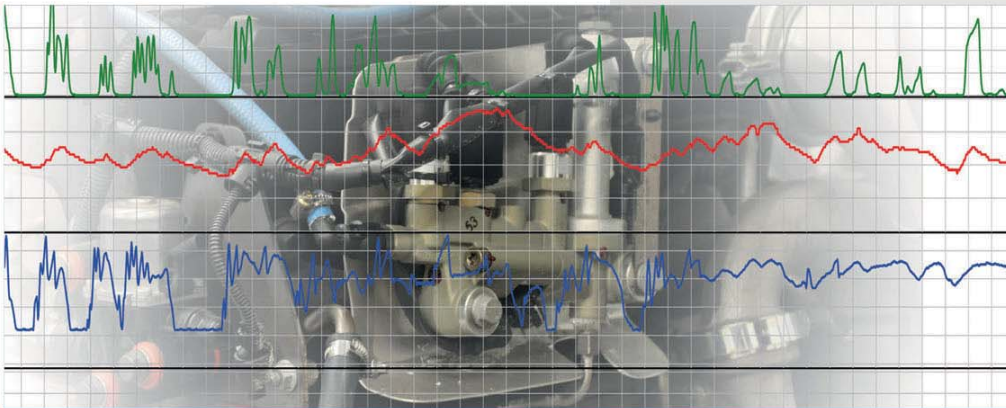


FUELS JOINT
RESEARCH GROUP



Band 13

Christoph Pabst

Wechselwirkungen von Kraftstoff- gemischen mit hohem Biogenitäts- gehalt am Beispiel eines Motors mit SCR-Abgasnachbehandlung

Herausgeber: Jürgen Krahl, Axel Munack, Peter Eilts, Jürgen Bünger



Cuvillier Verlag Göttingen



Wechselwirkungen von Kraftstoffgemischen
mit hohem Biogenitätsgehalt am Beispiel eines
Motors mit SCR-Abgasnachbehandlung





Wechselwirkungen von Kraftstoffgemischen mit hohem Biogenitätsgehalt am Beispiel eines Motors mit SCR-Abgasnachbehandlung

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Christoph Pabst
aus Recklinghausen



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.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2015

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2015

1. Referent: Professor Dr. Jürgen Krahl

2. Referent: Professor Dr. Uwe Schröder

eingereicht am: 28.07.2014

mündliche Prüfung (Disputation) am: 12.12.2014

Druckjahr 2015

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,
Fakultät für Lebenswissenschaften

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2015

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9125-5

eISBN 978-3-7369-8125-6



Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Munack, A., Pabst, C., Fey, B., Schaper, K., Schmidt, L., Schröder, O., Meier, M., Montenegro, R., Eilts, P., Kaack, M., Bünger, J., Mäder, A., Krahl, J.: Absenkung der Siedekurve von Biodiesel durch Metathese. Abschlussbericht; Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts, Braunschweig, 92 S. (2012)

Munack, A., Pabst, C., Fey, B., Schaper, K., Schmidt, L., Schröder, O., Meier, M., Montenegro, R., Eilts, P., Kaack, M., Bünger, J., Mäder, A., Krahl, J.: Lowering of the boiling curve of biodiesel by metathesis: Final report; Institute for Agricultural Technology and Biosystems Engineering, Johann Heinrich von Thünen Institute, Braunschweig, 93 S. (2012)

Bünger, J., Westphal, G., Schröder, O., Schaak, J., Pabst, C., Munack, A., Krahl, J., Brüning, T.: Emissionen und adverse Effekte neu entwickelter Dieselmotoren. Umweltmedizin in Forschung und Praxis 17 (5), S. 283 (2012)

Munack, A., Pabst, C., Fey, B., Schaper, K., Schmidt, L., Schröder, O., Meier, M. A. R., Eilts, P., Kaack, M., Bünger, J., Mäder, A., Krahl, J.: Absenkung der Siedelinie durch Metathese. Fuels Joint Research Group, Band 3, 130 S. (2013)

Pabst, C., Munack, A., Bünger, J., Krahl, J.: Emissionen von Biokraftstoffgemischen aus Motoren mit SCR-Katalysator; MTZ - Motortechnische Zeitschrift 75 (2), DOI:10.1007/s35146-014-0043-z (2014)

Pabst, C., Munack, A., Bünger, J., Krahl, J.: Emissions of biofuel blends used in engines with SCR catalyst, MTZ worldwide 02/2014; 75(2). DOI:10.1007/s38313-014-0022-2 (2014)

Munack, A., Pabst, C., Fey, B., Schaper, K., Schmidt, L., Schröder, O., Meier, M. A. R., Eilts, P., Kaack, M., Bünger, J., Mäder, A., Krahl, J.: Lowering of the Boiling Curve of Biodiesel by Metathesis. Fuels Joint Research Group, Band 4, 96 S. (2014)



Tagungsbeiträge

Pabst, C., Krahl, J., Munack, A., Graf, M.: Investigation of interactions from bio-fuels with an SCR exhaust gas after treatment system; Vortragsveröffentlichungen: 5th “Biodiesel” International Conference, Berlin (2011)

Krahl, J., Munack, A., Bünger, J., Fey, B., Pabst, C., Schaper, K., Schmidt, L., Schröder, O.: New Bio-Blendfuels based on biodiesel; Vortragsveröffentlichungen: 5th “Biodiesel” International Conference, Berlin (2011)

Krahl, J., Pabst, C., Munack, A., Bünger, J., Schröder, O.: Einsatz von Kraftstoffgemischen mit hohem Biogenitätsgehalt in einem Motor mit SCR-Abgasnachbehandlung; im Tagungsband: 10. FAD-Konferenz: Herausforderung – Abgasnachbehandlung in Dieselmotoren, Dresden, S. 129 - 140 (2012)

Krahl, J., Pabst, C., Fey, B., Schröder, O., Schaper, K., Munack, A., Bünger, J.: Emissions and health effects of biofuel blends used in engines with SCR catalyst, in: Online-proceedings of the 104th American Oil Chemists’ Society Annual Meeting, Montreal, Kanada, IOP 1 (2013)

Pabst, C., Munack, A., Bünger, J., Fey, B., Schaper, K., Schröder, O., Krahl, J. Emissionen von Biokraftstoffgemischen aus Motoren mit SCR-Katalysator; in: Innovative Automobiltechnik IV. Cuvillier-Verlag, S. 101-113 (2013)

Schröder, O., Pabst, C., Munack, A., Bünger, J., Singer, A., Krahl, J.: HVO als Kraftstoff für LKW- und PKW-Motoren mit unterschiedlichen Abgasnachbehandlungssystemen; im Tagungsband: 11. FAD-Konferenz: Herausforderung – Abgasnachbehandlung in Dieselmotoren, Dresden, S. 161 - 171 (2013)

Krahl, J., Munack, A., Pabst, C., Schaper, K., Schmidt, L., Meier, M.A.R., Montenegro, R., Mäder, A., Kaack, M., Eilts, P., Bünger, J., Lowering of the Boiling Curve of Biodiesel by Metathesis, in: Online-proceedings of the 105th American Oil Chemists’ Society Annual Meeting, San Antonio, USA, IOP 2 (2014)



Pabst, C., Krahl, J., Munack, A., Fey, B., Schaper, K., Hirth, P., Emissionen von Biokraftstoffgemischen aus Motoren mit SCR-Katalysator, geplant in: Tagungsband Kraftstoffe für die Mobilität von Morgen, der 1. Tagung der Fuels Joint Research Group, Braunschweig (2014)



„Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.“

Albert Einstein (1870 – 1955)



Danksagung

Der experimentelle Teil dieser Arbeit entstand in der Zeit vom April 2009 bis Dezember 2012 am Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts (heute: Thünen-Institut für Agrartechnologie).

