

UNTERSUCHUNG EINIGER FAKTOREN, WELCHE DIE LUFTVERUNREINIGUNG DURCH DIESELMOTOR-EMISSION BEEINFLUSSEN

Von

M. CZENCZ, J. SÜTŐ, I. SZEBÉNYI und O. SZABÓ*

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 30. Juni 1976)

Einleitung

Eine der Verunreinigungsquellen der Stadtluft ist die Emission der Kraftfahrzeuge, darunter die der Dieselmotoren. Die Luftverunreinigung durch Dieselmotoren wird neben der Motorkonstruktion und den entsprechend ausgebildeten und kontrollierten Betriebsverhältnissen auch durch die Qualität und die chemische Struktur des Brennstoffes beeinflusst.

Die Ansprüche auf Modernisierung der Dieselmotore und Brennstoffe werden immer mehr durch Gesichtspunkte des Umweltschutzes bestimmt [1]. Die Entwicklung des Motors und Brennstoffes erfordert die Untersuchung der Zusammenhänge, die zwischen der chemischen Struktur des Kraftstoffes und der Luftverunreinigung bestehen.

Die schädliche Wirkung gewisser Gaskomponenten ist allgemein bekannt [2, 3, 4]. Zum Beispiel, werden die Menge der emittierten Kohlenmonoxyde durch die Motorkonstruktion und die Betriebsbedingungen stark beeinflusst [5].

Ob und in welchem Umfang die durch Kraftwagen emittierten Kohlenwasserstoffe für den Menschen unmittelbar nachteilig oder gefährlich sind, kann wegen der Vielzahl der vorhandenen HC-Verbindungen noch nicht endgültig gesagt werden [6].

Die unangenehmsten Bestandteile der Auspuffgase sind die polyzyklischen aromatischen Verbindungen, unter denen mehrere kanzerogen sind. Ihre biologische Aktivität wird den 4-, 5- und 6-Ring-Verbindungen zugeschrieben [7].

Unter diesen ist 3,4-Benzpyren die bekannteste, aber auch andere Verbindungen mit schätzungsweise gleicher Aktivität können in den Produkten der unvollkommenen Verbrennung vorkommen, wie z. B. 20-Methylcholantren und 1,2,5,6-Dibenzanthrazen.

Die Bildung von polyzyklischen aromatischen Verbindungen steht in engem Zusammenhang mit dem Rußbildungsmechanismus [8].

Bei der luftverunreinigenden Wirkung von Dieselmotoren spielen neben der Rauchdichte und der emittierten Rußmenge Beschaffenheit und struktureller

* Forschungsinstitut der Kraftwagenindustrie

Aufbau des Rußes sowie die Menge und Verteilung der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe eine besondere Rolle. In dieser Hinsicht wird die chemische Struktur der Kraftstoffe wichtiger geschätzt als vorher [9, 10, 11].

Der Einfluß der chemischen Struktur des Brennstoffes auf die Schadstoffemission wurde unter Laboratoriums- und Betriebsverhältnissen untersucht.

Durch die mathematische Auswertung der Meßergebnisse wurde eine Regressionsgleichung zur Charakterisierung der Rußbildungsneigung aufgestellt.

Unsere Forschungen gingen auf die Untersuchung der Menge und Verteilung des aus den Auspuffgasen abgeschiedenen Rußes und der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe ein, mit besonderer Rücksicht auf die toxischen Verbindungen. Auch zur Untersuchung der Wirkung von rauchvermindernden Zusatzstoffen wurden Versuche unternommen.

1. Laboratoriumsuntersuchungen an Modellgemischen

Zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen chemischer Zusammensetzung und der Rauchbildung wurde ein aromatenfreier einheitlicher Grundstoff von bekannter Zusammensetzung und mit bekanntem Gasöl-Siedebereich hergestellt, und aus diesem wurden unter Zugabe von verschiedenen Kohlenwasserstoff-Typen Modellgemische bereitet. Vor allem wurden aromatische Kohlenwasserstoffe auf ihre Wirkung untersucht, da diese bekanntlich die stärkste Neigung zur Rußbildung besitzen und eine wichtige Rolle in der Dieselmotor-Emission spielen. Unter den Mischkomponenten befanden sich auch Naphthenverbindungen. In Anbetracht der Zusammensetzung von Dieselmotorkraftstoffen wurden auch Schwefelverbindungen verwendet.

