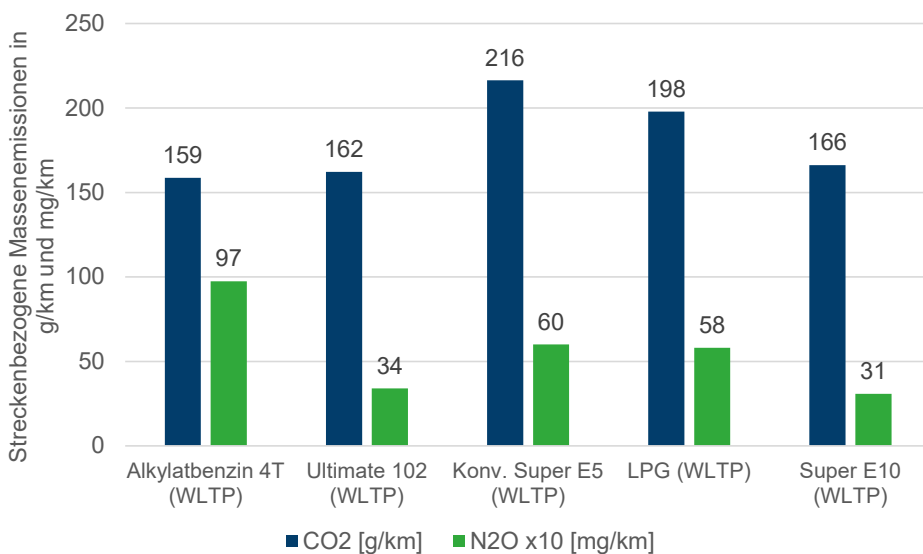


Abbildung A 8: Durchschnittliche Emissionsfaktoren ermittelt aus der Berechnung der streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO₂ und in mg/km für N₂O für die untersuchten konventionellen und alternativen benzinartigen Kraftstoffe aus den on-board-Messungen für den WLTP-Zyklus-Fahrkurvenverlauf unter warmen Betriebsbedingungen

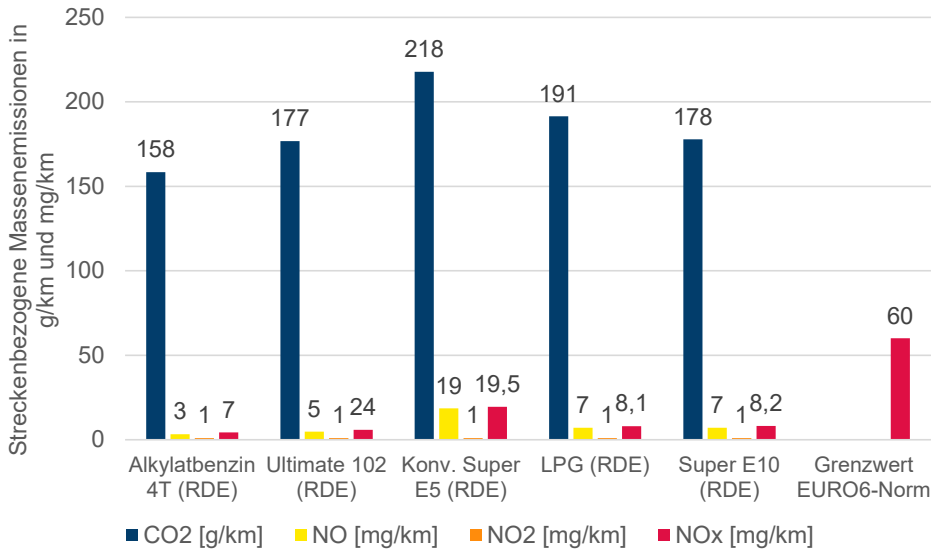


Abbildung A 9: Durchschnittliche Emissionsfaktoren ermittelt aus der Berechnung der streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO₂ und in mg/km für NO, NO₂, NO_x für die untersuchten konventionellen und alternativen benzinartigen Kraftstoffe unter RDE-Bedingungen (warme Betriebsbedingungen)

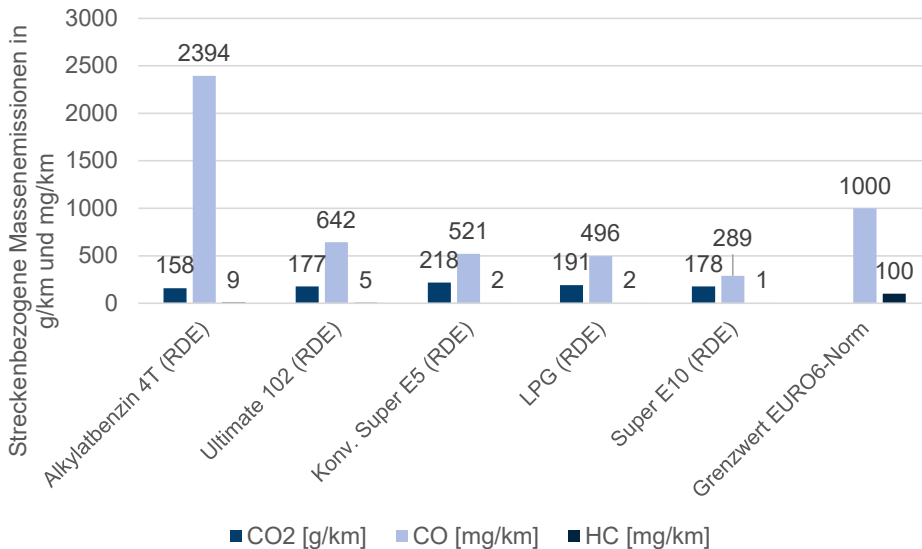


Abbildung A 10: Durchschnittliche Emissionsfaktoren ermittelt aus der Berechnung der streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO₂ und in mg/km für CO, HC für die untersuchten konventionellen und alternativen benzinartigen Kraftstoffe unter RDE-Bedingungen (warme Betriebsbedingungen)

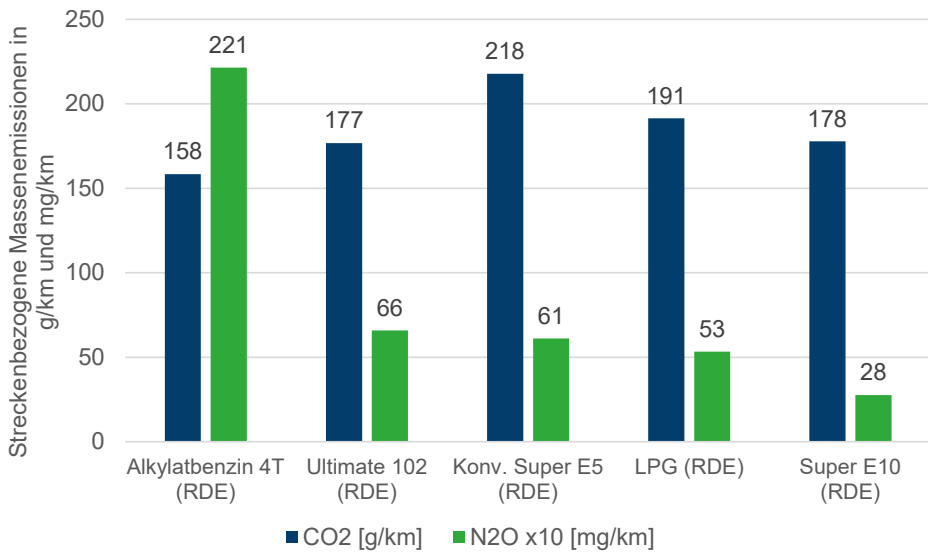


Abbildung A 11: Durchschnittliche Emissionsfaktoren ermittelt aus der Berechnung der streckenbezogenen Emissionen in g/km für CO₂ und in mg/km für N₂O für die untersuchten konventionellen und alternativen benzinartigen Kraftstoffe unter RDE-Bedingungen (warme Betriebsbedingungen)