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Krahl für die Möglichkeit zur Bearbeitung des Themas, für die Betreuung meiner Arbeit als Mentor und die Unterstützung bei der Umsetzung von eigenen Ideen und Ansätzen in einer Vielzahl von unterschiedlichen Forschungsprojekten.

Der Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V. danke ich herzlich für die Unterstützung meiner Forschungsarbeiten durch ein langjähriges Stipendium und für die Möglichkeit zum wissenschaftlichen Austausch im Rahmen von zahlreichen Veranstaltungen.

Prof. Dr. Peter Eilts, Prof. Dr. Henning Hopf und Prof. Dr. Uwe Schröder danke ich für ihre Bereitschaft, als Mitglieder der Prüfungskommission zu fungieren.

Herrn Prof. Dr. Axel Munack danke ich für die langjährige Unterstützung und für die Möglichkeit, meine Arbeiten am Institut durchführen zu können.

Ebenso gilt mein Dank den Kollegen der Biokraftstoffgruppe in Braunschweig und Coburg (Dipl.-Ing. Ferdinand Bähr, Dipl.-Ing. Barbara Fey, Dipl.-Ing. Alexander Mäder, Dr. Jens Schaak, Dipl.-Chem. Kevin Schaper, Dipl.-Chem. Anja Singer, Dr. Lasse Schmidt, Dr. Olaf Schröder, Dr. Barbara Urban sowie Regine Wörner) für die hervorragende Zusammenarbeit und stetige Diskussionsbereitschaft. Besonders bedanke ich mich bei Fam. Singer für die regelmäßige Unterbringung in „Pension Singer“ während der Dienstreisen an die HS Coburg.

Außerdem danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Biosystemtechnik, die maßgeblich zum Erfolg meiner Untersuchungen beigetragen haben. Insbesondere gilt mein Dank den Mitarbeitern der Metall- und Elektrowerkstatt, Peer Bittner, Michael Franke, Hartmut Heise, Marco Hirsch und Alexander Huf für die durchgeführten Umbauten und Reparaturen am Motorprüfstand sowie Hans Schönfeld für den Aufbau des Prüfmotors und viele Diskussionen und Arbeiten zur Optimierung der Aufbauten und der Messtechnik. Auch Bettina Hübner im Sekretariat danke ich herzlich für ihre Unterstützung bei einer Vielzahl von Dienstreise- und Bestellanträgen.

B. Sc. Eva Neubauer-Hartmann und Dipl.-Ing. Marco Graf danke ich für die Implementierung der Online-Ammoniak-Messung im Prüfstand und die Unterstützung bei zahlreichen Prüfläufen. Auch Prof. Dr. Jürgen Bünger und seiner Arbeitsgruppe gilt mein Dank für die Bewertung zahlreicher Proben bezüglich der mutagenen Wirkung.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich immer unterstützt und alle Entscheidungen auf meinem Weg mitgetragen hat. Abschließend möchte ich meinen Freunden in Braunschweig, in Coburg und in meiner Heimat Osnabrück danken, die dafür sorgen, dass ich mich an allen Orten zu Hause fühle und das ist eine der wichtigsten Voraussetzungen für ein erfolgreiches Arbeiten.



Inhalt

1	Kurzfassung	1
2	Einleitung	4
3	Zielsetzung	10
4	Dieselmotoren und Rapsölmethylester, hydriertes Pflanzenöl und Metathesekraftstoff als mögliche Substitute	13
4.1	Dieselmotoren	13
4.2	Biodiesel	14
4.3	Hydriertes Pflanzenöl	16
4.4	Metathesekraftstoff	17
5	Emissionen und Abgasnachbehandlung bei der dieselmotorischen Verbrennung	21
5.1	Ablauf der dieselmotorischen Verbrennung	21
5.2	Prüfzyklen und limitierte Abgasemissionen	23
5.2.1	Stickoxide (NO _x)	27
5.2.2	Kohlenmonoxid (CO)	29
5.2.3	Kohlenwasserstoffe (HC)	30
5.2.4	Partikelmasse (PM) und Partikelanzahl	31
5.2.5	Ammoniak (NH ₃)	35
5.3	Nicht limitierte Abgasemissionen	37
5.3.1	Carbonyle	37
5.3.2	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	37
5.3.3	Mutagenität	39
5.4	Abgasnachbehandlung bei Dieselmotoren	40
5.4.1	Oxidationskatalysatoren	40
5.4.2	Partikelfilter	41
5.4.3	SCR-Katalysatoren	42
5.4.4	NO _x -Speicher-Katalysatoren	44
5.5	Einfluss der Biokraftstoffe auf die Stickoxidemission	45
6	Material und Methoden	49
6.1	Versuchsmotor, Abgasnachbehandlung und verwendete Testzyklen	50
6.2	Limitierte Abgasemissionen	55
6.2.1	Bestimmung der Stickoxide (NO _x)	55
6.2.2	Kohlenmonoxid (CO)	55
6.2.3	Kohlenwasserstoffe (HC)	55



6.2.4	Partikelmasse (PM)	56
6.3	Nicht limitierte Abgasemissionen	56
6.3.1	Partikelgrößenverteilung	56
6.3.2	Ammoniak	57
6.3.3	Carbonyle	60
6.3.4	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	62
6.3.5	Mutagenität	64
6.3.6	Partikelzusammensetzung	66
6.4	Analyse von Kraftstoffeigenschaften	66
6.4.1	GC-FID-Analyse	67
6.4.2	Siedeverläufe	68
6.4.3	Viskositätsmessung	68
6.4.4	Mischbarkeit mit anderen Kraftstoffen und Motoröl	69
6.4.5	Materialverträglichkeit	70
6.5	Verwendete Kraftstoffe und Kraftstoffmischungen	71
7	Ergebnisse und Diskussion	75
7.1	Charakterisierung des Siede- und Mischverhaltens sowie der Materialverträglichkeit der Metathesekraftstoffe	75
7.2	Abhängigkeiten der Ammoniakdosierung	86
7.3	Vergleich der Emissionen in unterschiedlichen Testzyklen	90
7.4	Emissionen von Kraftstoffblends aus RME und DK	92
7.4.1	Limitierte Emissionen	94
7.4.2	Nicht limitierte Emissionen	100
7.4.3	Ergebnisszusammenfassung der Emissionsmessung von RME-Blends	107
7.5	Emissionen von Kraftstoffblends aus HVO und DK	108
7.5.1	Limitierte Emissionen	109
7.5.2	Nicht limitierte Emissionen	113
7.5.3	Ergebnisszusammenfassung der Emissionsmessung von HVO-Blends	121
7.6	Auswirkungen des SCR-Katalysators auf Blends mit RME und HVO	122
7.7	Emissionen von Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA	128
7.7.1	Limitierte Emissionen	129
7.7.2	Nicht limitierte Emissionen	133
7.7.3	Ergebnisszusammenfassung der Emissionsmessung von Metathesekraftstoffblends	146
7.8	Emissionen von ternären Gemischen aus DK, HVO und RME	147



7.8.1	Limitierte Emissionen	151
7.8.2	Nicht limitierte Emissionen	154
7.8.3	Ergebnisszusammenfassung der Emissionsmessung von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen HVO, RME und DK.....	159
7.9	Emissionen bei erhöhter AdBlue-Dosierung	160
7.9.1	Limitierte Emissionen	161
7.9.2	Ammoniakdosierung und Emissionen	163
8	Ausblick	166
9	Glossar	169
9.1	Abbildungsverzeichnis.....	169
9.2	Tabellenverzeichnis	175
9.3	Abkürzungen.....	176
10	Literatur.....	179
11	Anhang.....	198
11.1	Analysen der Referenzdieselmkraftstoffe (CEC RF 06-03)	198
11.2	Analyse von Dichte und Viskosität.....	199
11.3	Kraftstoffanalysen nach DIN EN 590 und DIN EN 14214	200
11.4	Sonderanalysen der verwendeten Kraftstoffe	204
11.5	Kohlenmonoxidumsatz am Katalysator	205



1 Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Interaktion von Kraftstoffen mit hohen biogenen Anteilen mit einem Motor mit SCR-Abgasnachbehandlung und den Auswirkungen der Komponenten auf die Emissionen. Dabei werden sowohl limitierte als auch nicht limitierte Emissionen betrachtet.