Der Grundstoff wurde aus entschwefeltem Gasöl von Algyó mit Hilfe von Harnstoff-Adduktbildung und teilweise durch selektive Adsorption am Molekularsieb gewonnen.

Die durch Gaschromatographie bestimmte Zusammensetzung des Gemisches war: 83% Normalparaffine und 17% Isoparaffine. Die Abwesenheit von aromatischen Verbindungen wurde auch durch Infrarot-Spektrophotometrie kontrolliert.

Bei der Auswahl der Mischkomponenten zur Herstellung von Modellgemischen mußte beachtet werden, daß die Rußbildung nicht nur von der Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe, sondern auch von ihrem Molekulargewicht abhängt. Die verwendeten Verbindungen waren die folgenden: Benzol, Toluol, Dodecylbenzol, Tetralin, Alpha-Methylnaphthalin. Unter den Naphthenen wurde Dekalin untersucht. Die erwähnten Verbindungen wurden in Mengen von 10, 20, 30 40 und 60 Vol.% dem Grundstoff zugesetzt.

Die Neigung zur Rußbildung wurde durch die maximale Höhe der nicht-rußenden Flamme (Smoke point) charakterisiert [12].

Die Meßergebnisse wiesen darauf hin, daß die Neigung der Aromaten zur Rauchbildung bei den untersuchten Modellen in der Reihenfolge Dodecylbenzol, Toluol, Benzol, Alpha-Methylnaphthalin zunimmt.

Das Verhalten der mit aromatischem Ring kondensierten Naphthenring enthaltenden Tetralin-Gemischreihe ist von einer gewissen Konzentration an ähnlich wie das der Alpha-Methylnaphthalin-Gemische.

Durch Dekalin wird der Rauchpunkt des Grundstoffes nicht wesentlich verändert. Die Rauchpunkte des reinen Zyklhexans und Isooktans wurden auch gemessen. Beim Vergleich dieser Werte mit den Rauchpunkten der zur Bereitung der Modellgemische verwendeten reinen Mischkomponenten kann festgestellt werden, daß die Neigung zur Rußbildung in der Reihenfolge Paraffin — Naphthen — Aromaten zunimmt. Bei Verbindungen gleichen Typs nimmt das Maß der Rauchbildung mit steigenden Molekulargewichten ebenfalls zu [13].

Der Einfluß von Schwefelverbindungen wurde an n-Butylmerkaptan, Thiophenol, Di(tert. butyl) disulfid enthaltenden Modellen untersucht. Unter Berücksichtigung der in Gasölen vorkommenden Schwefelmengen wurden aus dem Grundstoff Modellgemische mit 0,1, 0,5, 2,0 und 5,0 Gew. % Schwefelgehalt bereitet. Unter den verwendeten Schwefelverbindungen erhöhte nur das Disulfid in bemerkbarem Maße die Neigung zur Rauchbildung.

Die Untersuchung der gemeinsamen Wirkung von Aromaten und Schwefelverbindungen zeigte, daß der Rauchpunkt über einer Aromatenkonzentration von 10% praktisch durch den Aromatengehalt bestimmt wird [14].

Bei der mathematischen Auswertung der Meßdaten haben wir eine Regressionsgleichung aufgestellt, die den Zusammenhang zwischen Smoke point und mittlerem Molekulargewicht bzw. Wasserstoffgehalt des Brennstoffes kennzeichnet [15]. Insgesamt wurden 50 Modellgemische bzw. Brennstoffe angewandt.

