

D 410

Bibliotheek Hoofdkantoor TNO
's-Gravenhage

DEC. 1972

Overdruk uit „TNO-nieuws” 27 (1972) 170-174

Mededeling No.
000468
Centraal Laboratorium TNO

Auto-verkeer en fotochemische smogvorming

J. VAN HAM en H. NIEBOER

Auto-verkeer en fotochemische smogvorming

J. VAN HAM en H. NIEBOER

Centraal Laboratorium TNO

Automotive traffic and photochemical smog

Samenvatting

Het autoverkeer is nationaal gezien een belangrijke leverancier van de grondstoffen voor de fotochemische smogvorming. De emissie van het autoverkeer bestaat uit verdampingsverliezen en uitlaatgassen. Op diverse manieren kunnen zowel de samenstelling als de hoeveelheid van beide componenten beïnvloed worden. In dit artikel wordt van een aantal van deze mogelijkheden het effect op de fotochemische smogvorming besproken. De directe bepaling van het smogpotentieel met smogkamerexperimenten krijgt veel aandacht.

Tot slot wordt een overzicht gegeven van de faciliteiten binnen TNO voor dit type werk.

Summary

The emissions of automotive traffic constitute a major contribution to the formation of photochemical smog in the Netherlands. The quantity and composition of total emissions, comprising evaporation losses and exhaust gases may be influenced in different ways.

A number of modifications in fuel composition as well as engine design are reviewed as regards their potential to reduce photochemical smog formation. Special reference is made to studies in which smog potential has been measured in smog chamber experiments.

Facilities at TNO for this type of work are briefly described.

Inleiding

Fotochemische luchtverontreiniging (ook oxidatieve luchtverontreiniging of in engere zin „smog” genoemd) is het resultaat van reacties in de atmosfeer tussen stikstofdioxiden, organische verbindingen en zuurstof onder invloed van zonlicht. Hierbij ontstaan verbindingen van een hogere oxidatietoestand dan er oorspronkelijk aanwezig waren, zoals: stikstofdioxide (NO_2), ozon (O_3), salpeterzuur (HNO_3), organische peroxiden en aldehyden. Tevens wordt de vorming van zwavelzuur (H_2SO_4) uit zwaveldioxide (SO_2) versneld. De meteorologische omstandigheden bepalen in belangrijke mate de vormingskans en de overlast van deze verbindingen.

Vanwege de emissie van stikstofdioxiden en kool-

waterstoffen staat het optreden van fotochemische luchtverontreiniging niet los van het verkeer. Zo schat men in Californië, waar de Los Angeles smog reeds omstreeks 1940 optrad, dat thans meer dan 90% van de smogvorming op rekening van het verkeer kan worden geschreven. Deze schattingen baseert men op het aandeel van het verkeer in de totale emissie van de stikstofdioxiden (NO_x) en de koolwaterstoffen (C_xH_y)¹⁾. Enige schattingen voor Nederland zijn vermeld in tabel 1. Hieruit blijkt dat nog slechts een gedeeltelijke overeenstemming over het verkeersaandeel in de landelijke emissies bestaat.

Een belangrijk aspect is bovendien dat auto-uitlaatgassen reeds bestaan uit een homogeen mengsel van stikstofdioxiden en koolwaterstoffen. Het optreden van verhoogde ozonconcentraties tijdens de smogperiode in het najaar van 1971, ook buiten de randstad Holland, wordt mede gezien als een aanwijzing dat het verkeer een belangrijke bijdrage heeft geleverd.

De verwevenheid van de verkeersemissie met de fotochemische smog is slechts één aspect van de totale milieubelasting tengevolge van het verkeer.

Tabel 1.

Schattingen van C_xH_y - en NO_x -emissies in ons land in procenten van de totale emissie voor deze componenten, volgens diverse auteurs.

auteur	jaar	Emissies	
		NO_x	C_xH_y
Beek [1]	1970	60%	74%
	1975	56%	76%
Ohm [2]	1970	5%	69%
Blokzijl en Guicherit [3]	1971	26%	50%

¹⁾ Een bevorderende invloed van koolmonoxide op de fotochemische smogvorming is door diverse onderzoekers vastgesteld. Het effect lijkt vrij klein te zijn en het lijkt ons daarom prematuur de rol van CO in deze beschouwingen te betrekken.