Als biogene Komponenten werden Rapsölmethylester (RME) als in Europa vorwiegend für die Beimischung zum fossilen Dieselmotor (DK) verwendeter Biodiesel und hydriertes Pflanzenöl (HVO) verwendet. HVO gehört mit einer Produktion von über zwei Millionen Tonnen pro Jahr ebenfalls zu den marktrelevanten regenerativ erzeugten Kraftstoffen (Neste Oil, 2012). Eine Erhöhung der Beimischung von biogenen Komponenten zum DK wird von der EU bis zum Jahr 2020 mit einer Steigerung des regenerativen Energieanteils am Transportsektor auf 10% vorgeschrieben (EG Richtlinie 2009/28). Damit sind Untersuchungen veränderter Kraftstoffgemische erforderlich. Neben dieser Vorgabe hat die europäische Kommission 2012 vorgeschlagen, den Anteil der auf Nahrungsmitteln basierenden Biokraftstoffe, der zum Erreichen der vorgesehenen 10% zugelassen ist, auf 5% zu begrenzen (Europäische Kommission, 2012). Auf Basis dieses Vorschlags wurde der Entwurf einer Richtlinie zur Änderung der bestehenden Richtlinien erarbeitet, der in einer finalen Version vorliegt, aber noch nicht verabschiedet wurde (EG 2012/0288, 2012). Somit wird die Konkurrenz von Biokraftstoffen und Nahrungsmitteln zukünftig begrenzt.

Neben den gesetzlichen Rahmenbedingungen sind die Verträglichkeit der Motoren für den Einsatz von Biokraftstoffen und eine Veränderung von Kraftstoffzusammensetzungen und die daraus resultierenden Emissionen entscheidend. Im Motorbetrieb kommt es bei der Verwendung von späten Nacheinspritzungen zwecks Regeneration von Partikelfiltern zu einem Eintrag von Kraftstoff in Motoröl und einer Herabsetzung der Schmierfähigkeit. Dies führt bei Biodieselbeimischung zu kürzeren Ölwechselintervallen aufgrund der hohen Siedelage des Kraftstoffs von 350 °C bis 360 °C, der somit kaum durch Verdampfung aus dem Öl entfernt wird (Tschöke et al, 2008). Dieses Verträglichkeitsproblem soll im Rahmen der Arbeit durch die Veränderung der Siedelage von Biodiesel als eine Facette der möglichen Erhöhung der Beimischung von biogenen Kraftstoffkomponenten betrachtet werden. Auch die Veränderung weiterer Eigenschaften, die parallel mit der Veränderung der Siedelage durch chemische Reaktion erfolgen können, wird untersucht. Dazu gehören beispielsweise die nach Norm vorgegebenen Eigenschaften und die Auswirkungen auf Materialien, die mit Kraftstoff in Kontakt kommen. Erste Untersuchungen zur Materialverträglichkeit zeigen keinerlei negative Auswirkungen der in der Siedelage veränderten Kraftstoffe.

Neben der Berücksichtigung der Kraftstoffeigenschaften und der Verträglichkeit mit den Verbrennungsmotoren wirkt sich die Biokraftstoffbeimischung auf die Emissionen aus. Bezüglich der Beimischung von biogenen Komponenten werden im Rahmen der Arbeit sowohl binäre Gemische aus



RME bzw. HVO mit DK als auch ternäre Gemische aus allen drei Komponenten untersucht. Die Emissionsmessungen werden vorwiegend im European Transient Cycle durchgeführt. Dabei lassen sich die aus der Literatur bekannten Trends für die Beimischung von RME und HVO auch mit dem verwendeten Nutzfahrzeugmotor OM 904 LA bezüglich der limitierten Emissionen bestätigen (Lapuerta et al., 2008, Hoekman und Robbins, 2012; Kuronen und Mikkonene, 2007; Hartikka et al. 2012). Außerdem wird die Kombination der beiden biogenen Komponenten betrachtet und analysiert, in wie fern sich die Trends der binären Gemische auch auf die Einflüsse der einzelnen Bestandteile in einem Drei-Komponenten-Gemisch übertragen lassen. Dabei wird deutlich, dass eine Kombination der Emissionstrends von RME und HVO das Verhalten der ternären Gemische beschreibt. So können die emissionsreduzierenden Eigenschaften der Komponenten optimal genutzt werden. Auch lassen sich Kraftstoffmischungen erzeugen, deren Rohemissionen auf bereits verwendete Nachbehandlungssysteme und deren Parametrierung abgestimmt sind. Neben dem Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf die Emissionen wird auch das Verhalten des Katalysators bei einer veränderten Abgaszusammensetzung betrachtet. Dabei ergibt sich eine eindeutige Abhängigkeit des Stickoxidumsatzes von den stöchiometrischen Verhältnissen, die sich mit dem verwendeten Kraftstoff ändern und eine Abstimmung des Nachbehandlungssystems auf den eingesetzten Kraftstoff erforderlich machen. Durch eine Anpassung der AdBlue-Dosierung lassen sich erhöhte Stickoxidemissionen von RME kompensieren. Die Umsetzungsrate der Partikelmasse (PM) am verwendeten SCR-Katalysator steigt mit dem Anteil der organisch löslichen Fraktion (SOF) an der PM. Im Bereich der nicht limitierten Emissionen lassen sich durch die Beimischung von RME und HVO sowohl die Emissionen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) als auch die Mutagenität des Abgases verringern. Auch das SCR-System reduziert die Emissionen, so dass die Mutagenität derart nah an der Nachweisgrenze liegt, dass lediglich für DK noch minimale mutagene Tendenzen ermittelt werden konnten und somit eine Weiterentwicklung der Analysetechnik erforderlich ist.

Im Rahmen der Arbeit konnte aufgezeigt werden, dass eine Veränderung der Kraftstoffzusammensetzung, die sogar im Rahmen der Dieselmotornorm möglich wäre, zu Emissionsvorteilen im Nutzfahrzeugsektor führen könnte. Ternäre Gemische aus RME, HVO und DK lassen sich derart auslegen, dass sie am verwendeten Nutzfahrzeugmotor geringere Emissionen bezüglich der Partikelmasse, des Kohlenmonoxids und der Kohlenwasserstoffe erzeugen, ohne die NO_x -Werte zu erhöhen. Bei entsprechender Abstimmung von Kraftstoffgemischen könnte die Parametrierung der verwendeten Dieselmotoren beibehalten werden, da sich die Rohemissionen insbesondere bezüglich der Stickoxide auf ein ähnliches Niveau wie bei Verwendung von fossilem Dieselmotorkraftstoff einstellen lassen. Im Rahmen der aktuellen Dieselmotornorm wäre auf diesem Weg ein biogener Anteil von



bis zu einem Drittel denkbar. Dabei könnte eine Reduzierung des Anteils je nach Verfügbarkeit möglich sein ohne die Abgaszusammensetzung zu stark zu beeinflussen.