Die einzelnen unabhängigen Variablen veränderten sich innerhalb folgender Werte:

Mittleres Molekulargewicht (\bar{M}): 84—230

Wasserstoffgehalt (H Gew%) 7,7—15

Die gemessenen Smoke point-Werte liegen zwischen 5 und 38.

Unsere Versuche haben gezeigt, daß die folgende lineare Funktion den Zusammenhang am besten wiedergibt:

$$\text{S.P.} = a_0 + a_1\bar{M} + a_2\text{H}\%$$

wobei:

S.P. den Smoke point-Wert

\bar{M} das mittlere Molekulargewicht

$$\begin{aligned}
 H\% & \text{ den Wasserstoffgehalt bedeuten und} \\
 a_0 & = -23,45 \\
 a_1 & = -2,58 \cdot 10^{-2} \\
 a_2 & = -3,81
 \end{aligned}$$

Die Konstanten (a_0 , a_1 , a_2) wurden nach der bei mehrfacher linearer Regression üblichen Methode bestimmt.

Zur Prüfung der Anpassung des Modells wurde das Fischer-Kriterium (F-Probe) angewandt, für die Straffheit des Zusammenhanges wurde der mehrvariable Korrelationskoeffizient berechnet.

Die zur Gleichung gehörende Regressionstabelle ist die folgende:

$$F = 175,093 \quad F_{\text{krit}} = 3,23 \quad F \ll F_{\text{krit}}$$

Determinationskoeffizient: 0,8975

Mehrvariable Korrelationskoeffizient: 0,9474

Standardfehler der Schätzung: 2,56 S.P.

Aufgrund der Versuche kann also festgestellt werden, daß die aufgestellte Regressionsformel im untersuchten Parameterbereich eine Interpolationsfunktion hinreichender Genauigkeit ergibt.

Die gewählten zwei unabhängigen Parameter definieren die Rußbildungsneigung eindeutig. Der Standardfehler der Schätzung fällt in die Größenordnung des Meßfehlers.

2. Emissionsuntersuchungen am Dieselmotorenprüfstand

Betriebsuntersuchungen wurden an Dieselmotoren mit Modellkraftstoffen bzw. verschiedenen Dieselkraftstoffen durchgeführt, um den Zusammenhang zwischen der Rußbildung und der chemischen Struktur des Kraftstoffes zu studieren. Die Untersuchungen sollten Aufschluß darüber geben, welche Veränderung in der Menge und Qualität des emittierten Rußes zu erwarten sind.

Der Einfluß des bariumhaltigen Zusatzes FINA SLD auf die Emission wurde auch untersucht.

2.1. Versuchsbedingungen, Probenahme

Für die Betriebsuntersuchungen wurde ein Sechszylinder-Viertaktmotor (Typ CS.D.614) mit Vorkammer-Brennsystem verwendet.

Die Kennwerte des Motors:

Gesamtes Hubvolumen	8,275 l
Nominalleistung (Drehzahl)	154 PS(2300/min)
Maximales Moment (Drehzahl)	50 mkp(1400/min)
Kompressionsverhältnis	1 : 2

Die Messungen wurden auf einem Wasser-Bremsprüfstand mit Fernbedienung und automatischen Meßgeräten durchgeführt.

Die Rauchdichte wurde mit einem Bosch-Gerät gemessen. Die spezifischen Rußgewichte wurden aus den erhaltenen Bosch-Werten aufgrund der Kalibration nach SAE 660550 berechnet.

Die Rußprobenahme aus dem Abgas fand bei einem stationären Betriebszustand des Motors, der aber größer als bei voller Belastung statt.

