

## Schwefelfreie Treibstoffe – ist das ausreichend ?

... für den Schutz der Umwelt und der Volksgesundheit

Autoren: Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Jan Czerwinski, Dipl.-Ing. Andreas Mayer <sup>\*)</sup>

### Prinzipielles

Der im Treibstoff vorhandene Schwefel nimmt an der Verbrennung im Motor teil und verlässt den Brennraum hauptsächlich als Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$ . Die als Schadstoff geltende  $\text{SO}_2$ -Emission wird jedoch nicht durch gesetzliche Abgasgrenzwerte, sondern durch die Minimierung des Schwefelgehaltes in den Treibstoffen limitiert.

Sind im Auspuffgas entsprechend hohe Temperaturen (höher als etwa  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ) und/oder katalytische Einflüsse vorhanden, wird  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  aufoxidiert.

Beim Abkühlen des Abgases, in welchem sich reichlich Wasserdampf aus der Verbrennung befindet (ca.  $1,25\text{ kg H}_2\text{O}$  pro  $1\text{ kg}$  Treibstoff) bilden sich: die schwefelige Säure und die Schwefelsäure, welche als stark hydrophil mehrfache Menge von Wasser an sich binden. Diese Säuren reagieren auch mit verschiedenen Metallen und Metalloxiden, welche aus den Kraftstoff- und Schmieröladditiven, sowie aus dem Motorabrieb stammen und bilden die Sulfate. Vereinfachend bezeichnet man als Sulfate alle Substanzen im Abgas, oder im Kondensat, welche Schwefel beinhalten.

Alle diese Schwefelprodukte sind im Hautkontakt und nach Inhalation gesundheitsschädlich, in vielfältiger Hinsicht umweltschädlich (saurer Regen!) und korrosiv .

### Abgasnachbehandlung

Die Herabsetzung des Schwefelgehaltes in den Treibstoffen ist sehr wichtig für die meisten Abgasnachbehandlungssysteme. Alle Katalysatorarten leiden stark unter Schwefeleinfluss durch Alterung, Abnutzung und „Vergiftung“ der katalytischen Beschichtungen und auch der keramischen Trägermaterialien. Die üblichen Oxidationskatalysatoren unterstützen zudem die Sulfatbildung, das Abgas wird also mit toxischen Stoffen angereichert und die Korrosion des Auspuffsystems beschleunigt. Bei der Einführung des  $\text{NO}_x$ -Speicher-katalysators in den letzten Jahren erwies sich der Schwefelgehalt des Treibstoffs als einer der Haupt-hinderungsgründe. Schwefelarme, oder sogar schwefelfreie Treibstoffe sind hier ein Imperativ.

Im Bereich der Diesel Partikelfiltertechnik sind einerseits die Filtermaterialien den negativen Langzeitsauswirkungen des Schwefels und seiner Verbindungen ausgesetzt, andererseits werden Systemelemente gebraucht (wie CRT, SCRT oder DPNR), welche nur mit dem schwefelarmen Treibstoff funktionieren, da sie Katalysatoren zur Unterstützung der kontinuierlichen Regeneration gebrauchen.



*Filtereinlass*



*Filterauslass*

*Ein CRT-Partikelfilter vom Busbetrieb*

Eine Verminderung des Schwefelgehaltes im Treibstoff vermindert somit nicht nur die gesundheitsschädigenden, umweltschädigenden und korrosiven Eigenschaften des Abgases sondern ist Voraussetzung für die Weiterentwicklung der Abgasnachbehandlungstechnik.