2 Einleitung

Weltweit hat die Anzahl der Fahrzeuge sowohl im Pkw- als auch im Nfz-Bereich deutlich zugenommen. Stan (2012) berichtet von einem stetigen Anstieg seit 1935 und geht auch zukünftig vom weiteren Ansteigen aus. Im Jahr 2012 wurde mit der weltweiten Zulassung von 69,1 Millionen Pkw ein neuer Spitzenwert erreicht. Die Anzahl der gesamten neu zugelassenen Kraftfahrzeuge betrug mehr als 82 Millionen (VDA, 2013). Entgegen diesem Trend geht die Verfügbarkeit von Rohöl als Energieträger zur Herstellung von Kraftstoffen laufend zurück. Nach einer aktuellen Studie der Energy Watch Group (Zittel et al., 2013) hat die Rohölförderung ihr Maximum bereits erreicht und wird bis 2030 um 40% bezogen auf das Jahr 2012 zurückgehen. Dabei berichtet die Quelle allerdings zugleich auch von einer Studie der Internationalen Energieagentur aus dem Jahre 2012, die von einem leichten Anstieg der Ölförderung bis 2030 ausgeht. Diese Daten machen deutlich, dass der Bedarf an Energie für den Automobilsektor nur durch Alternativen zu den rohöl-basierten Kraftstoffen gedeckt werden kann. Der Einsatz von Biokraftstoffen ist eine Möglichkeit, die Anhängigkeit vom Erdöl zu senken, ohne die aktuelle Antriebstechnologie grundlegend zu verändern.

In Abb. 2-1 ist die Zusammensetzung des verbrauchten Kraftstoffs in Deutschland dargestellt. Mit über 30 Millionen Tonnen stellt der Dieselmotorkraftstoff den größten Anteil. Dieser Umstand spiegelt sich auch in den Neuzulassungen in Deutschland wider, die bei den Pkw im Jahr 2011 einen Anteil von 50% mit Dieselmotor erreichten.

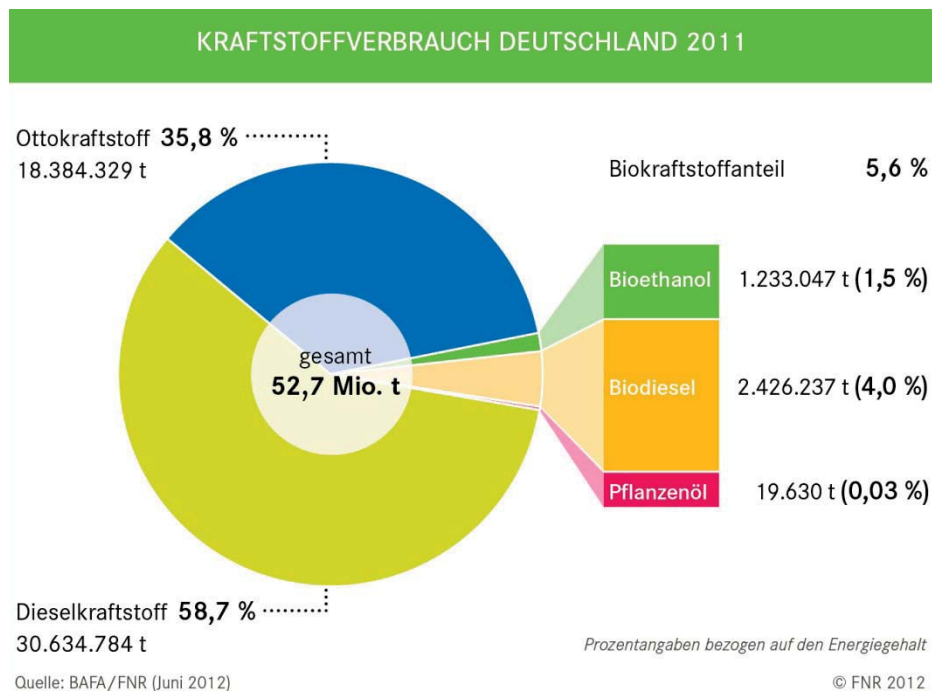


Abb. 2-1: Kraftstoffverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2011 (FNR, 2012)



Da dieser Trend schon seit mehreren Jahren besteht, ist auch in den kommenden Jahren von einem großen Anteil des Dieselmotorkraftstoffs am deutschen Kraftstoffmarkt auszugehen.

Neben der dominierenden Rolle des Dieselmotorkraftstoffs ist auch der Anteil der Biokraftstoffe mit 5,6% aufgeführt. Von der Europäischen Union ist für das Jahr 2020 ein regenerativer Energieanteil von 20% am gesamten Energieverbrauch und von 10% am Transportsektor vorgeschrieben (EG Richtlinie 2009/28). Somit ist in diesem Bereich eine deutliche Steigerung erforderlich, um die Vorgaben zu erfüllen.

Zusätzlich zu der Verfügbarkeit von fossilen Quellen spielt der globale CO₂-Ausstoß eine wichtige Rolle, da CO₂ das entscheidende anthropogene Treibhausgas darstellt und somit in großem Maße zur globalen Erwärmung beiträgt. Die Erwärmung der Atmosphäre betrug in den Jahren von 1901 bis 2011 0,8 °C, wobei über 65% des Temperaturanstiegs seit den 1970er Jahren stattfand (UBA, 2013). Zur Reduzierung der CO₂-Emissionen im Automobilssektor führte die Europäische Union im Jahre 2009 einen Emissionsgrenzwert von 130 Gramm CO₂ pro km für die Neuwagenflotte ein, der zum ersten Mal im Jahr 2012 durch 65% der Flotte erfüllt werden musste und jährlich ausgedehnt wird, bis er ab dem Jahr 2015 alle neuen Pkw betrifft (EG Verordnung 443/2009, 2009). Außerdem fordert die Verordnung eine zusätzliche Absenkung um 10 Gramm CO₂ pro km durch Maßnahmen wie eine Erhöhung der regenerativen Anteile im Kraftstoff oder besondere technische Innovationen. Auch für leichte Nutzfahrzeuge wird ab 2017 ein Flottengrenzwert von 175 Gramm CO₂ pro km einzuhalten sein. Derzeit gibt es für schwere Nutzfahrzeuge noch keinen CO₂-Grenzwert. Eine Einführung befindet sich jedoch in der Diskussion. Allerdings spielt bei schweren Nutzfahrzeugen aufgrund von großen Kilometerleistungen die Effizienz ohnehin eine entscheidende Rolle, so dass hier in der Entwicklung bereits großer Wert auf die Einsparung von Kraftstoff gelegt wird (VDA, 2013). Bezüglich der Einsparung von CO₂-Emissionen bieten die biogen erzeugten Kraftstoffe neben der effizienteren Energienutzung durch technische Weiterentwicklungen ein großes Reduktionspotenzial. Ein Vorteil der Biokraftstoffe gegenüber der technischen Weiterentwicklung ist, dass sich die Nutzung von Biokraftstoffen auf die gesamte Fahrzeugflotte auswirkt und nicht auf neue Fahrzeuge beschränkt. Vorwiegend werden Biokraftstoffe als Beimischkomponenten verwendet. Im Dieselmotorkraftstoff ist eine Quote von 7% vorgeschrieben (BioKraftQuG, 2006). Dabei ist die maximale Beimischung von Fettsäuremethylestern (FAME) nach der Dieselmotorkraftstoffnorm (DIN EN 590:2010) gleichzeitig auf 7% beschränkt. Eine weitere Erhöhung der regenerativen Anteile beispielsweise durch hydriertes Pflanzenöl (Hydrotreated Vegetable Oil, HVO) ist nach den aktuellen Normvorgaben möglich.