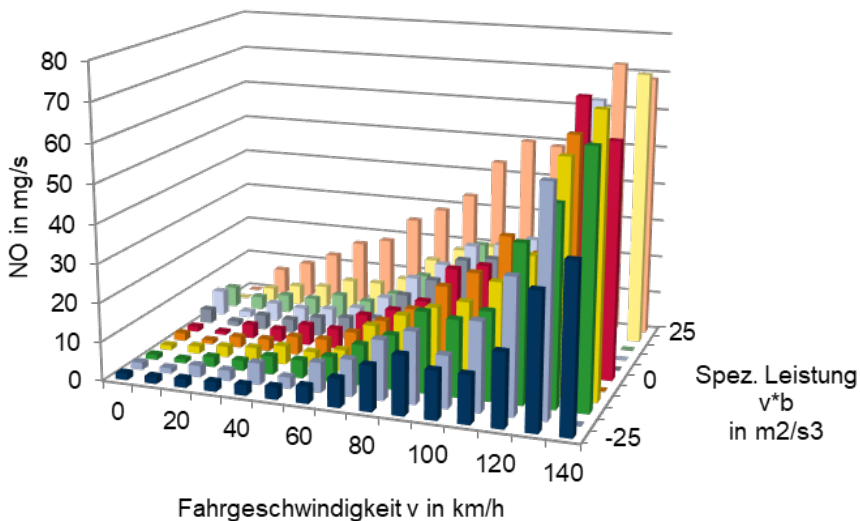


Abbildung A 12: Massenemissionen Stickstoffmonoxid (berechnet aus den NO-Sekundenwerten der RDE-Messungen) des VW T5 2.0 TDI betrieben mit konventionellem Diesel B7 in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der spezifischen Leistung

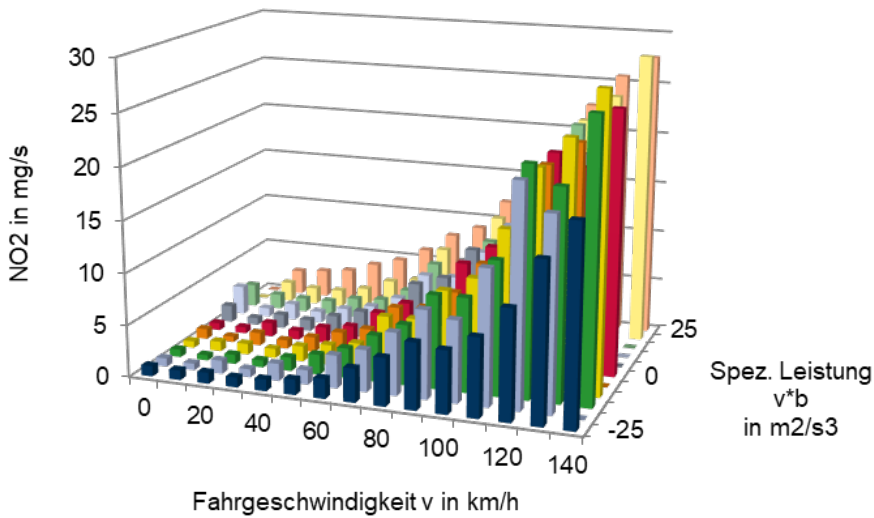


Abbildung A 13: Massenemissionen Stickstoffdioxid (berechnet aus den NO_2 -Sekundenwerten der RDE-Messungen) des VW T5 2.0 TDI betrieben mit konventionellem Diesel B7 in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der spezifischen Leistung

Tabelle A 6: Kaltstartemissionsanteile der ersten 300 s der kumulierten Emissionen von CO₂, CO, NO_x, N₂O, HC, NO und NO₂ einer realen Messfahrt mit einer Dauer von 1500 s auf der Referenz-Messstrecke für die untersuchten konventionellen und alternativen benzinartigen Kraftstoffe in Prozent

Kraftstoff	CO ₂	CO	N ₂ O	HC	NO _x	NO	NO ₂
Super E5	20%	21%	38%	88%	55%	55%	82%
Ultimate 102	17%	29%	35%	40%	51%	51%	46%
Alkylatbenzin 4T	19%	8%	11%	23%	57%	57%	37%
LPG	20%	21%	21%	22%	72%	75%	26%
Super E10	23%	25%	31%	96%	47%	48%	26%

Tabelle A 7: Kaltstartemissionen für CO₂, CO, NO_x, N₂O, HC, NO und NO₂ für die untersuchten konventionellen und alternativen benzinartigen Kraftstoffe unter RDE-Fahrbedingungen

Kraftstoff	CO ₂ in g/km	CO in g/km	N ₂ O in mg/km	HC in mg/km	NO _x in mg/km	NO in mg/km	NO ₂ in mg/km
Super E5	218.8	0.4	6.2	11.5	54.9	52.0	2.9
Ultimate 102	232.2	1.2	14.8	51.6	34.2	32.9	1.3
Alkylatbenzin 4T	207.7	0.9	11.6	41.6	30.2	29.2	1.0
LPG	284.0	1.8	22.0	16.0	44.1	42.7	1.4
Super E10	224.6	0.9	10.3	35.9	17.0	16.5	0.5

Tabelle A 8: Anteile der verschiedenen Stoffgruppen an der Reaktivitätszusammensetzung des Emissions-Mixes während der Stadtfahrt der ausgewählten diesel- und benzinartigen Kraftstoffe in Prozent

	Diesel B7	Biodiesel FAME UCOME	CARE HVO Diesel	Super E5	Ultimate 102	Alkylat- benzin 4T	LPG
ALCOHOL	0%	0%	0%	2%	0%	0%	10%
ALDEHYDE	48%	41%	22%	1%	0%	0%	7%
ALKANE	50%	0%	4%	1%	20%	31%	4%
ALKENE	0%	57%	70%	30%	30%	45%	19%
AROMATIC	0%	0%	1%	66%	45%	19%	55%
ETHER	0%	0%	0%	0%	5%	0%	0%
OTHER	2%	2%	3%	0%	0%	2%	5%
TERPENE	0%	0%	0%	0%	0%	3%	0%