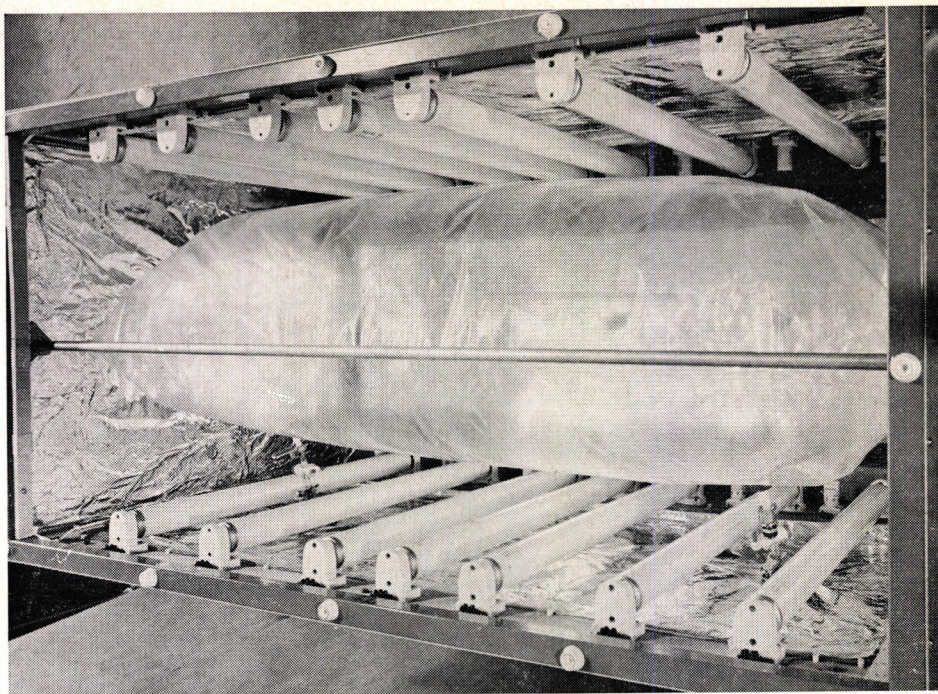
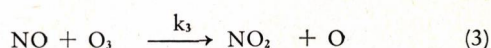
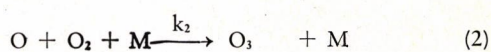


Fig. 1. Apparatuur voor de bestraling van verdunde uitlaatgassen in het laboratorium; ontwikkeld bij het Centraal Laboratorium TNO

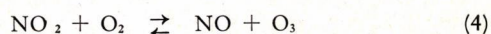
In het kader van de fotochemische luchtverontreiniging zijn vooral de benzinemotoren van betekenis.

Mechanisme²⁾

Bij de vorming van de fotochemische luchtverontreiniging vormen de volgende reacties een kringproces:



Reactie (1) treedt in de onderste lagen van de atmosfeer op onder invloed van licht bij golflengten tussen 300 en 400 nm; de reactiesnelheid is evenredig met de lichtintensiteit (k_a ; φ is de quantumopbrengst). In reactie (2) stelt M een willekeurig molecuul voor dat de energie, die vrijkomt bij de reactie tussen O en O₂, opneemt. Onder gewoonlijk heersende omstandigheden verkeert het systeem in een dynamisch evenwicht, dat bruto door de volgende vergelijking wordt voorgesteld:

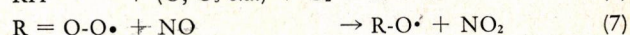
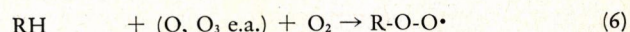


Voor de ozonconcentratie [O₃] kan de volgende formule worden afgeleid:

$$[\text{O}_3] = \frac{k_a \varphi}{k_3} \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} \quad (5)$$

Dit betekent dat de ozonconcentratie mede wordt bepaald door de momentane verhouding van de NO₂ en NO concentraties.