Das Potenzial zur Einsparung von CO₂ hängt neben der erlaubten Höchstkonzentration aufgrund der Dieselmotorkraftstoffnorm stark von der Art des Biokraftstoffs und seiner Herstellung ab. Die Reduktionspotenziale sind in Abb. 2-2 dargestellt. Die Emissionen durch Anbau, Transport und Herstel-



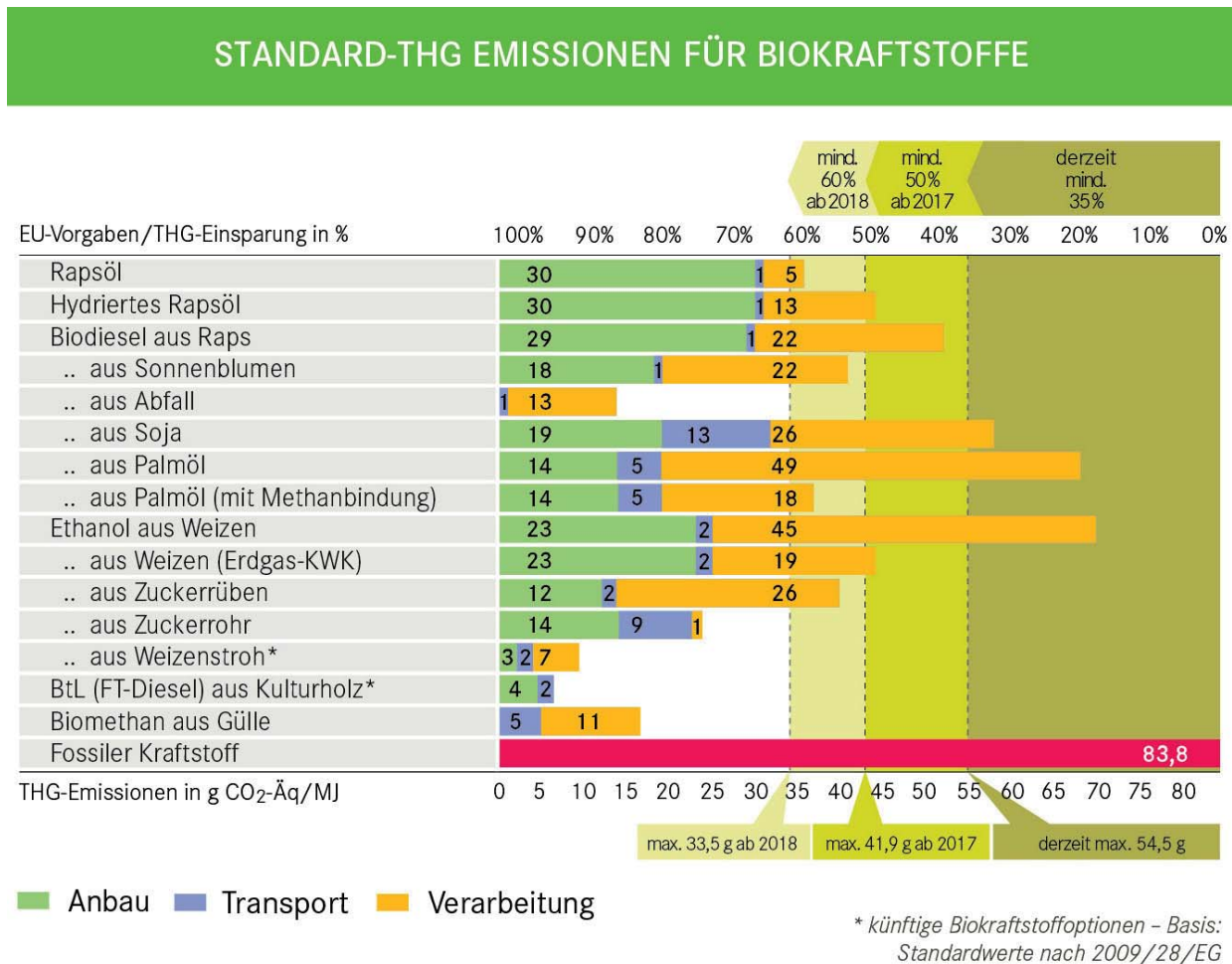
lung sind getrennt abgebildet. So lässt sich klar erkennen, dass insbesondere der verwendete Rohstoff einen deutlichen Einfluss auf das Einsparpotenzial hat. Somit ergeben sich deutliche Vorteile für Kraftstoffe auf Basis von Abfallprodukten wie Altpeisefetten oder Gülle. Nach den gesetzlichen Vorgaben müssen Biokraftstoffe ab dem Jahr 2017 mindestens 50% der CO₂-Emissionen einsparen und ab 2018 mindestens 60%. Damit dürfte Biodiesel aus heimischem Raps, der wie in Abb. 2-1 dargestellt aktuell den größten Anteil am Biokraftstoffsektor stellt, nicht mehr in den Markt gebracht werden, ohne dass vorher Optimierungen in der Rohstoffproduktion oder der Herstellung vorgenommen werden. Mit aktuellem Stand der Entwicklung würde ab 2018 nur Biodiesel aus Abfällen als Dieselsubstitut für die Erfüllung der vorgegebenen Biokraftstoffquoten bleiben. Somit sind Weiterentwicklungen im Bereich der Biokraftstoffe erforderlich. Hier stehen insbesondere die Kraftstoffe der so genannten zweiten Generation aus den bereits erwähnten Abfallprodukten im Fokus. Betrachtet man beispielsweise Biodiesel und HVO aus Altpeisefetten, so entfällt der CO₂-Anteil des Anbaus. Die aktuellen Kraftstoffnormen bleiben aber zu erfüllen, so dass von Kraftstoffen auszugehen ist, die zu den aktuell in marktrelevanten Mengen verfügbaren Kraftstoffen (Biodiesel und hydriertem Pflanzenöl) vergleichbar sind, auch wenn die Ausgangsstoffe aus anderen Quellen stammen.

Die in Abb. 2-2 dargestellten Werte entsprechen der gesetzlichen Vorgabe der Europäischen Union (EG 2009/28, 2009). Es ist nicht klar ersichtlich, wie sich beispielsweise ein Unterschied im Anbau zwischen Biodiesel aus Raps und Rapsöl ergeben kann, da ja die anzubauende Frucht in beiden Fällen der Raps ist. Auch bezüglich der Herstellung von HVO und Biodiesel aus Raps finden sich beispielsweise bei Arvidsson et al. (2001) von den hier dargestellten Werten abweichende Angaben. So gibt die Studie für HVO gegenüber RME erhöhte Emissionen aufgrund des hohen Energieverbrauchs des bei der Herstellung erforderlichen Hydrierungsprozesses an. Dieser Umstand könnte beispielsweise durch die Verwendung von regenerativ erzeugtem Wasserstoff und ebenfalls regenerativ erzeugter Wärme für den Herstellprozess verändert werden. Unabhängig von den in Studien beschriebenen Werten gelten für die Zulassung am Markt die dargestellten gesetzlichen Vorgaben der Europäischen Union.