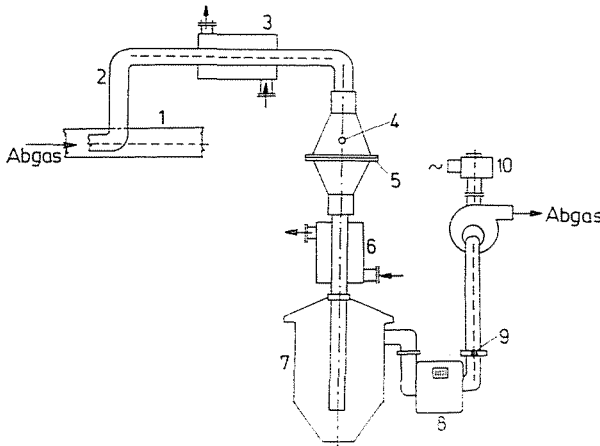


Abb. 1. Skizze des Rußprobeentnahmesystems. 1. Abgasrohr; 2. Abgassonde Ø13; 3, 6. Kühler; 4, 9. Thermoelement; 5. Membranfilter; 7. Kondensgefäß; 8. Gasuhr; 10. Antriebsmotor

Zur Abscheidung des Rußes wurde ein Glas-Membranfilter der Firma Sartorius, Typ SM 13400 verwendet.

Die Anordnung des Probenahmesystems ist im Abb. 1 ersichtlich.

Die Kraftstoffdosierung wurde so geregelt, daß Menge und Qualität des Rußes nicht durch den Luftüberschuß oder den Zustand des Motors, sondern durch die Änderung der Kraftstoffqualität beeinflusst werden.

Der ausgewählte Betriebszustand:

Drehzahl	1200 U/min
Kraftstoff-Luft-Verhältnis	1,2
Eingespeister Betriebsstoff	18 kg/h

2.2. Auswahl der Brennstoffe, die Kennwerte

Aufgrund der Vorversuche wurde ein paraffinischer Dieselmotorkraftstoff mit niedrigem Schwefel- und Aromatengehalt als Modellbrennstoff gewählt, und es wurden in verschiedenen Mengen aromatische Komponenten zugemischt. Für diesen Zweck schien das leichte Algyöer Gasöl geeignet zu sein,

Tabelle 1

Kennwerte des Brennstoffes Algyöer Herkunft

Dichte bei 20 °C, g/cm ³	0,8312
Siedebeginn, °C	174
Bei 250 °C destilliert, Vol. %	20
Bei 300 °C destilliert, Vol. %	85
Bei 350 °C destilliert, Vol. %	98
Siedeende, °C	370
Viskosität bei 20 °C, cSt	3,65
Brechungsindex bei 20 °C	1,4545
Schwefelgehalt, Gew. %	0,04
Anilinpunkt, °C	76
Aromatengehalt (C _A)	
bestimmt nach der IR-Methode	11,7
bestimmt nach der n-d-M-Methode	11,2

Tabelle 2

Meßergebnisse mit Modellgemischen

Bezeichnung	Zusammensetzung	Dichte bei 20 °C g/cm ³	Brechungsindex bei 20 °C	Viskosität bei 20 °C cSt	Smoke point	C _A %
1.	Gasöl von Algyó	0,8132	1,4545	3,65	25	11,2
2.	Gasöl von Algyó + 1% Naphthalin	0,8162	1,4562	3,65	24	12,0
3.	Gasöl von Algyó + 5% Naphthalin	0,8232	1,4610	3,65	20	15,6
4.	Gasöl von Algyó + 10% Naphthalin	0,8315	1,4675	3,50	15	21,2

dessen Siedegrenzen ähnlich den Siedegrenzen des für Laboruntersuchung bereiteten Normalparaffin-Gemisches sind. Die Kennwerte des Kraftstoffes sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Als aromatische Mischkomponente wurde eine Zweiring-Verbindung, (Naphthalin) gewählt. Zur Herstellung der Modellgemische haben wir eine Menge von 1,5, 10% angewandt. Einige Kennwerte der so erhaltenen Gemische sind in Tabelle 2 ersichtlich.