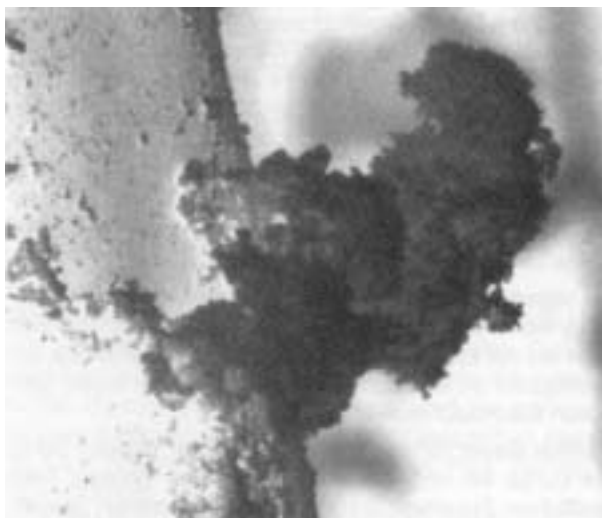
Ob sich die Absenkung des Schwefelgehaltes im Treibstoff aber auf die Partikelemission auswirkt soll im folgenden beantwortet werden:

#### Diesel Partikelemissionen

Die Partikelemissionen der Dieselmotoren sind gesetzlich als „Partikelmasse“ PM limitiert, alle Substanzen, die bei einer Temperatur von  $< 52\text{ °C}$  filtriert werden können, fallen unter diesen Begriff. Diese Partikelmasse wird an einem Messfilter bei vorgeschriebenen Bedingungen von Temperatur und Feuchtigkeit bestimmt. Durch diese Messbedingungen sind auch Kondensationseffekte verschiedener Substanzen an den Partikeln und auf dem Messfilter gegeben. Neben einer ganzen Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche während der Abkühlung des Abgases an den Kohlenstoffpartikeln kondensieren, leisten sehr oft auch die kondensierten Sulfate auf diesem Weg einen beträchtlichen Beitrag zu der Partikelmasse, der dadurch noch erhöht wird, dass diese Sulfate sehr viel Wasser binden und damit die durch Wägung erfasste Partikelmasse erhöhen.

Mit diesen Beobachtungen wird häufig der einfache Gedankenzusammenhang begründet: weniger Schwefel  $\rightarrow$  weniger Sulfate  $\rightarrow$  geringere Partikelmasse. Und daraus der Schlussgezogen, dass man den Schwefel im Treibstoff vermindern müsse, um die Partikelemission zu reduzieren.

Es wird nun gezeigt, dass sich diese Behauptung in Anbetracht des heutigen Wissenstandes auf diesem Gebiet nicht aufrecht erhalten lässt:



*Russablagerung auf einem  
10  $\mu\text{m}$ -Keramikkfaser; ein  
grosses Agglomerat und viele  
ultrafeine Partikel im  
Grössenbereich 100 nm.*

#### Partikel, insbesondere Nanopartikel

Gesundheitsschädlich sind die Partikel der Dieselmotoren vor allem deshalb, weil sie so klein sind und deshalb mühelos in die Tiefe der Lunge und durch die Lunge in den Organismus eindringen können. Daraus ergibt sich, dass vor allem die Feststoffpartikel gefährlich sind, ihnen werden auch alle Wirkungsaspekte bis hin zur Kanzerogenität zugeschrieben. Ist es dann noch richtig, die Partikelmasse für die Bewertung heranzuziehen oder sollte man nicht von vornherein nur den Feststoffanteil bewerten und von ihm nur jenen Teil, der in Form kleinster Partikel auftritt?

Als Nanopartikel werden hier die Partikel kleiner als  $1\ \mu\text{m}$  verstanden. Es gibt verschiedene Messsysteme, welche die Nanopartikel in situ, also so wie sie im Abgas tatsächlich auftreten und verdünnt in die Lunge gelangen nach Anzahl und Grösse messen können.

In der Umgebungsluft gibt es grössenordnungsmässig  $1 - 4 \cdot 10^4$  Partikel pro  $\text{cm}^3$ . Diese Nanopartikel sind meist aufgrund ihrer harmlosen Zusammensetzung nicht schädlich.