Neben der Einhaltung der CO₂-Vorgaben sind auch die übrigen Emissionsgrenzwerte einzuhalten. Diesbezüglich existieren Grenzwertvorgaben für Stickoxide (NO_x), Partikelmasse (PM), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC). Mit Einführung der Euro VI-Abgasnorm kommen noch die Partikelanzahl und Ammoniak (NH₃) als limitierte Abgasbestandteile hinzu. Neben den CO₂-Emissionen können auch diese limitierten Emissionen von Biokraftstoffen beeinflusst werden. So bietet beispielsweise der Biodiesel das Potenzial, die Emissionen von Partikelmasse, von Kohlenmonoxid und von Kohlenwasserstoffen deutlich zu senken, wobei es jedoch zu einem Anstieg der Stickoxidemissionen kommt (Knothe, 2010; Hoekman et al., 2012). Aber auch andere



mögliche Komponenten zeigen in ersten Untersuchungen emissionsreduzierende Eigenschaften. So führt HVO als Kraftstoff zu einem Rückgang der limitierten Emissionen beim Einsatz im Nutzfahrzeugmotor (Kuronen et al., 2007; Munack et al., 2010). Allerdings finden sich für Pkw-Motoren auch Ergebnisse, die einen leichten Anstieg der Stickoxidemissionen im Vergleich zum fossilen Dieselkraftstoff bei Verwendung von HVO zeigen (Krahl et al., 2012).



Quelle: FNR nach UFOP (2011 – EU-RL 2009/28/EG)

© FNR 2012

Abb. 2-2: Standard-THG Emissionen von Biokraftstoffen (FNR, 2012b)

Doch neben den positiven Auswirkungen wie der CO₂-Reduzierung und dem Rückgang einiger limitierter Emissionen dürfen auch negative Auswirkungen und Probleme beim Einsatz von Biokraftstoffen nicht vernachlässigt werden. Dabei sind vor allem zwei Punkte zu nennen. Zum einen die Teller-Tank-Diskussion und zum anderen die Verträglichkeit der Kraftstoffe mit den Verbrennungsmotoren.

Bezüglich der Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion hat die europäische Kommission 2012 vorgeschlagen, den Anteil der auf Nahrungsmitteln basierenden Biokraftstoffe, der zum Erreichen der vorgesehenen 10% für 2020 zugelassen ist, auf 5% zu begrenzen (Europäische Kommission,



2012). Ein entsprechender Entwurf einer Richtlinie zur Änderung der bestehenden Gesetzeslage liegt bereits in einer finalen Version vor (EG 2012/0288, 2012). Der Verband der deutschen Automobilindustrie berichtet jedoch, dass nur 2 bis 3% der weltweiten Ackerflächen für die Biokraftstoffherstellung verwendet werden und der Einfluss auf die Preise von Nahrungsmitteln somit minimal ist (VDA, 2012).

Neben der Konkurrenz zu Nahrungsmitteln ist die Verträglichkeit der Motoren für den Einsatz von Biokraftstoffen entscheidend. Hier kommt es bei der Verwendung von späten Nacheinspritzungen zwecks Regeneration von Partikelfiltern zu einem Eintrag von Kraftstoff in Motoröl und einer Herabsetzung der Schmierfähigkeit. Dies führt bei Biodieselbeimischung zu verkürzten Ölwechselintervallen, da der Kraftstoff aufgrund seiner hohen Siedelage von 350 °C bis 360 °C kaum durch Verdampfung aus dem Öl entfernt wird (Tschöke et al, 2008). Dieser Umstand soll im Rahmen der Arbeit durch die Veränderung der Siedelage von Biodiesel als eine Facette der möglichen Erhöhung der Beimischung von biogenen Kraftstoffkomponenten betrachtet werden.

Zum Erreichen der gesetzlichen Vorgaben sind aber nicht nur Partikelfilter zur Senkung der Partikelmasse erforderlich. Moderne Abgasnachbehandlungssysteme für Dieselmotoren bestehen aus einer Kombination unterschiedlicher Katalysatoren. Dabei sind Oxidationskatalysatoren, Katalysatoren zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickoxiden und die bereits erwähnten Partikelfilter zu nennen. Bei der SCR-Reaktion werden Stickoxide mit aus Harnstofflösung generiertem Ammoniak zu Stickstoff und Wasser umgewandelt. Zu diesen drei Katalysatortypen kommen noch NO_x-Speicher-katalysatoren, die vorwiegend bei Pkw-Motoren verwendet werden. Somit ist am Markt eine Vielzahl von unterschiedlichen Kombinationen der Katalysator-technologie im Einsatz, die mit den verwendeten Kraftstoffen die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte gewährleisten muss. Damit sind abhängig von den emittierten Rohemissionen des verwendeten Verbrennungsmotors und der Gesetzesvorgabe bestimmte Emissionsreduktionen des Nachbehandlungssystems erforderlich. Setzt man die Ausgangswerte der Rohemissionen und die Werte des nachbehandelten Abgases ins Verhältnis, so ergibt sich eine erforderliche Umsatzrate für das verwendete Katalysatorsystem.

Für die Einhaltung der Grenzwerte werden vom Gesetzgeber ein Prüfzyklus, der die Lastpunkte für den Motor enthält, und ein zu verwendender Referenzkraftstoff (z.B. CEC RF-06-03) vorgegeben. Damit ist die Einhaltung der Emissionsgrenzen für das Gesamtsystem aus Motor und Abgasnachbehandlung mit dem definierten Kraftstoff im jeweiligen Testzyklus gewährleistet. Die Kraftstoffvorgaben für den marktverfügbaren Dieselmotorkraftstoff (DIN EN 590) sind allerdings weiter gefasst als für den Referenzkraftstoff, so dass es hier zu Abweichungen zu den Referenzmessungen kommen kann.



Neben der Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben spielen insbesondere bezüglich der Umwelt- und Gesundheitswirkungen von Dieselmotoremissionen (DME) noch weitere Abgasbestandteile eine Rolle. So wurde die Einstufung der DME im Jahr 2012 durch die World Health Organisation (WHO, 2012) von „vermutlich krebserregend“ zu „krebserregend“ angehoben. Zu den krebserregenden Stoffen im Abgas gehören die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), von denen die 15 wichtigsten von der amerikanischen Umweltbehörde, der Environmental Protection Agency (EPA) in einer Liste geführt werden. In der Arbeit von Schaak (2012) konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Mutagenität des Abgases und der Anwesenheit von nitrierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (N-PAK) nachgewiesen werden. Weitere Beispiele für relevante Abgaskomponenten sind Aldehyde und Ketone, die zu Reizungen von Augen und Schleimhäuten führen können (Scheepers und Bos, 1992). Daher werden in der vorliegenden Arbeit neben den Auswirkungen einer Beimischung von RME und HVO zum DK auf die limitierten Emissionen auch einige nicht limitierte Abgaskomponenten untersucht. Aus der Gruppe der nicht limitierten Emissionen werden die PAK, die Carbonyle und die Partikelgrößenverteilung analysiert und die Mutagenität des Abgases wird ermittelt.