Tabelle A 9: Anteile der verschiedenen Stoffgruppen an der Reaktivitätszusammensetzung des Emissions-Mixes während der Autobahnfahrt der ausgewählten diesel- und benzinartigen Kraftstoffe in Prozent

	Diesel B7	Biodiesel FAME UCOME	CARE HVO Diesel	Super E5	Ultimate 102	Alkylat- benzin 4T	LPG
ALCOHOL	0%	0%	0%	0%	0%	0%	11%
ALDEHYDE	42%	40%	32%	3%	0%	0%	2%
ALKANE	4%	1%	2%	9%	9%	16%	7%
ALKENE	53%	57%	62%	20%	44%	67%	23%
AROMATIC	0%	0%	1%	67%	41%	10%	48%
KETONE	0%	1%	0%	0%	0%	0%	0%
ETHER	0%	0%	0%	0%	1%	0%	0%
OTHER	1%	1%	3%	0%	2%	0%	9%
TERPENE	0%	0%	0%	1%	3%	7%	0%

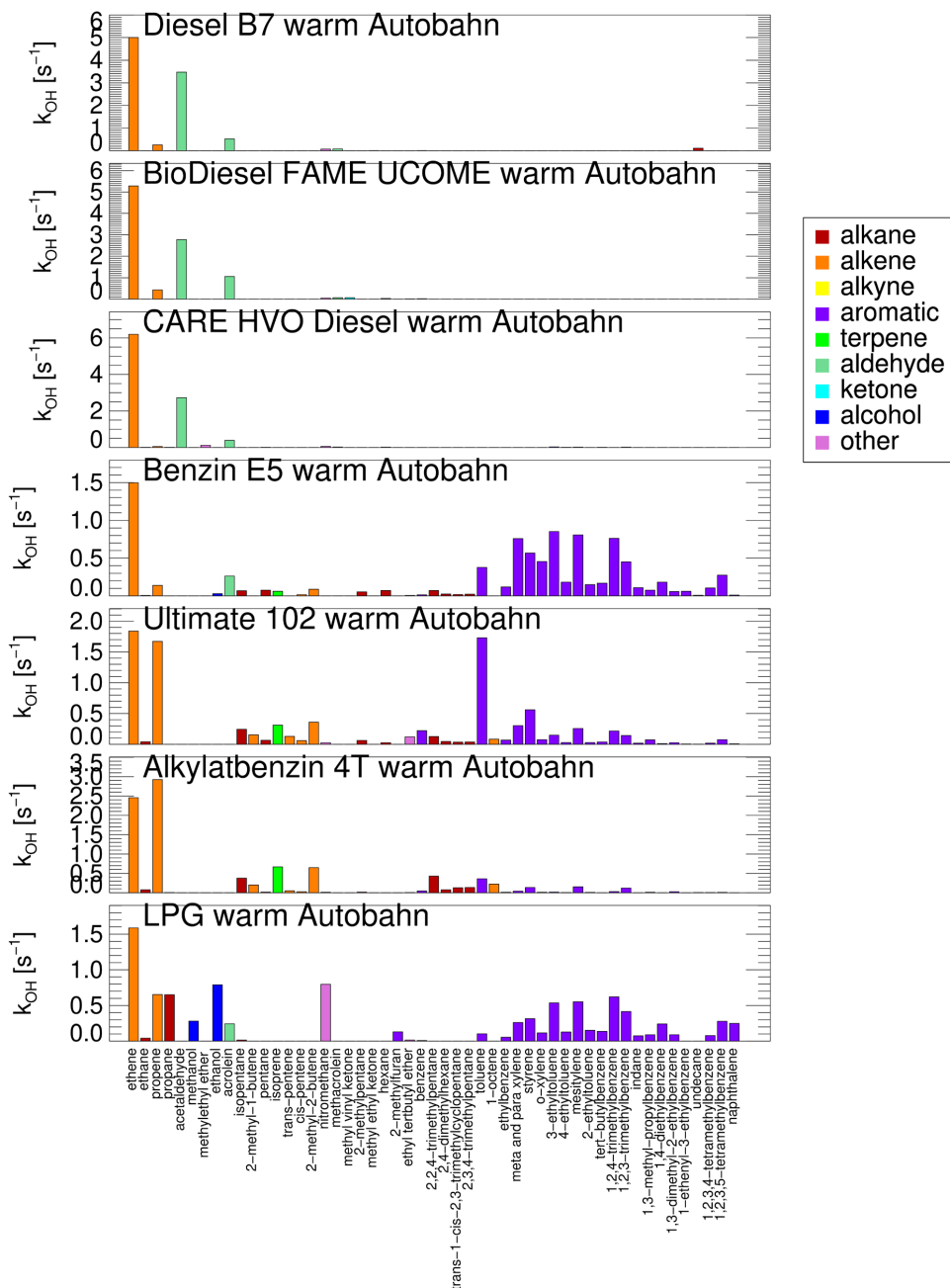


Abbildung A 14: VOC-Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe bei Einsatz von ausgewählten diesel- und benzinartigen Kraftstoffen unter warmen Betriebsbedingungen während einer Autofahrt normiert auf ein Gesamt-Reaktivität von $10 s^{-1}$ unter Beachtung der unterschiedlichen Skalierung der y-Achse