Seit Anfang 90-er Jahre gibt es intensive Forschung über die Nanopartikel in Motorabgasen. Es steht fest, dass die Dieselmotoren generell einen Emissionspeak der Nanopartikel im

Grössenbereich 100 nm und mit Anzahlkonzentrationen von etwa  $10^6$  bis  $10^7$  [ $1/\text{cm}^3$ ] aufweisen. Diese mikrofeinen Feststoffpartikel bestehen im wesentlichen aus Russ. An ihrer Entstehung ist der Schwefel des Treibstoffs nicht beteiligt. Eine Eliminierung des Schwefels vermindert somit auch die Zahl der im Motor entstehenden Partikel nicht. Bei Treibstoff mit hohem Schwefelgehalt wachsen die Partikel im abkühlenden Abgas ein wenig durch die auf ihrer Oberfläche kondensierenden Sulfate, ohne Schwefel bleiben sie kleiner – damit ist die Partikelmasse kleiner, aber kleinere Partikel sind eigentlich gefährlicher. Die Entfernung des Schwefels aus dem Treibstoff hat also keine Auswirkung auf die Anzahl der Russpartikel und eher eine ungünstige Auswirkung auf ihre Grösse.

Diese Russ-Nanopartikel sind ein Attribut der heterogenen Verbrennung und lassen sich mit heutiger verbesserter Verbrennungstechnologie, mit Spezialkraftstoffen und Spezialschmierölen gar nicht, oder nur marginal beeinflussen. Als sehr effizient hat sich diesbezüglich aber die Partikelfiltertechnik erwiesen, welche imstande ist die Nanopartikelkonzentrationen bis zu Werten stark unterhalb des Umgebungsniveaus herabzusetzen, [1], [2].

### Gesetzgebung

Die Nanopartikel sind als besonderer Schadstoff anerkannt, da sie, wie Luft, in die Alveolen der menschlichen Lunge gelangen und durch die Zellenwände ins Blut durchdiffundieren können. Sie sind neben dem Kohlenstoff Träger von verschiedenen angelagerten Stoffen, die allesamt umstrittene Gesundheitswirkungen besitzen, [3].

Die Befunde der medizinischen Forschung und die breite Diskussionen über die Einflüsse der Nanopartikel auf die menschliche Gesundheit weisen auf eine unheimliche Komplexität dieses Problems hin und zeigen vor allem zahlreiche Befürchtungen der Fachleute. Für den Gesetzgeber ist dies Grund genug, denn schon bei einem Verdacht auf Gesundheitsrelevanz, insbesondere wenn dieser Verdacht einen Hinweis auf mögliche Krebserzeugung enthält soll er nach dem Primat der „Vorbeugung“ alle machbaren Massnahmen ergreifen, um den betreffenden Schadstoff möglichst zu eliminieren, [4].

Aus diesen Gründen haben die Schweizer Behörden in den Bereichen „Arbeitsschutz“ und „Umweltschutz“ das Obligatorium des Partikelfilters für Dieselmotoren eingeführt. Es besteht eine vom Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, BUWAL, etablierte und anerkannte Qualitätsprüfung und eine Empfehlungsliste der Partikelfiltersysteme, [5, 6, 7, 8, 9, 10].

Aus diesen Überlegungen, die durch umfangreiche Messungen gestützt sind, ergibt sich, dass das wichtigste Beurteilungskriterium des Filtrationswirkungsgrades ein Partikelzahl-Abscheidegrad ist und die Beurteilung der Partikelfilter anhand der gravimetrischen Resultate sich als unbrauchbar erwiesen hat. Dies, weil einige Substanzen (auch Sulfate) den Filter als Dampf passieren und durch die nachträgliche Kondensation auf den Feststoffpartikeln eine schlechtere Filtration vortäuschen.

Auch auf der internationalen Ebene bestehen die Bemühungen die Nanopartikel als einen zusätzlichen Schadstoff in die Abgasgesetzgebung einzubeziehen. In GRPE einer Arbeitsgruppe der UN-ECE läuft seit 2001 ein Particle Measuring Program (PMP), in welchem die Möglichkeiten der gesetzlichen Messung und Limitierung der Nanopartikel im Zuge der Typenprüfung aller Strassenfahrzeuge erwogen werden.