3. Untersuchung der emittierten festen Verunreinigungen und polyzyklischen Kohlenwasserstoffe

3.1. Kraftstoffe ohne Zusätze

Im Laufe der Betriebsversuche wurde die Menge des aus dem Auspuffgas abgeschiedenen Rußes sowie der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe (PCA) und deren Verteilung mit besonderer Hinsicht auf die toxischen Komponenten

Tabelle 3

Menge des Rußes und der polyzyklischen Aromaten (PCA)

Kennwerte	Ring- zahl	Kancerogene Aktivität*	Brennstoffe			
			1.	2.	3.	4.
Rußmenge g/m ³ Gas	—	—	0,220	0,275	0,340	0,395
PCA insgesamt µg/g Ruß	—	—	63,9	66,5	84,1	364,3
Anthrazen	3	0	17,7	21,1	28,4	122,7
Phenanthren	3	0	0	0	0	0
Chrysen	4	+	5,7	9,5	9,8	35,0
1,2-Benzanthrazen	4	+	29,9	24,1	32,9	131,3
Fluoranthren	4	0	0	0	0	0
Pyren	4	0	0	0	0	0
3,4-Benzpyren	5	+++	2,8	1,7	5,9	14,5
1,2-Benzpyren	5	+	0	0	0	0
1,2,5,6-Dibenzanthrazen	5	+++	0	2,0	0	1,1
Perylen	5	0	2,5	2,2	1,7	10,2
20-Methylcholanthren	5	+++	1,4	0,8	0,9	14,5
3,4,9,10-Dibenzpyren	6	++	2,5	0,7	1,7	10,2
1,12-Benzperylen	6	++	0	1,6	0,9	4,1
1,2,3,4-Dibenzpyren	6	++	1,4	1,7	1,9	16,0
Coronen	7	0	0	0,8	0	1,4

*Bezeichnungen: 0 keine kancerogene Aktivität
 + kancerogene Aktivität gering
 ++ kancerogene Aktivität mittelstark
 +++ kancerogene Aktivität stark

bestimmt. Die polyzyklischen Kohlenwasserstoffe wurden aus der vom Filter zurückgehaltenen Substanz durch Extraktion gewonnen. Zur Analyse wurde die von Kertész ausgearbeitete spektrophotometrische Methode verwendet [16].

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten, wo wir die kancerogene Aktivität der Verbindungen nach Hoffmann auch angegeben haben [6].

Der nach Entfernung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe erhaltene Ruß wurde unter dem Elektronenmikroskop untersucht. Die Aufnahmen zeigten, daß die morphologischen Eigenschaften des beim Verbrennen von verschiedenen Brennstoffen erhaltenen Rußes verschieden sind.

Die Versuche lassen darauf schließen, daß die Menge des emittierten Rußes mit wachsendem Aromatengehalt proportional zunimmt, die Menge verhält sich aber nicht unbedingt proportional mit der Menge der untersuchten polyzyklischen Aromaten.

Die Veränderung der Gesamtmenge an polyzyklischen Aromaten kann nicht mit einer der Komponenten, z. B. 3,4-Benzpyren, gekennzeichnet werden. Zur Angabe der kanzerogenen Wirkung ist die Bestimmung von 3,4-Benzpyren nicht ausreichend und auch irreführend, weil Komponenten mit ähnlicher kanzerogener Aktivität vorkommen, deren Menge sich nicht dem 3,4-Benzpyren proportional verhält.

Aufgrund der Versuche ist anzunehmen, daß die Toxizität der Aerosol-emission der Dieselmotore bzw. die tatsächliche kanzerogene Wirkung durch die biologische Aktivität, die der Gesamtmenge der Polyaromaten proportional ist, gekennzeichnet werden kann. Die Ergebnisse sollten auch durch biologische Aktivitätsmessungen ausreichender Anzahl und durch deren statistische Auswertung kontrolliert werden.

3.2. Versuche mit rauchverminderndem Zusatz

Durch Zumischung von Additiven zum Kraftstoff kann die Rauchdichte stark herabgesetzt werden. Am wirksamsten haben sich Bariumverbindungen erwiesen, die in der Größenordnung von 1 Vol.% dem Dieselmotorkraftstoff zugesetzt wurden [17].