De koolwaterstoffen (RH) in de atmosfeer zijn in staat om de oxidatie van NO tot NO₂ te bevorderen, nadat ze eerst hebben gereageerd met o.a. O-atomen (initiatie) en zuurstof:



In principe kan één initiatie leiden tot meer dan één peroxyradicaal (R-O-O[•]). Via reactie (7) komt een geleidelijke verschuiving van de NO₂/NO-verhouding tot stand. Vanaf het moment dat 50% is omgezet stijgt de verhouding $\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$ zeer snel. Dit verklaart de karakteristieke, plotselinge stijging van de ozonconcentratie, meestal omstreeks het midden van de dag.

Reactiviteiten van de koolwaterstoffen

Er bestaan tussen de koolwaterstoffen grote verschillen in reactiviteit, dat is de mate waarin zij de smogvorming kunnen bevorderen. Bij de beoordeling hiervan gaat het niet alleen om de snelheid van de NO₂- en O₃-vorming, maar spelen ook de produkten een rol, die uit de koolwaterstoffen ont-

²⁾ Door de Sectie Milieuchemie van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging is vorig jaar een symposium aan de fotochemische luchtverontreiniging gewijd. Naast de mechanistische aspecten werden de medische, de analytische en de meteorologische achtergronden uitvoerig belicht [4].

staan. Zo is er een correlatie tussen de oogirritatie en de vorming van de produkten formaldehyde, acroleïne en peroxybenzoylnitraat. Een fysiologische reactiviteitsschaal op basis van de oogirritatie verschilt echter sterk met een chemische reactiviteitsschaal op grond van de NO-foto-oxidatiesnelheid [4]. Er bestaan binnen elk van deze schalen een aantal verfijningen [5, 6]; ook wordt er gewerkt met gecombineerde schalen [7].

De belangstelling voor reactiviteitsschalen is verklaarbaar; gecombineerd met uitlaatgasanalyses is men in staat van diverse variabelen de invloed op de smogvorming vast te stellen. Dishart en Harris [5] berekenden zo het effect van de benzinesamenstelling op de smogvorming. De waarde van dit soort berekeningen is echter beperkt. Zo kwamen genoemde auteurs bij toepassing van verschillende schalen tot tegenstrijdige uitspraken met betrekking tot de invloed van aromaten in benzine.

Eén van de oorzaken van de tegenstrijdigheden is dat de schalen zijn gebaseerd op metingen aan mengsels van steeds één koolwaterstof met NO_x bij een bepaalde concentratie. Bij een andere concentratie van de koolwaterstof en bij een andere verhouding t.o.v. NO_x-concentraties is de reactiviteit van dezelfde koolwaterstof niet gelijk. Optellen van de afzonderlijke reactiviteiten leidt tot verkeerde resultaten [8]. Bovendien kunnen synergetische effecten optreden [9]. Ondanks goede analysemethoden, is er ook nog een kans dat belangrijke koolwaterstoffen in de uitlaatgassen worden gemist.

Om de bezwaren, die aan de berekening van het smogpotentieel kleven, te ontlopen, hebben verschillende groepen zich beziggehouden met het bestralen van verdunde auto-uitlaatgassen onder

welgedefinieerde laboratoriumomstandigheden. Op deze wijze is een aantal parameters van motor en brandstof bestudeerd. Enkele interessante onderzoeken zullen we hier behandelen.

Beïnvloeding van de verkeersemisatie met als criterium de fotochemische smogvorming

De verkeersemisatie bestaat uit verdampingsverliezen (brandstoftank en inlaatzijde motor) en de uitlaatgassen. Bij een ongewijzigde verbrandingsmotor maken de verdampingsverliezen gemiddeld 15% uit van de totale emissie van koolwaterstoffen³⁾. Dit percentage is natuurlijk sterk afhankelijk van de omgevingstemperatuur en het percentage vluchtige koolwaterstoffen in de benzine. De verdampingsverliezen zijn groot genoeg om aandacht aan de samenstelling en reactiviteit van benzinedamp te schenken.