### Titelfrage

Die im Titel gestellte Frage: Ist die Einführung der schwefelfreien Treibstoffe ausreichend für den Schutz von Umwelt und der Volksgesundheit? – muss trotz ganzer Achtung für die bisher gemachten Bemühungen daher mit **NEIN** beantwortet werden.

Die Beseitigung des Schwefels ist eine notwendige, doch bei weitem nicht ausreichende Massnahme zur Verminderung der Partikelemission.

### Ausblick

Je genauer wir messen, desto mehr wissen wir über die Schadstoffe, desto höher werden die moralischen Verpflichtungen gelegt. Diese Triebfeder wird solange wirksam, bis man das einmal in Kalifornien erlassene Stichwort „Zero Emission Vehicle“ (ZEV) verwirklicht hat.

Inzwischen soll man sich nicht mit Halbwahrheiten zufrieden stellen lassen, wie:

- schwefelfreie Treibstoffe lösen das Partikelproblem,
- Oxidationskatalysatoren, oder SCR-Katalysatoren vermindern die Partikelemissionen,
- wir lösen das (Nano)Partikelproblem mit motorinternen Massnahmen, u.a.

denn punkto (Nano)Partikel haben wir schon die Zero Emission Technology und das ist ein gut funktionierendes

### PARTIKELFILTERSYSTEM.

Wo soll der Hebel weiter angesetzt werden?

- bei Schmierölen, die plötzlich zu den grössten Schwefelspendern werden,
- bei Benzinmotoren, insbesondere mit Direkteinspritzung und bei gemischgeschmierten 2-Taktern, welche als Partikelsünder bislang nicht bemerkt werden wollten.

### LITERATUR

- [1] VERT Verminderung der Emissionen von Real-Dieselmotoren im Tunnelbau  
Ein Verbundprojekt von Suva, AUVA, TBG und BUWAL, Abschlussbericht  
TTM, A. Mayer, 29.2.2000
- [2] VERT CDs 1-4  
CD 1: Labor Test  
CD 2: Tagebücher Feldtest  
CD 3: Messungen Feldtest  
CD 4: Abschlussbericht
- [3] Influence of particulate trap systems on the composition of Diesel engine exhaust gas emissions  
N.V. Heeb, EMPA-Bericht 167985
- [4] Schweizerische Luftreinhalte-Verordnung (LRV)  
Stand 3. Februar 1998, SR 814.318.142.1
- [5] Filter-Obligatorium  
Information zur Einführung des Partikelfilter-Obligatoriums  
suvaPro Luzern, 24.1.2000
- [6] Verordnung zur Nachrüstung von Fahrzeugen mit Partikelfiltern  
Eidg. Justiz- und Polizeidepartement, 7. August 1990, V. 7.621.3/V. 7.683.4/V. 7.703
- [7] Grenzwerte am Arbeitsplatz 1994  
Suva Luzern, 1903.d - Ausgabe 1994
- [8] Bundesgesetz über die Sicherheit von technischen Einrichtungen und Geräten  
(STEG)  
18. Juni 1993
- [9] Verordnung über umweltgefährdende Stoffe (Stoffverordnung, StoV)  
9. Juni 1986/1. Januar 1994
- [10] Filter list  
Verified particulate trap systems for Diesel engines  
suvaPro, 1. August 1999 – 1. März 2003

---

\*) Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. J. Czerwinski, Thermodynamik und Verbrennungsmotoren ist Leiter der Motorenlaboratorien und der Abgasprüfstelle der Fachhochschule Biel-Bienne, Schweiz

Dipl.-Ing. A. Mayer ist Beauftragter des Schweizer Bundesamtes für Umwelt, Wald und Landschaft, BUWAL, und ein internationaler Experte im Bereich der Qualitätsüberwachung und Nachrüstung mit Diesel Partikelfiltersystemen