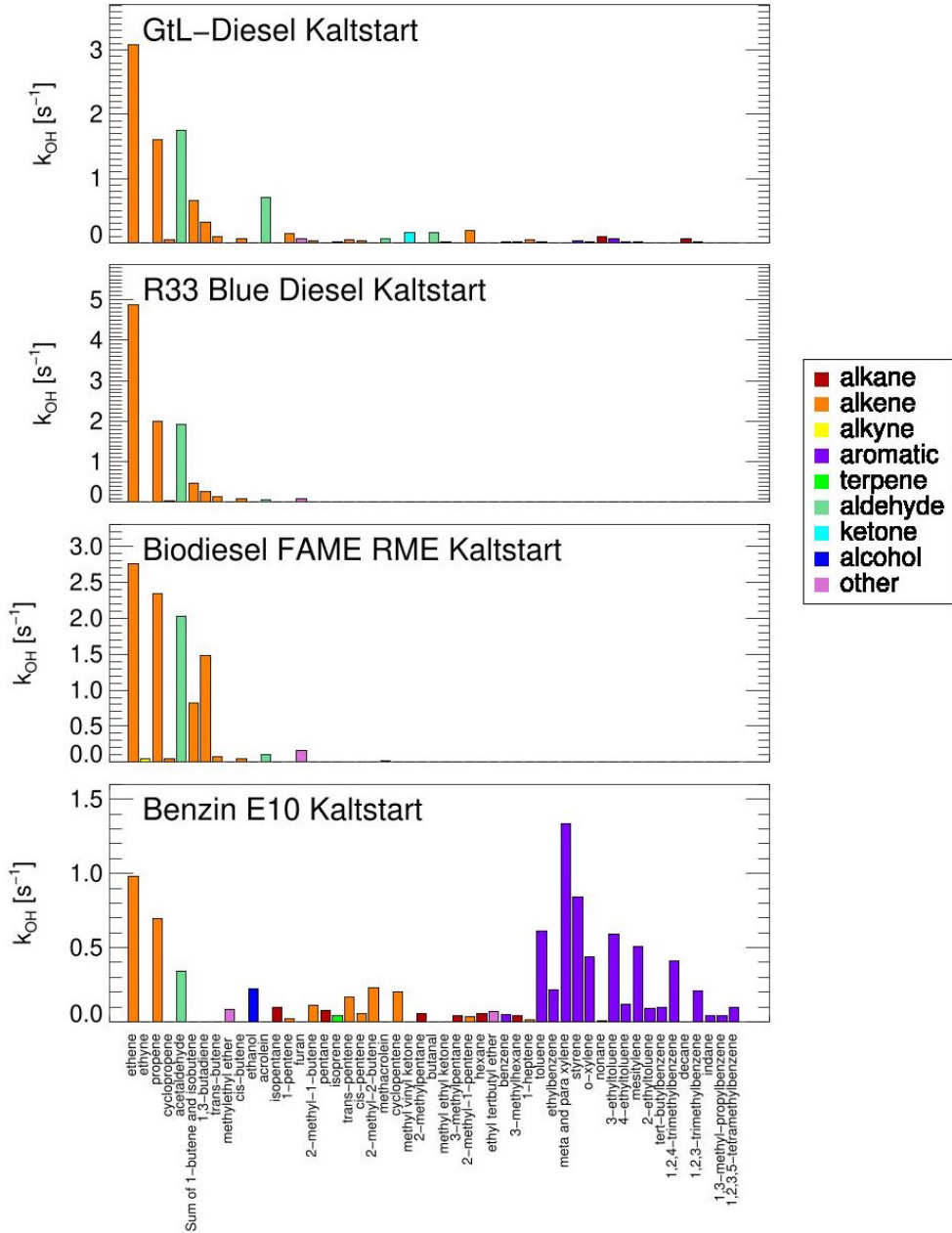


Abbildung A 15: VOC-Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe bei Einsatz von diesel- und benzinartigen Kraftstoffen unter Kaltstartbedingungen normiert auf eine Gesamt-Reaktivität von 10 s^{-1} unter Beachtung der unterschiedlichen Skalierung der y-Achse

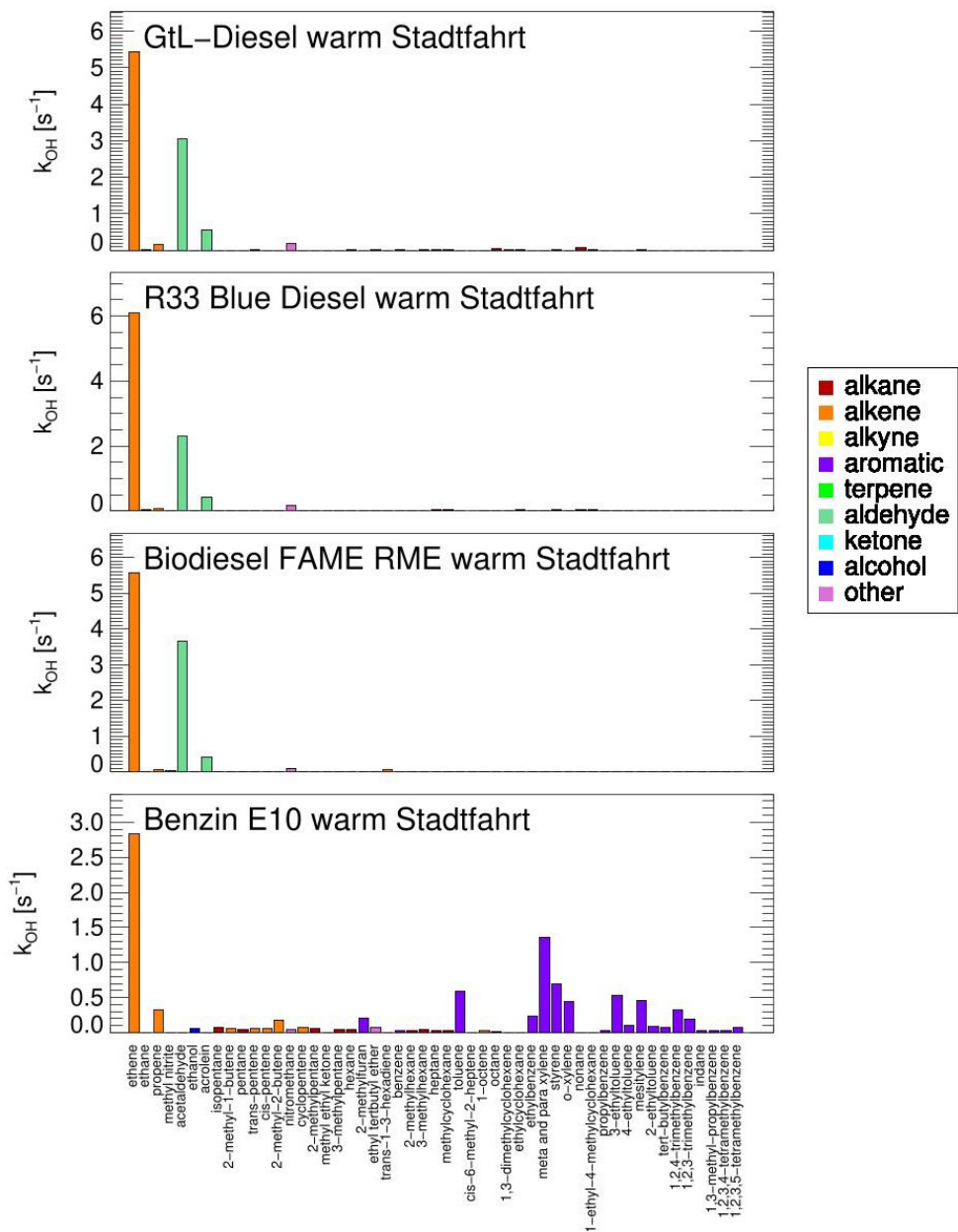


Abbildung A 16: VOC-Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe bei Einsatz von diesel- und benzinartigen Kraftstoffen während der Stadtfahrt normiert auf eine Gesamt-Reaktivität von $10 s^{-1}$ unter Beachtung der unterschiedlichen Skalierung der y-Achse