Verdampingsverliezen

Daily [10] rapporteert over een onderzoek naar de invloed van de vluchtigheid op de smogvorming met behulp van reactiviteitsschalen. De conclusie van dit onderzoek was dat maatregelen t.a.v. de brandstof maximaal een verbetering van 5% voor de situatie in Los Angeles zouden geven. Laity en Maynard [11] voorspellen op grond van bestralingsexperimenten met benzinedamp significant ernstiger smogsymptomen voor benzines met een hoog gehalte aan lage olefinen. Zij sluiten zich overigens aan bij de conclusies van Daily.

Dimitriades [6] e.m. hebben ook een dergelijk onderzoek verricht. De door hen gemeten reactiviteiten zijn steeds hoger dan de door hen berekende. Een bijzonder aspect is het door hen gemeten verdampingsverlies dat voor de gemiddelde temperatuur van 27 °C tussen de 30 en 40% ligt. Op grond hiervan zijn van brandstofmodificaties maximale verbeteringen van 10 à 15% te verwachten.

Het is niet waarschijnlijk dat oliemaatschappijen tot (dure) wijzigingen van benzinesamenstellingen zullen moeten overgaan. De voorkeur gaat uit naar constructieveranderingen van de auto, waardoor de verdampingsverliezen worden teruggedrongen. In de V.S. zal dit zeker nodig zijn om aan de stringente emissie-eisen van 1975 te voldoen.

Wijzigingen motor

De invloed van de vluchtigheid van de benzine vindt men niet terug in de reactiviteit van de uitlaatgassen [6]. Er zijn echter andere factoren die de samenstelling van het uitlaatgas beïnvloeden. Een belangrijke parameter is de lucht/brandstofverhouding, ook wel uitgedrukt als mengselsterkte

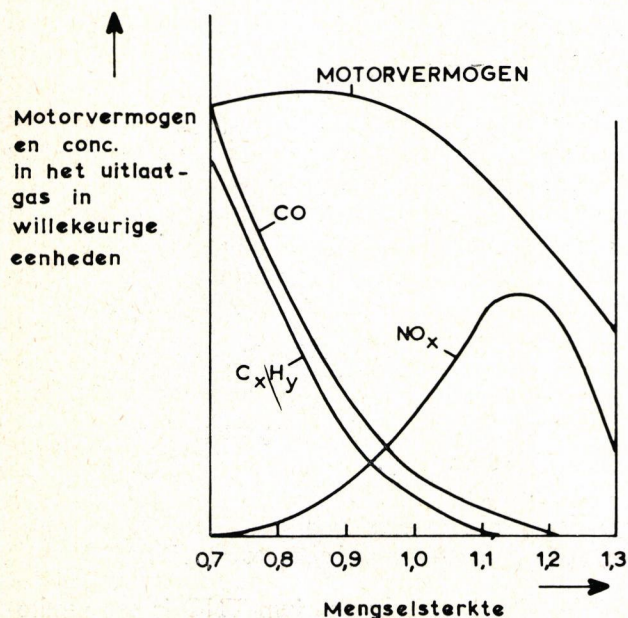


Fig. 2. Motorvermogen en concentraties van C_xH_y, CO en NO_x in het uitlaatgas als functie van de mengselsterkte.

³⁾ Voordat carterventilatie werd toegepast (sinds 1962-63) bedroegen de verdampingsverliezen soms 40% van de totale emissie.

(de stoechiometrische verhouding lucht/brandstof heeft per definitie een mengselsterkte 1).