Bei der Verwendung von Alkalierdmetallen enthaltenden Zusätzen muß man aber mit einer neuen Form der Emission rechnen, die aus anorganischen Verbindungen besteht. Bei der Anwendung von Bariumverbindungen werden teilweise auch potentiell schädliche Komponenten emittiert, da für den menschlichen Organismus mit Ausnahme des Bariumsulfats alle anderen Bariumverbindungen schädlich sind.

Es wurde untersucht, welche Wirkung die Zusätze auf die Menge der polyzyklischen Aromaten ausüben, bzw. wie viel Prozent des emittierten Bariums bei veränderlichen Betriebsbedingungen in Sulfatform anwesend sind.

Kennwerte und Untersuchung des Zusatzes

Der Zusatzs FINA SLD ist ein superbasisches Alkylbenzolsulfonat mit etwa 19 Gew% Bariumgehalt, dessen Wirkung dem superbasischen Bariumkarbonat zugeschrieben wird. Der Sulfataschegehalt beträgt 32,4 Gew%.

In erster Linie wurde der Zusatz selbst untersucht.

Die thermische Zersetzung des Zusatzstoffes wurde mittels Thermoanalyse studiert. Mit der Thermoanalyse wollten wir die Veränderungen bei nicht motorischen Betriebsbedingungen untersuchen.

Die Phasenzusammensetzung des bei 850 °C erhaltenen Rückstandes wurde einer Röntgendiffraktionsanalyse unterworfen. In den Aufnahmen erschienen neben den Linien des Bariumsulfats auch die charakteristischen

Linien anderer Bariumverbindungen, die vom löslichen Bariumgehalt stammen. Durch Salzsäurebehandlung des Glührückstands konnte im Filtrat das Barium nachgewiesen werden.

Zumischung von FINA SLD zum Kraftstoff

Die Wirkung des rauchvermindernden Zusatzes wurde erst in Laboratoriumsversuchen studiert. Die Messungen zeigten, daß der superbasische Barium enthaltende Zusatz in laminarer Flamme keine meßbare Wirkung ausübt.

Zu Betriebsuntersuchungen wurde ein Dieselmotorkraftstoff mit 0,25 Gew% FINA SLD verwendet. Die wichtigen Kennwerte des Kraftstoffes sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Messungen erfolgten bei voller Belastung in Drehzahlstufen von 1000 bzw. 1400, in stationärem Betriebszustand. Die löslichen und unlöslichen Bariumgehalte wurden in den aus dem vom Abgas abgeschiedenen Feststoffen bestimmt.

Der lösliche Bariumgehalt wurde spektralanalytisch unter Bedingungen bestimmt, wo der Nachweis von 10^{-6} g Barium schon möglich ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 enthalten.

Der Bariumgehalt wurde auch in dynamischem Betriebszustand gemessen, da die tatsächlichen Bedingungen so besser simuliert werden. In diesem Fall war der Anteil des löslich schädlichen Bariums etwa 32 Gew%.

Die Wirkung des Zusatzes auf Menge und Verteilung der polyzyklischen Aromaten kann durch die Ergebnisse in Tabelle 6 demonstriert werden.

Aus den Daten ist es ersichtlich, daß gleichzeitig mit der Abnahme der Rußmenge die Menge der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe wesentlich ansteigt und sich dieser proportional auch die gesamte kanzerogene Aktivität erhöht.

Tabelle 4

Kennwerte des Kraftstoffes ohne Zusatz

Dichte bei 20 °C, g/cm ³	0,8250
Siedeanalyse	
50 Vol. % destilliert bei, °C	270
90 Vol. % destilliert bei, °C	320
Viskosität bei 20 °C, cSt	3,7
Schwefelgehalt, Gew. %	0,46
Stockpunkt, °C	-6
Bariumgehalt mit Zusatz g/kg Brennstoff	0,475