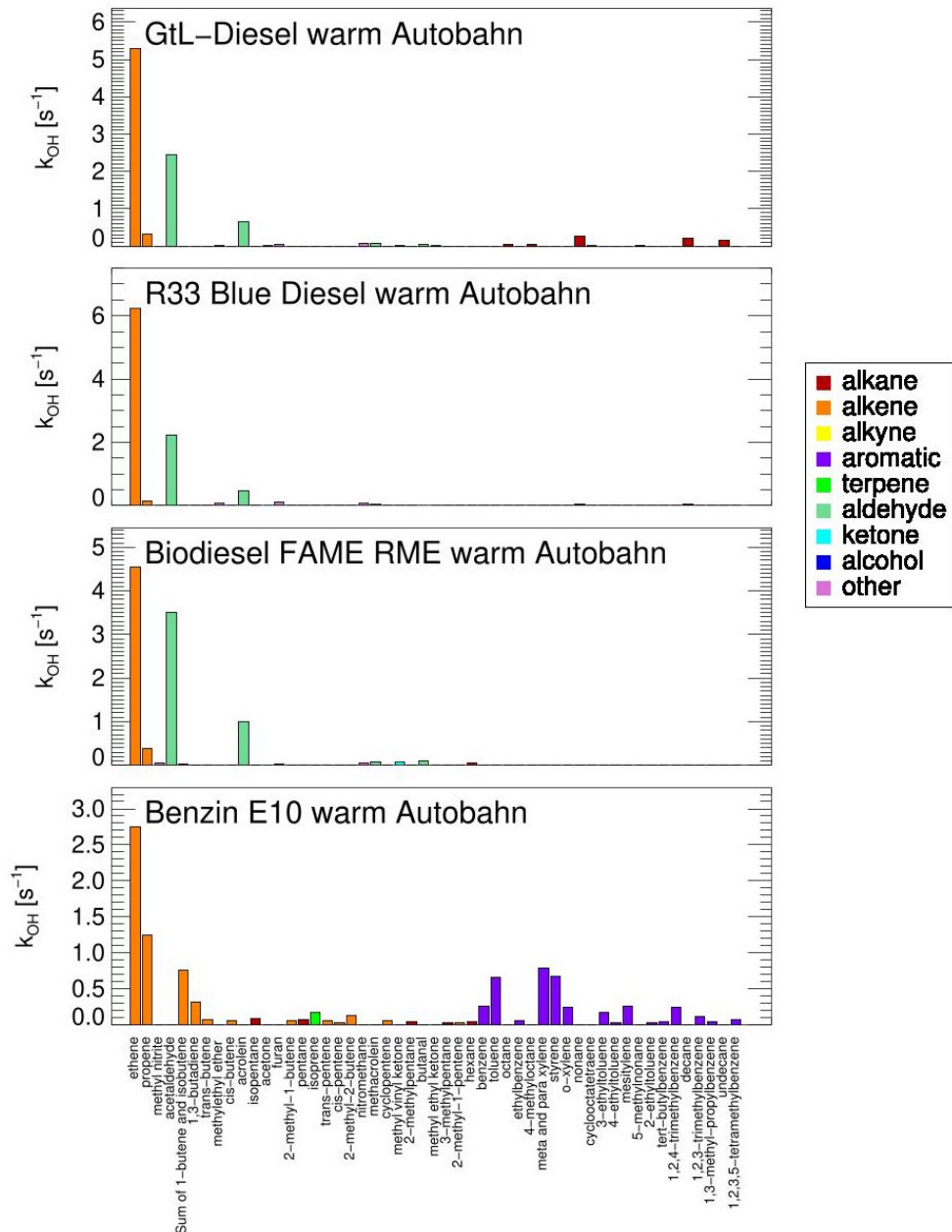


Abbildung A 17: VOC-Reaktivitätszusammensetzungen der Emissions-Mixe bei Einsatz von diesel- und benzinartigen Kraftstoffen während der Autobahnfahrt normiert auf eine Gesamt-Reaktivität von $10 s^{-1}$ unter Beachtung der unterschiedlichen Skalierung der y-Achse

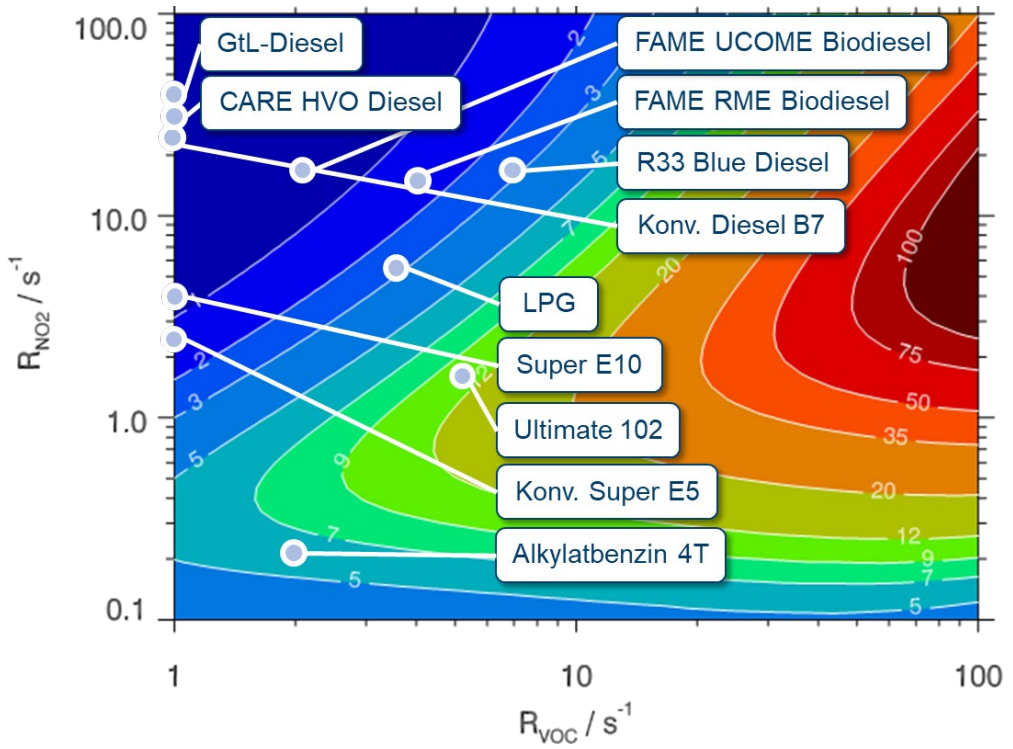


Abbildung A 18: Isoplethenplot der lokalen Ozonproduktion $P(\text{O}_3)$ in ppb/h für 12:00 Uhr mit-tags, mit den verschiedenen Startpunkten der konventionellen und alternativen benzin- sowie dieselartigen Kraftstoffe während der Stadtfahrt und warmen Betriebsbedingungen