3 Zielsetzung

Die Motivation zur Erstellung der vorliegenden Arbeit steht im Kontext der politischen Rahmenbedingungen für den Automobilssektor, der technischen Entwicklung und der Verfügbarkeit, Verwendung und der Auswirkungen der Emissionen von Kraftstoffen. Wie bereits in der Einleitung angesprochen, fordert die Politik eine Reduzierung von CO₂-Emissionen und der Emission von limitierten Komponenten im Abgas, zu denen Stickoxide, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Partikelmasse und mit der Einführung der Euro VI-Abgasnorm (01.01.2014) auch Partikelanzahl und Ammoniak gehören. Zur Einhaltung aller gesetzlichen Vorgaben sind eine Emissionsreduzierung und eine Erhöhung der regenerativen Anteile im Kraftstoff erforderlich.

Optimal wäre ein Kraftstoff, der das Erreichen beider Ziele erleichtert. Dazu müsste er zu erhöhten Anteilen aus regenerativen Quellen stammen und gleichzeitig die limitierten Emissionen senken. Dabei ist von besonderer Bedeutung, dass der Kraftstoff mit der aktuell verwendeten Motoren- und Abgasnachbehandlungstechnologie einsetzbar ist. Da zur Einhaltung der Euro IV-Norm auch erstmalig die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden zur Abgasnachbehandlung als neues System in Serie eingesetzt worden ist, soll die Interaktion von Biokraftstoffen mit SCR-Systemen im Rahmen dieser Arbeit näher betrachtet werden. Dabei soll sowohl der am Markt eingesetzte Kraftstoff mit einem Bioanteil von bis zu 7% betrachtet werden als auch eine erhöhte Beimischung von biogenen Komponenten. Hintergrund für die Kraftstoffauswahl ist die Abschätzung des Potenzials zur Reduktion von limitierten Emissionen und CO₂ durch die Beimischung. Dabei sollen Gemische aus den in marktrelevanten Mengen hergestellten Biokomponenten RME und HVO mit fossilem Dieselkraftstoff (DK) untersucht werden. Im ersten Schritt werden binäre Gemische aus einem der beiden Biokraftstoffe und DK untersucht. Berücksichtigt werden sowohl der aktuelle Spielraum der Kraftstoffnorm als auch deutlich höhere Beimischungen und die Verwendung der reinen Kraftstoffe, um mögliche Wege für die zukünftige Weiterentwicklung aufzeigen zu können und nichtlineare Verhaltensweisen zu ermitteln. Die aus den Komponenten erstellten Blends sollen anhand ihrer Emissionen bewertet werden. Aufgrund der gesundheitlichen Auswirkungen von Verbrennungsprodukten und auch der Einflüsse von Biokraftstoffen auf eben diese Produkte sollen jedoch nicht ausschließlich gesetzlich limitierte Emissionen betrachtet werden. Einen entscheidenden Einfluss auf die Kraftstoffbewertung nehmen auch die nicht limitierten Emissionen, zu denen beispielsweise die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe gehören. Auch die Mutagenität des Abgases als gesundheitliche Auswirkung der DME soll untersucht werden.

Als nächster Schritt sollen dann ternäre Gemische ausgewählt werden, die eine Kombination der in der Einleitung erwähnten emissionsreduzierenden Eigenschaften der beiden Komponenten ermöglichen könnten. Neben den Emissionen sollen begleitend auch einige wichtige physikalische Kraft-



stoffeigenschaften der Gemische untersucht werden, um die Auswirkungen auf die Emissionen besser bewerten zu können. Dazu werden die Dichte, Viskosität und der Siedeverlauf ausgewählter Blends analysiert und mit DK verglichen.

Neben den marktverfügbaren Kraftstoffen soll vor dem Hintergrund der Ölverdünnung durch RME auch die Beimischung von in der Siedelage veränderten Kraftstoffen erfolgen. Die Veränderung der Siedelage erfolgt durch eine Anpassung der Molekülstruktur mittels Olefin-Metathese. Das Ziel dieser chemischen Veränderung des Biokraftstoffs ist ein Angleichen der physikalischen Eigenschaften an den Dieselmotor Kraftstoff bezüglich der Siedelage. Damit soll sich eine Verringerung der Ölverdünnung ergeben, da der Kraftstoff nicht wie für Biodiesel üblich erst bei 350 °C bis 360 °C siedet sondern der Siedebeginn unterhalb von 200 °C liegt. Der Kraftstoff könnte somit ähnlich wie der DK das Motoröl zu großen Teilen wieder verlassen. Zu untersuchen ist, inwieweit sich die Veränderung der Kraftstoffmoleküle und damit einhergehend auch die Änderung der Kraftstoffeigenschaften auf die Emissionen des Motors auswirken.

Sämtliche Messungen werden an einem Motor mit SCR-Abgasnachbehandlung durchgeführt. Damit ist eine Bewertung der Interaktion dieser technischen Neuerung in der Abgasnachbehandlung von Kraftfahrzeugen mit den untersuchten Biokraftstoffen möglich. Damit ergibt sich auch die Möglichkeit, die Umsätze des verwendeten Katalysators bei Einsatz verschiedener Kraftstoffgemische zu betrachten. Daraus sollen Ansätze zur Anpassung der Nachbehandlung auf einen veränderten Kraftstoff und damit veränderte Rohemissionen folgen. Dabei steht insbesondere das Verhalten bezüglich der Stickoxidumwandlung, für die der Katalysator konzipiert ist, im Vordergrund. Da gerade bei der Beimischung von Biodiesel steigende Stickoxidemissionen zu erwarten sind (Hoekman und Robbins, 2012), sollen die Umsatzraten betrachtet und gegebenenfalls Anpassungen in der Dosierung des Reduktionsmittels vorgenommen und deren Einfluss auf die Emissionen untersucht werden. Insbesondere soll auch der in der Literatur wenig betrachtete Einfluss des SCR-Systems auf die nicht limitierten Emissionen und die gesundheitlichen Auswirkungen der Emissionen untersucht werden, da hier bei einer weiten Verbreitung der Technologie direkte Folgen für den Menschen auftreten können. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass sich das Emissionsverhalten für die verwendeten Kraftstoffe wie in der Einleitung erwähnt bei anderen Motoren auch anders darstellen kann.

Mit den hier beschriebenen Ansätzen soll ein Kraftstoff mit gesteigertem biogenem Anteil ermittelt werden, der möglichst niedrige limitierte Emissionen am verwendeten Serienmotor im für den Motor vorgesehenen normierten Prüfzyklus liefert (European Transient Cycle, vgl. 5.2). Damit sollen mögliche Ansatzpunkte für den Gesetzgeber, die Kraftstoffhersteller und die Hersteller der Motoren und Nachbehandlungssysteme aufgezeigt werden, um eine Erhöhung der Biokraftstoffanteile und damit eine verringerte CO₂-Emission und eine verringerte Abhängigkeit vom Erdöl zu erzielen.



Abschließend sollen aus den durchgeführten Arbeiten Wege der Weiterentwicklung im Bereich der Beimischung biogener Kraftstoffe zum Dieselkraftstoff, der chemischen Veränderung von Kraftstoffmolekülen und der Anpassung von SCR-Systemen zur Abgasnachbehandlung aufgezeigt werden.