Het was gebruikelijk voor de mengselsterkte een waarde van 0,9 te kiezen: het motorvermogen is dan maximaal (zie fig. 2). Er waren echter twee redenen om over te gaan op hogere mengselsterkten, nl. de wens om de CO-emissie tegen te gaan en de verhouding C_xH_y/NO_x zo klein mogelijk te maken. Met dit laatste beoogde men de smogvorming te remmen. Dit denkbeeld was verkregen op grond van modelstudies van Glasson en Tuesday [12] met propeen-NO mengsels en leek bevestigd te worden door een aantal experimenten van Altschuller c.s. [13] met uitlaatgassen. Uit de experimenten van Altschuller blijkt echter reeds dat de aldehydevorming niet wordt beïnvloed door de C_xH_y/NO_x verhouding.

Niettemin zijn op grond van bovenstaande studies tot 1971 bewust auto's met een hoge NO_x -emissie op de weg gebracht. Behalve met hoge mengselsterktes wordt dit ook bereikt door een hogere compressieverhouding in de cilinder te kiezen. De verbetering voor de situatie in Los Angeles als gevolg van deze ingrepen bleek echter nihil [25] te zijn.

De betrekkingen tussen de concentraties aan oxidant (hoofdzakelijk O_3), C_xH_y en NO_x zijn nl. gecompliceerder dan door de genoemde modelstudies werd gesuggereerd. Een betere beschrijving is gebaseerd op een drietal onafhankelijke onderzoeken die berusten op buitenluchtmetingen, smogkameronderzoek en uitlaatgasbestralingen.

In fig. 3 zijn lijnen van gelijke oxidantconcentraties getekend (isoplethen), die behoren bij de tussen 6 en 9 uur 's morgens tezelfder plaatse gemeten gemiddelde C_xH_y en NO_x -concentraties [14]. Deze metingen die in Philadelphia, Washington DC en Denver van 1966 tot 1968 werden uitgevoerd, laten zien dat een verhoging van de NO_x concentratie bij sommige C_xH_y -concentraties een verlaging van de oxidant concentratie tot gevolg heeft, maar in andere gevallen juist tot een verhoging leidt. Deze conclusie werd ook door Haagen-Smit [15] getrokken uit smogkamerexperimenten met als criterium de ondervonden hinder. Dimitriadis [16] deed gelijkluidende uitspraken naar aanleiding van een groot aantal uitlaatgasbestralingen.

In „Air Quality Criteria for Hydrocarbons” [17] en het overeenkomstige boek over stikstofoxiden [14] wordt in verband hiermee gesteld, dat vermindering van de koolwaterstoffenemissie en van de stikstofoxide-emissie evenzeer dient te worden nagestreefd. Om de emissiespecificaties voor 1975 in de VS te bereiken is wijziging van de traditionele motor niet voldoende, maar is nabehandeling van het uitlaatgas nodig [20].

Loodvrije benzines

De ontwikkelingen met betrekking tot loodvrije

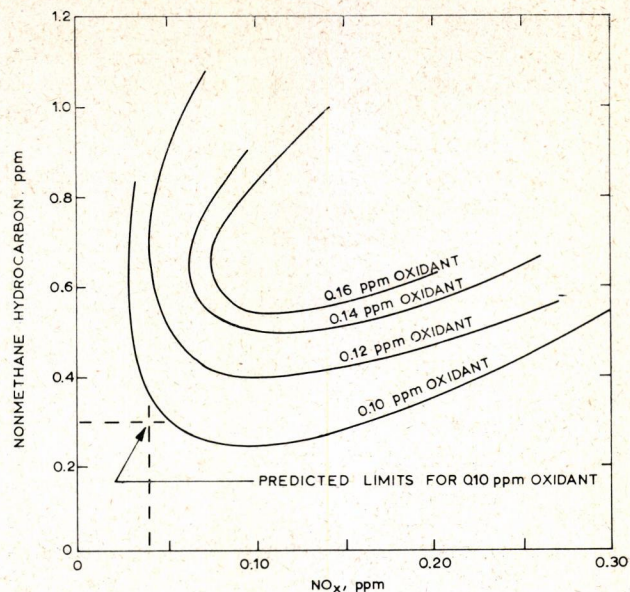


Fig. 3. Isoplethen voor geselecteerde 1 uursgemiddelde oxidantconcentraties in afhankelijkheid van C_xH_y en NO_x -concentraties tussen 6 en 9 uur 's morgens. De hoogst waargenomen oxidantconcentraties bij bepaalde NO_x of C_xH_y zijn hiervoor geselecteerd. (Van ref. 14.)