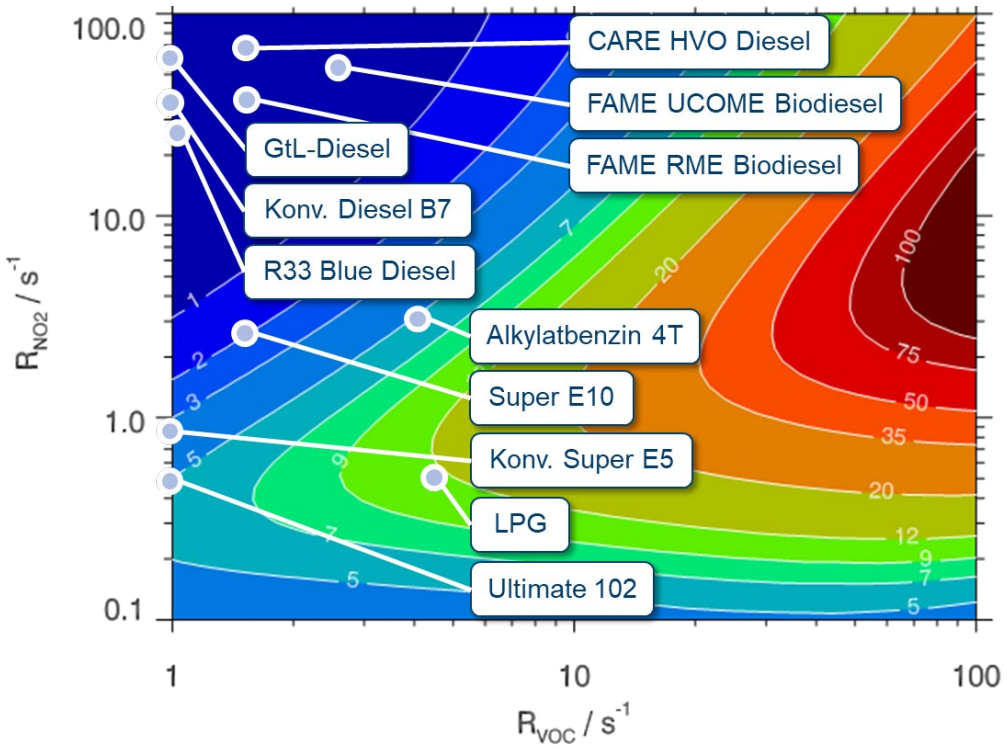


Abbildung A 19: Isoplethenplot der lokalen Ozonproduktion $P(\text{O}_3)$ in ppb/h für 12:00 Uhr mit-tags, mit den verschiedenen Startpunkten der konventionellen und alternativen benzin- sowie dieselartigen Kraftstoffe während der Autobahnfahrt und warmen Betriebsbedingungen

Anhang A 5

Anhang zu Kapitel 5

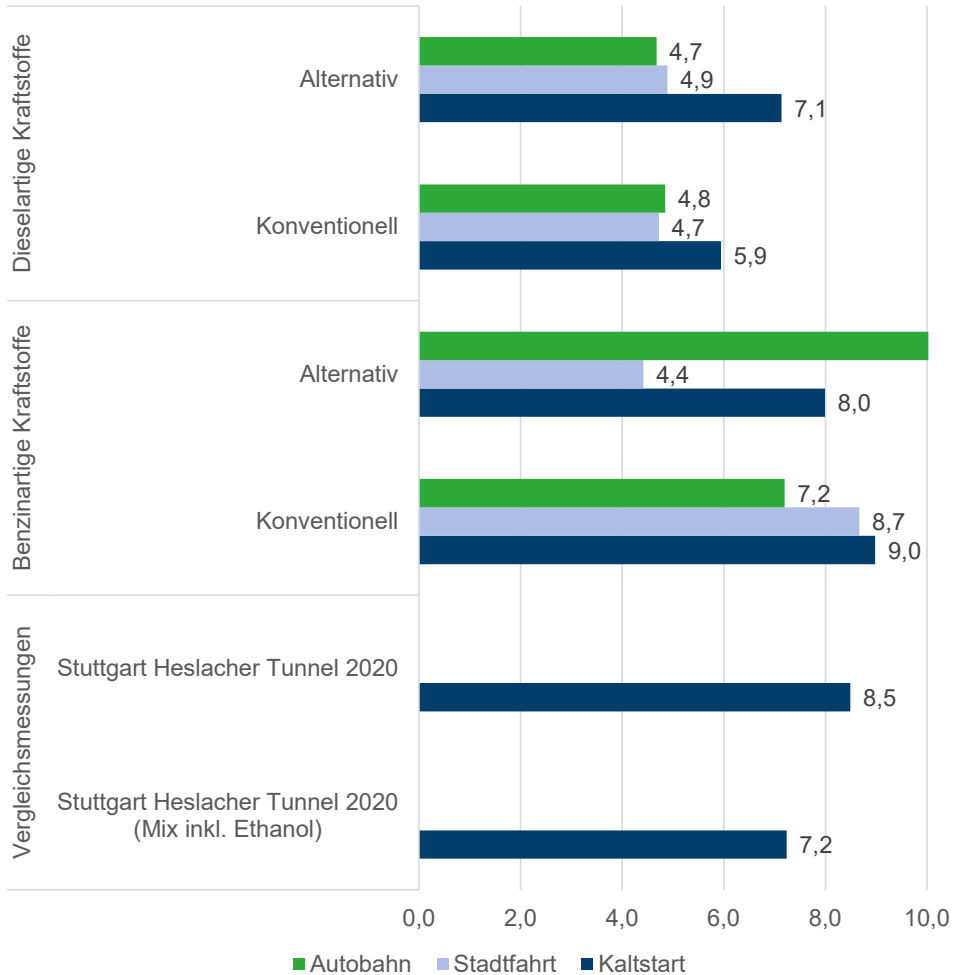


Abbildung A 20: Mittelwerte der VOC/NO_x-abhängigen Ozonproduktion $P(O_3)$ in ppb/h bei Einsatz benzin- und dieselartiger Kraftstoffe im Kaltstart, während der Stadtfahrt und während der Autobahnfahrt verglichen mit den $P(O_3)$ -Werten der Vergleichsmessungen der aktuellen Verkehrsflotte in Stuttgart. Die Start-Reaktivität für den VOC-Mix inklusive Ethanol im Heselacher Tunnel besitzt eine Ethanol-Reaktivität von 5.5 s^{-1} bei einer Gesamt-Reaktivität $R_{\text{VOC+CO}}$ von 10.1 s^{-1} im Winter

Tabelle A 10: Ermittelt HCHO/CO₂-Emissionsverhältnisse von ausgewählten Fahrzeugen im Stand im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen

Fahrzeug	VW Golf 7	Benzin Euro-6 (kalt)	VW Golf 7	Benzin Euro-6 (warm)	Mercedes Sprinter	Diesel Euro-6 (kalt)	Daimler C-Klasse	Diesel Euro-5 (kalt)	Daimler C-Klasse	Diesel Euro-5 (warm)	Fabia Skoda	Benzin Euro-5 (kalt)	Fabia Skoda	Benzin Euro-5 (warm)	Mazda 2	Benzin Euro-6 (kalt)	Mazda 2	Benzin Euro-6 (warm)	VW T6	Diesel Euro-6 (kalt)	VW T6	Diesel Euro-6 (warm)
HCHO/CO ₂ in ppb/ppm	0.0140	0.0153	0.0153	0.8026	0.3035	0.2014	0.0600	0.0059	0.0225	0.0019	0.1818	0.0005										