Tabelle 5

Barium-Emission bei Anwendung von Gasölen mit Zusatz

Kennwerte	Motordrehzahl	
	1000	1400
Leistung, PS	67,9	99,5
Kraftstoffverbrauch, g/PS _h	199	194
Auspuffgas, Nm ³ /h	202	284
Gesamtes Barium		
mg/m ³	31,8	32,4
g/h	6,4	9,2
Toxische Bariumemission		
mg/m ³	7,95	8,75
g/h	1,60	2,48
Toxisches Barium in % des gesamten Bariums	25	27

Tabelle 6

Einfluß von FINA SLD auf die Menge der emittierten polyzyklischen Aromaten (PCA µg/kg Brennstoff)

Kennwerte	Brennstoff ohne Zusatz	Brennstoff + 0,25% Zusatz	Kanzerogene Aktivität*
PCA insgesamt	430	880	—
Anthrazen	89	140	0
Phenanthren	9,3	0	0
Chrysen	11,8	96	+
1,2-Benzanthrazen	79	176	+
Fluoranthren	5,5	8,3	0
Pyren	42	42	0
3,4-Benzpyren	36	19	+++
1,2-Benzpyren	0	Spuren	+
1,2,5,6-Dibenzanthrazen	18,5	88,5	+++
Perylen	21	8,6	0
20-Methylcholanthren	30	57	+++
3,4,9,10-Dibenzpyren	10,5	33	++
1,12-Benzperylene	11,4	44,5	++
1,2,3,4-Dibenzpyren	66	152	++
Coronen	Spuren	15,1	0
Ruß g/kg Brennstoff	5,5	2,7	—
Spezifischer Ruß g/m ³ Gas	0,412	0,200	

*Bezeichnungen: 0 keine kanzerogene Aktivität
 + kanzerogene Aktivität gering
 ++ kanzerogene Aktivität mittelstark
 +++ kanzerogene Aktivität stark

Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß es bei der Beurteilung der Wirkung des Zusatzes nicht genügt, nur die Rauchverminderung in Betracht zu ziehen, man muß auch mit anderen Verunreinigungen rechnen, die möglicherweise gesundheitsschädlich sind.

Die Bewertung der Ergebnisse

Die Versuche über luftverunreinigende Emission von Dieselmotoren wurden auf die quantitative und qualitative Veränderung der polyzyklischen Aromaten konzentriert. Das Problem wurde in Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung und Struktur der Kraftstoffe untersucht.

Modellgemische wurden hergestellt, um die Rußbildungsneigung in Abhängigkeit von der Konzentration der charakteristischen Kohlenwasserstoff-Typen unter Laboratoriums- und Prüfstandverhältnissen zu untersuchen.

Die Laboratoriumsversuche zeigten — wie zu erwarten war — daß die Aromatenverbindungen und unter diesen die mit mehrkernigen kondensierten Ringen die größte Rußbildungsneigung besitzen.

Mit Hilfe der mathematischen Methoden wurde eine Regressionsgleichung zur Charakterisierung des Zusammenhanges zwischen Rußbildungsneigung und mittlerer Siedetemperatur bzw. Wasserstoffgehalt des Kraftstoffes aufgestellt.

Die Betriebsversuche wiesen darauf hin, daß die Mengen der krebserzeugenden polyzyklischen Kohlenwasserstoffe und des Rußes vor allem mit der schädlichen Emission des Dieselmotors, die von der Kraftstoffqualität abhängig ist, in Verbindung gebracht werden können.

Die Untersuchung der Wirkung des rauchvermindernden Zusatzstoffes FINA SLD unter den Brennverhältnissen des Dieselmotors zeigte, daß gleichzeitig mit der Abnahme der Rußmenge die Menge der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe und dieser proportional auch die gesamte kanzerogene Aktivität ansteigt, obgleich sich die Menge des 3,4-Benzopyren um etwa 50% vermindert.

Die festen Verunreinigungen enthalten in diesem Fall in nicht vernachlässigbarer Menge auch anorganische, toxische Bariumverbindungen.

Die durchgeführten Versuche bestätigen eindeutig, daß die Emission der Dieselmotore durch die nach konventionellen Meßverfahren bestimmte Rauchdichte nicht hinreichend gekennzeichnet werden kann.