benzines hebben eveneens aanleiding gegeven tot smogonderzoek en uitlaatgassen. Om voldoende hoge octaangetallen te verkrijgen moeten loodvrije benzines een hoog aromaatgehalte (tot 50%) hebben. Dimitriadis c.s. [6] bestraalden uitlaatgassen, verkregen van diverse loodhoudende en loodvrije benzines op een twintigtal personenauto's. De resultaten wezen in de richting van een ongunstig effect van loodvrije benzines op de smogsituatie (zowel met betrekking tot de $NO \rightarrow NO_2$ omzetting als de oogirritatie), met onderlinge verschillen in de orde van 10%.

Altschuller [18] heeft naar aanleiding van deze studie gesteld dat de door Dimitriadis gebruikte criteria onvoldoende representatief zijn en mogelijk niet voldoende kritisch zijn toegepast. Overigens spreken in de discussie over lood in de benzine nog andere argumenten mee [19]; loodvergiftiging, carcinogeengehalte in het uitlaatgas en vervuiling van de motor met gevolgen voor de emissie. Ook kunnen storingen bij de nabehandeling van de uitlaatgassen onder invloed van loodverbindingen optreden [20]. In discussie zijn nog de mogelijke bijdrage van loodhalogeniden uit de uitlaatgassen aan fotochemische processen [21], de invloed op het zicht en de vervuilingaspecten door de emissie van deeltjes [22].

Onderzoek van het smogpotentieel van uitlaatgassen bij het Centraal Laboratorium TNO

Bij het Centraal Laboratorium TNO is een methode ontwikkeld om uitlaatgassen na verdunning te bestralen. Tijdens de bestraling wordt de vorming van karakteristieke componenten gemeten, waar-

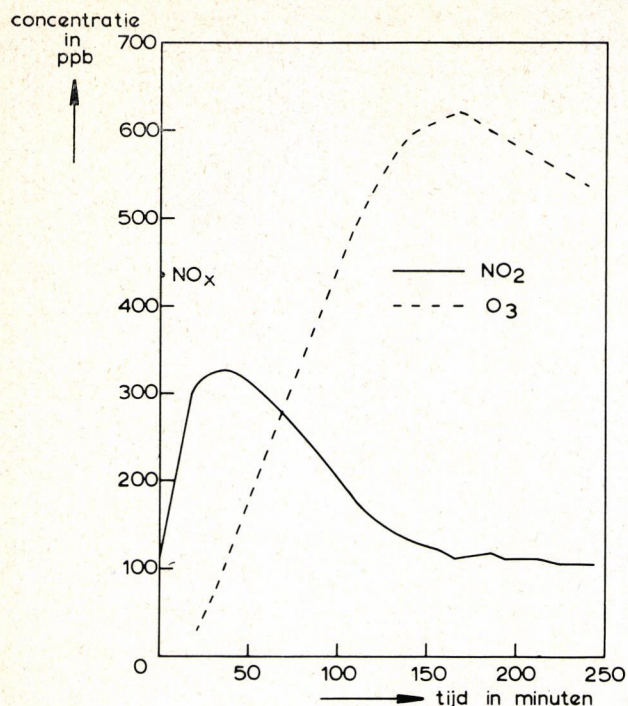


Fig. 4. Reactieverloop bij de bestraling van een uitlaatgasmonster (verdunding 1 op 1600): Europa-cyclus met loodvrije benzine (octaangetal 95).

door het mogelijk wordt verschillende monsters te vergelijken.

Een monster uitlaatgas wordt in een van Tedlar-folie gemaakte zak gespoeld en hierbij ca 1600 maal verdund (fig. 1). Er wordt bestraald met TL-lampen, waarvan de emissie ligt tussen 300 en 400 nm. De stralingsintensiteit in de reactor ligt iets boven de intensiteit die het zonlicht op onze breedtegraad maximaal kan bedragen. Bij bestralingen van synthetische mengsels en van buitenlucht werd reeds vastgesteld dat de processen in de atmosfeer op deze wijze in het laboratorium kunnen worden nagebootst.