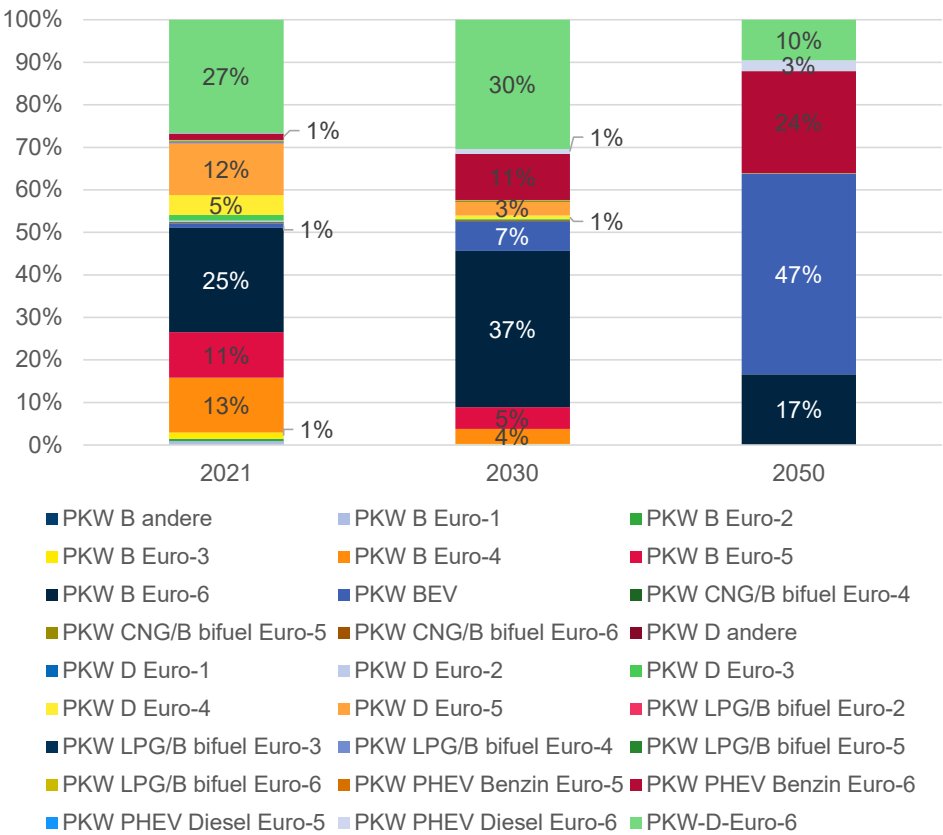


Abbildung A 21: Verteilung der Fahrleistungen nach Antriebsart und nach der jeweiligen Abgasnorm in % für die Jahre 2021, 2030 und 2050 [180,223,225–227]

Tabelle A 11: N₂O/CO₂ Emissionsverhältnisse für die untersuchten konventionellen und alternativen dieselartigen sowie benzinartigen Kraftstoffe unter RDE-Bedingungen im Kaltstart und unter warmen Betriebsbedingungen

	Versuchsfahrzeug	Kraftstofftyp	Betriebszustand	N ₂ O/CO ₂ in mg/g
Dieselartige Kraftstoffe	Volkswagen T5 2.0 TDI (Baujahr 2014, Abgasnorm Euro-5)	Diesel B7	kalt	0.064
			warm	0.025
		GtL-Diesel	kalt	0.059
			warm	0.007
		R33 Blue Diesel	kalt	0.033
			warm	0.012
		CARE HVO Diesel	kalt	0.033
			warm	0.011
		Biodiesel FAME RME	kalt	0.031
			warm	0.010
		Biodiesel FAME UCOME	kalt	0.032
			warm	0.009
Benzinartige Kraftstoffe	Opel Astra K 1.2 Turbo (Baujahr 2021, Abgasnorm Euro-6)	Super E10	kalt	0.046
			warm	0.016
		Ultimate 102	kalt	0.066
			warm	0.037
		Alkylatbenzin 4T	kalt	0.058
			warm	0.140
	Dacia Duster II 1.6 SCe 115 LPG (Baujahr 2019, Abgasnorm Euro-6)	LPG	kalt	0.077
			warm	0.028
		Super E5	kalt	0.028
			warm	0.028

Tabelle A 12: NO_x-Reduktionsfaktoren, NO₂-Start-Reaktivitäten, VOC-Reduktionsfaktoren, VOC-Start-Reaktivitäten und die resultierende P(O₃)-Mittelwerte der Konventionell-Szenarien sowie der Alternativ-Szenarien bei Einsatz des Biodiesel FAME UCOME für die Jahre 2021, 2030 und 2050

Jahr	Szenario	NO _x - Redukti- onsfaktor in t/t	NO ₂ -Start- Reaktivität in s ⁻¹	VOC- Reduktions- faktor in t/t	VOC-Start- Reaktivität in s ⁻¹	P(O ₃)-Mit- telwert in ppb/h
2021	Referenz Szenario	1.00	17.60	1.00	10.10	8.23
	Alternativ FAME UCOME	0.88	15.40	1.00	10.10	8.30
	Alternativ Alkylatben- zin 4T	1.00	17.60	0.50	5.05	6.22
2030	Konventio- nell Szenario	0.33	5.77	0.71	7.21	6.84
	Alternativ FAME UCOME	0.30	5.24	0.71	7.21	6.75
	Alternativ Alkylatben- zin 4T	0.33	5.77	0.35	3.60	5.36
2050	Konventio- nell Szenario	0.06	1.09	0.36	3.63	3.45
	Alternativ Alkylatben- zin 4T	0.06	1.09	0.18	1.65	3.03

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Energie- und Klimaforschung: Troposphäre (IEK-8) der Forschungszentrum Jülich GmbH. Am Zustandekommen und Gelingen dieser Arbeit sind Personen beteiligt, denen mein besonderer Dank gilt:

Allen voran danke ich meinem Doktorvater Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten für die Unterstützung und die Möglichkeit in Zusammenarbeit mit dem Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) und mit dem Lehrstuhl für Brennstoffzellen der RWTH-Aachen in einem so interessanten und aktuell spannenden Themenfeld forschen zu können. Das Vertrauen diese Arbeit in so einem interdisziplinären Feld anzufertigen, schätze ich sehr.

Herrn Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Andreas Wahner danke ich für die Übernahme des Koreferats meiner Arbeit, für das Interesse sowie die Gespräche rund um meine Dissertation und die Möglichkeit meine Arbeit am Institut für Energie und Klimaforschung: Troposphäre (IEK-8) des Forschungszentrums Jülich GmbH durchführen zu können.

Herrn Dr. Dieter Klemp als meinen täglichen Betreuer für die sehr interessante und aktuelle Forschungsthematik, die sehr gute und intensive Betreuung während der Zeit meiner Doktorarbeit und die stets begleitenden wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen, die im besonderen Maße zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Neben der Durchsicht der Doktorarbeit danke ich ihm insbesondere für die Einführung und Unterstützung bei der MCM-Modellierung zur luftchemischen Bewertung. Schließlich bedanke ich mich bei Ihm als Gruppenverantwortlichen sowohl für den nötigen Freiraum während der Bearbeitung als auch für die nötige Richtungsweisung bei dem wissenschaftlichen Diskurs.

Herrn Dr. Robert Wegener für die Diskussionen und Anregungen zu Fragen der gaschromatographischen Messungen und Auswertungen. Ebenfalls danke ich für die Durchsicht der Doktorarbeit sowie für den Austausch während der alltäglichen Arbeit als Kollege und als verständnisvoller Gruppenverantwortlicher. Weiterhin bedanke ich mich bei Ihm für die sehr gute Betreuung in seiner Funktion als täglicher Betreuer insbesondere zum Ende meiner Zeit der Doktorarbeit. Neben der Einführung in IDL bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Zeitsynchronisation des Messsystems.