Zusammenfassung

Eine der Verunreinigungsquellen der Stadtluft ist die Emission der Kraftfahrzeuge, darunter die der Dieselmotoren. Von den die Luftverunreinigung beeinflussenden Faktoren wurden die mit der Qualität des Kraftstoffes zusammenhängenden studiert.

Laboratoriumsversuche wurden durchgeführt, um zu klären, in welchem Maße die verschiedenen Kohlenwasserstoff-Typen und der Schwefelgehalt des Dieselmotorkraftstoffes die

Rauchbildung beeinflussen. Die Rauchbildungsneigung wurde mit der Höhe der nichtrußenden Flamme (Smoke point) charakterisiert.

Aufgrund der mathematischen Auswertung der Meßdaten wurde eine Regressionsgleichung aufgestellt die den Zusammenhang zwischen dem mittleren Molekulargewicht, dem Wasserstoffgehalt des Kraftstoffes und dem Smoke point zum Ausdruck bringt.

Die schädliche Emission des Dieselmotors wurde unter Betriebsumständen studiert. Menge des aus den Auspuffgasen abgeschiedenen Rußen und der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe sowie deren Verteilung wurden bestimmt, mit besonderer Rücksicht auf die toxischen Verbindungen.

Versuche wurden mit dem bariumhaltigen Zusatzstoff FINA SLD durchgeführt. Aus den Meßergebnissen ist ersichtlich, daß gleichzeitig mit der Abnahme der Rußmenge die Menge der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe ansteigt. Die im Auspuffgas emittierten löslichen Bariumverbindungen können für die Umwelt eine neue Gefahr darstellen.

Literatur

1. OBLÄNDER, K.—SCHMIDT, H. G.: Panel Discussion 23(4) 1 (Preprint of the Proceedings of the 9th World Petroleum Congress 1975.).
2. MATTHES, D.: TÜ **12**, 181 (1971).
3. KORP, D.: Auto-Motor u. Sport **9**, 45 (1970).
4. BREUER, B.: Automobil Revue No. 4, 37 (1972).
5. ABTHOFF, J.—LUTHER, H.: ATZ **71**, 4 (1969).
6. ABTHOFF, J.—LUTHER, H.: ATZ **71**, 124 (1969).
7. HOFFMANN, D.—THEISZ, E.—WINDER, E. L.: J. Air Pollut. Control Assoc. **15**, 162 (1965).
8. CHAKRABORTY,—B. P., LONG, R.: Combustion and Flame **12**, 25 (1968).
9. PICHLER, A.—DESCHNER, E.: Brennstoffchemie **41**, 9 (1960).
10. SPENGLER, G.—HAUPT, G.: MTZ **31**, 3 (1970).
11. GRIMMER, G.—HILDEN BRANDT, A.—BÖHNKE, H.: Erdöl u. Kohle **25**, 8 (1972).
12. ASTM D 1322-59 T.
13. SÜTŐ, J.—SZABÓ, O.—CZENCZ, M.—SZE BÉNYI, I.: Bull. Soc. Chim. Beograd **39**, 154 (1974).
14. SÜTŐ, J.—SZABÓ, O.—CZENCZ, M.—SZE BÉNYI, I.: Ropa a Uhlie **16**, 385 (1974).
15. CZENCZ, M.—SÜTŐ, J.—SZE BÉNYI, I.—TÁTRAI, F.—SZABÓ, O.: 19. Konferencia o Rope, Dom Techniky SVTS, Bratislava 1974. 42 p.
16. KERTÉSZ, M.—MORLIN, Z.: Egészségtudomány **16**, 392 (1972).
17. Technik und Umweltschutz 8. Emissionsüberwachung bei Kraftfahrzeugen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1975.

Dr. Mária CZENCZ Dr. József SÜTŐ Dr. Imre SZE BÉNYI Dr. Ottó SZABÓ	}	H-1521 Budapest
---	---	-----------------