De uitlaatgasmonsters worden geleverd door het Instituut voor Wegtransportmiddelen TNO, waar tevens analyses op CO, CO₂, H₂O, O₂, NO, NO₂ en C_xH_y worden uitgevoerd [23]. Een aanvulling hierop vormt een groeppanalyse die wordt uitgevoerd bij de Analytische Afdeling van het Centraal Laboratorium TNO. Hier worden de koolwaterstoffen gescheiden in paraffinen, olefinen en aromaten [24]. De reacties worden gevolgd door de concentraties van NO₂ en O₃ m.b.v. registrerende apparatuur te meten. Binnenkort kunnen deze metingen worden aangevuld met de bepaling van totaal aldehyde, peroxyacetylnitraat en lagere koolwaterstoffen. Figuur 4 is representatief voor een bestraling van een uitlaatgasmonster, zoals die worden uitgevoerd bij het Centraal Laboratorium TNO.

Literatuur

- [1] W. J. Beek
in Toekomstbeeld der Techniek, nr. 8, p. 11-47 (1971).
- [2] A. Ohm
Chem. Weekbl. 15-10-1971, p. 17.
- [3] P. J. Blokzijl en R. Guicherit
elders in dit nummer.
- [4] De lezingen werden gepubliceerd in het Chem. Weekbl. van 6-8-1971,
P. E. Joosting, medische aspecten F1-F7
R. Guicherit, meetmethoden en meetresultaten F8-F14
J. van Ham en H. Nieboer, chemie F15-F19
J. A. Wisse, meteorologie F19-F24.
- [5] K. T. Dishart en W. C. Harris
Proc. Div. Ref., Amer. Petr. Inst. 48, 612 (1968).
- [6] B. Dimitriades, B. H. Eccleston, R. W. Hurn
J. Air Poll. Contr. Ass. 20, 150 (1970).
- [7] A. Levy, S. E. Miller, F. Scofield
Sec. Int. Clean Air Congress, Washington DC, December 1970.
- [8] W. A. Glasson en C. S. Tuesday
Env. Sci. Techn. 5, 151 (1971).
- [9] J. J. Bufalini en A. P. Altshuller
Env. Sci. Techn. 1, 133 (1967).
- [10] J. W. Daily
J. Air Poll. Contr. Ass. 21, 76 (1971).
- [11] J. L. Laity en J. B. Maynard
J. Air Poll. Contr. Ass. 22, 100 (1972).
- [12] W. A. Glasson en C. S. Tuesday
Env. Sci. Techn. 4, 37 (1970).
- [13] A. P. Altshuller, S. L. Kopczynski, W. Lonneman, D. Wilson
J. Air Poll. Contr. Ass. 17, 734 (1967).
- [14] Air Quality Criteria for Nitrogen Oxides
Env. Protection Agency, 1971.
- [15] A. J. Haagen-Smit
Lezing Environmental Control Seminar, Rotterdam 1971.
- [16] B. Dimitriades
Bureau of Mines, rapport 7433 (1970);
Idem
Env. Sci. Techn. 6, 253 (1972).
- [17] Air Quality Criteria for Hydrocarbons, Env. Prot. Agency, 1970.
- [18] A. P. Altshuller
J. Air Poll. Contr. Ass. 20 424 (1970).
- [19] J. N. Pattison
J. Air Poll. Contr. Ass. 21, 354 (1971).
- [20] P. I. T. Scheltus
elders in dit nummer.
- [21] J. Schoonman en A. C. H. van Peski
Chem. Weekbl. 21-1-1972, p 9.
- [22] J. M. Pierrard
Science 175, 516 (1972).
- [23] R. C. Rijkeboer
elders in dit nummer.
- [24] W. Enterman
wordt gepubliceerd.
- [25] Anoniem
Env. Sci. Techn. 5 p 394 (1971).