Herrn Dr. Franz Rohrer für die wertvollen Anregungen, insbesondere auf dem Gebiet der Gasphasen-Messtechnik und der Auswertung mittels IDL, für die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen und für seine Fähigkeit wissenschaftliche Sachverhalte in besonderem Maße mehrfach kritisch zu hinterfragen.

Rene Dubus für die umfangreiche Unterstützung bei den gaschromatographischen Analysen der VOC-Abgasproben, Benjamin Winter für seine Unterstützung bei der Entwicklung der Messtechnik-Software und Lukas Kesper für seine Unterstützung bei elektrotechnischen Arbeiten, sowie bei den Kollegen Dr. Natalie Kille, Dr. Max Gerrit und Lia Karadurmus für die stets gute Atmosphäre im Büro und für die Zeit außerhalb des FZJ.

Dem Leiter der technischen Werkstatt IBG-2-5-TAK Ayhan Egmen und insbesondere Andreas Sitnikow für die rasche und präzise Umsetzung von konstruktionstechnischen Arbeiten, bei Ingo Brock und seinem Team für die nachhaltige Unterstützung und Hilfe bei der Umrüstung der verschiedenen Messfahrzeuge, dem Leiter des Teams Kraftfahrzeugwesen R. Gatzweiler sei ausdrücklich gedankt für seine erfolgreichen Bemühungen zur Bereitstellung eines geeigneten Messfahrzeuges für die on-board-Messungen und Dr. Herman Smit danke ich für die Bereitstellung seines LPG-Fahrzeuges für die RDE-Untersuchungen.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Ralf Peters, Dr. Samsun Can und Janos Lucian Breuer für die Zeit während meiner Masterarbeit am IEK-14, welche den Grundstein für die Stelle am IEK-8 gelegt hat. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Ralf Peters für die Zusammenarbeit, Unterstützung und Rat während meiner Zeit am IEK-8.

Viktor Bondarenko, Ersin Kaygisiz, Rudolf Kipke, Gleb Kundert, Reza Levi, Alexander Nisen, Gunnar Schulz und Daniel Wigan danke ich für die intensive Vorbereitung während meines Studiums auf die Zeit meiner Doktorarbeit und den nicht-wissenschaftlichen Austausch während der traditionellen Treffen. Weiterhin danke ich für den Zuspruch, die mentale Unterstützung trotz langer Phasen ohne Lebenszeichen von mir.

Für die Zeit vor der Anfertigung dieser Dissertation danke ich Andre Wagner und Dr. Tobias Wissing für die entscheidenden und wichtigen Hilfestellungen. Geprägt durch die sich daraus ergebenden Möglichkeiten und Eindrücke gestaltete sich mein beruflicher Werdegang.

Meinen Schwiegereltern Elena und Aleksej Ibragimov danke ich in besonderem Maße für die Unterstützung neben der Promotionszeit und bedanke mich bei Aleksej für die lehrreichen Gespräche und Erfahrungen rund um die Arbeitswelt.

Bei meiner Schwester, meiner warmherzigen Mutter und meinem Vater dem Wegbereiter bedanke ich mich für jegliche Unterstützung vor, während und neben der Promotionszeit, ohne die ich diesen Weg niemals hätte gehen können. Für beide Elternteile gilt die Bildung als ein höchstes Gut und so widme ich diese Dissertation meinen Eltern, Alexander und Elena Polinowski.

Zuletzt danke ich meiner lieben Frau Anna für die bedingungslose Unterstützung, die Geduld und ihre Liebe, die bereits lange vor meiner Zeit am FZJ insbesondere zur Motivation während der Promotion und unmittelbar zum Abschluss dieser Arbeit beigetragen haben. Meinem Sohn Alexander danke ich für die strahlenden Momente jenseits dieser Doktorarbeit.

Jülich, September 2023

Valentin Polinowski

Band / Volume 686

From Soil Legacy to Wheat Yield Decline: Studying the Plant-Soil Feedback Mechanisms in Wheat Rotations

N. Kaloterakis (2025), XXIX, 188 pp

ISBN: 978-3-95806-874-2

Band / Volume 687

Entwicklung von Beschichtungsverfahren für die Herstellung von Wärmedämmschichten auf additiv gefertigten Komponenten

M. Rüßmann (2026), ix, 188 pp

ISBN: 978-3-95806-877-3

Band / Volume 688

Model Perovskite Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction and their Material Sustainability Evaluation

L. Heymann (2026), vi, 174 pp

ISBN: 978-3-95806-878-0

Band / Volume 689

Development of an oxygen ion conducting solid oxide electrolysis cell based on gadolinium-doped cerium oxide as fuel electrode and electrolyte material

D. Ramler (2026), ix, 162 pp

ISBN: 978-3-95806-879-7

Band / Volume 690

Design of Local Multi-Energy Systems: Impact of Coupled Energy Vector Integration and Grid Service Participation

P. S. Glücker (2026), xxviii, 145 pp

ISBN: 978-3-95806-880-3

Band / Volume 691

A Parallel-in-Space Simulator for Accelerating Power System Simulation on Graphics Processing Units

J. Zhang (2026), 112 pp

ISBN: 978-3-95806-882-7

Band / Volume 692

Entwicklung von Reparaturmethoden für einkristalline Bauteile mittels thermischer Spritzverfahren

M. L. Létang (2026), X, 211 pp

ISBN: 978-3-95806-883-4

Band / Volume 693

**Assessing the Environmental Implications of Offshore Wind Energy
Advancements on the Future German Electricity Sector**

A. Benitez (2026), xi, 176 pp

ISBN: 978-3-95806-885-8

Band / Volume 694

**Entwicklung von Korrosionsschutzschichten für Protonen-Austausch-
Membran-Wasserelektrolyseure**

T. Sievert (2026), 201 pp

ISBN: 978-3-95806-888-9

Band / Volume 695

**Hierarchical Modeling of Electrocatalytic Reactions from a Local
Perspective**

X. Zhu (2026), ix, 121 pp

ISBN: 978-3-95806-889-6

Band / Volume 696

**Nanocrystalline Silicon Carbide in Transparent Passivating Contact Solar
Cells**

A. Eberst (2026), xiii, 225 pp

ISBN: 978-3-95806-891-9

Band / Volume 697

**Theory of Electronic and Ionic Perturbations at Supported Electrocatalyst
Nanoparticles**

Y. Zhang (2026), XI, 131 pp

ISBN: 978-3-95806-896-4

Band / Volume 698

**Aufbau und Einsatz eines on-board Messsystems zur Untersuchung der
Abgaszusammensetzung von Fahrzeugen betrieben mit konventionellen
und alternativen Kraftstoffen**

V. Polinowski (2026), VIII, 269 pp

ISBN: 978-3-95806-897-1

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 698
ISBN 978-3-95806-897-1