4 Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester, hydriertes Pflanzenöl und Metathesekraftstoff als mögliche Substitute

Neben fossilem Dieselkraftstoff werden für den Betrieb von Dieselmotoren auch Kraftstoffe eingesetzt, die regenerativ erzeugt werden. Daher sollen in diesem Abschnitt einige der Alternativen zum Dieselkraftstoff näher beschrieben werden. Dabei geht es sowohl um die Herstellung als auch um generelle Unterschiede im Bereich der Emissionen beim Vergleich mit DK. Biodiesel und hydriertes Pflanzenöl werden als in marktrelevanten Mengen verfügbare biogene Kraftstoffe zur Substitution von Dieselkraftstoff betrachtet. Des Weiteren erfolgt ein Blick auf die mögliche Veränderung der Siedelage von Biodiesel durch das Prinzip der Metathese, um eine Anpassung an den fossilen Dieselkraftstoff zu erreichen.

4.1 Dieselkraftstoff

Eigenschaft	Methode	Einheit	Grenzwerte	
			Min.	Max.
Cetanzahl	DIN EN ISO 5165	-	51	-
Cetanindex	DIN EN ISO 4264	-	46	-
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m ³	820	845
Polycycl. aromatische HC	DIN EN 12916	% (m/m)	-	8
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg	-	10
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719	°C	> 55	-
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	% (m/m)	-	0,30
Aschegehalt	DIN EN ISO 6245	% (m/m)	-	0,01
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	mg/kg	-	200
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg	-	24
Korrosionswirkung auf Kupfer (3h bei 50°C)	DIN EN ISO 2160	Korr.Grad	-	1
FAME-Gehalt	DIN EN ISO 14078	% (V/V)	-	7
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	g/m ³	-	25
Oxidationsstabilität	DIN EN 15751	h	20	-
HFRR (bei 60°C)	DIN EN ISO 12156-1	µm	-	460
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm ² /s	2	4,5
Destillationsverlauf				
%(V/V) 250°C	DIN EN ISO 3405	% (V/V)	-	< 65
%(V/V) 350°C	DIN EN ISO 3405	% (V/V)	85	-
95 % Punkt	DIN EN ISO 3405	°C	-	360
CFPP	DIN EN 116	°C	-	0/-10/-20

Tabelle 4-1: Vorgaben der DIN EN 590 für die Eigenschaften von Dieselkraftstoffen



Fossiler Dieselkraftstoff ist ein Gemisch aus unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen. Das Gemisch besteht zu jeweils ca. einem Drittel aus Aromaten und Cycloalkanen und das letzte Drittel setzt sich aus n- und iso-Alkanen zusammen (Pitz und Mueller, 2010). Die genaue Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe kann jedoch sehr stark variieren. Der am Markt verfügbare Dieselkraftstoff erfüllt die Vorgaben der DIN EN 590, in der viele Eigenschaften des Kraftstoffs beschrieben werden. Doch auch anhand der Schwankungsbreiten in den Vorgaben (siehe Tabelle 4-1) wird deutlich, dass die Zusammensetzung durchaus nicht immer gleich sein muss. So kann beispielsweise der Gehalt an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zwischen 0% und 8% variieren und auch für viele weitere Eigenschaften finden sich nur Ober- bzw. Untergrenzen.

4.2 Biodiesel

Biodiesel ist einer der am Markt verfügbaren biogenen Kraftstoffe und ein mögliches Substitut für den fossilen Dieselkraftstoff. Unter dem Begriff Biodiesel versteht man eine Mischung verschiedener Methylester, die durch Umesterung aus pflanzlichen und tierischen Fetten hergestellt werden. Ein mögliches Verfahren ist die Umwandlung von Triglyceriden mit Methanol unter Einsatz von Katalysatoren (z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid) zu Fettsäuremethylestern und Glycerin (Van Gerpen, 2005). Die genaue Zusammensetzung der Methylester unterscheidet sich abhängig von dem für die Biodieselherstellung verwendeten Rohstoff. In Europa wird bei der Umesterung vorwiegend Rapsöl als Rohstoff eingesetzt und entsprechend Rapsölmethylester erzeugt. In den USA findet vorwiegend Sojaölmethylester (SME) Verwendung und in Asien überwiegt die Produktion von Palmölmethylester (PME) (Hoekman et al., 2012). Weitere mögliche Rohstoffe wären beispielsweise Kokosnussöl (KME), Jatrophaöl (JME) oder auch Altspeisefette. In Deutschland stellte Biodiesel im Jahr 2011 mit 2,4 Mt den mit über 70% größten Anteil der verwendeten Biokraftstoffe dar (BMU, 2012). Für den europäischen Markt muss der Biodiesel unabhängig von den Rohstoffen die DIN EN 14214 erfüllen. Die enthaltenen Vorgaben sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Biodiesel kann als Reinkraftstoff oder in unterschiedlichen Beimischungen verwendet werden, da die Fettsäuremethylester bezüglich ihrer Eigenschaften insbesondere im Bereich der Viskosität deutlich näher am Dieselkraftstoff liegen als die Pflanzenöle (28 - 40 mm²/s). Dennoch bleiben gewisse Unterschiede bestehen. Einer der Hauptunterschiede ist der im Biodiesel enthaltene Sauerstoffanteil von ca. 11%, der zu einem geringeren Energiegehalt des Kraftstoffs führt. Außerdem hat Biodiesel bezogen auf fossilen Dieselkraftstoff eine deutlich erhöhte Siedelage zwischen 350 °C und 360 °C (vgl. Abb. 4-3).



Eigenschaft	Methode	Einheit	Grenzwerte	
			Min.	Max.
Estergehalt	DIN EN 14103	% (m/m)	96,5	
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m ³	860	900
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm ² /s	3,5	5,0
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	°C	120	
CFPP	DIN EN 116	°C		0/-10/-20
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg		10,0
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	% (m/m)		0,3
Cetanzahl	IP 498		51	
Aschegehalt	ISO 3987	% (m/m)		0,02
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	mg/kg		500
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg		24
Korrosionswirkung auf Kupfer (3h bei 50°C)	DIN EN ISO 2160	Korrosionsgrad	Klasse 1	
Oxidationsstabilität (110°C)	DIN EN 14112	h	6	
Säurezahl	DIN EN 14104	mg KOH/g		0,5
Iodzahl	DIN EN 14111	g Iod/100 g		120
Gehalt an Linolensäuremethylester	DIN EN 14103	% (m/m)		12
Gehalt an Fettsäuremethylester \geq 4 Doppelbindungen	DIN EN 15779	%		1
Methanolgehalt	DIN EN 14110	% (m/m)		0,20
Monoglyceride	DIN EN 14105	% (m/m)		0,80
Diglyceride	DIN EN 14105	% (m/m)		0,20
Triglyceride	DIN EN 14105	% (m/m)		0,20
Freies Glycerin	DIN EN 14105	% (m/m)		0,02
Gesamtglyceringehalt	DIN EN 14105	% (m/m)		0,25
Alkaligehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5
Erdalkaligehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	mg/kg		4

Tabelle 4-2: Vorgaben der DIN EN 14214 für die Eigenschaften von Biodiesel

Auch die Viskosität liegt mit Werten von 4 bis 5 mm²/s trotz der Umesterung noch leicht oberhalb der vom DK (3 mm²/s). Die Angaben können je nach dem für die Herstellung genutzten Rohstoff schwanken. So liegt beispielsweise die Viskosität von KME mit 2,8 mm²/s unterhalb von den anderen Methylestern in der Größenordnung des DK. Weitere Informationen zu den Schwankungsbreiten und den Eigenschaften unterschiedlicher Methylester finden sich bei Hoekman et al., 2012. Bei Einsatz von Biodiesel zeigt sich in der Regel ein Rückgang der PM-, HC- und CO-Emissionen. Die Stickoxidemissionen hingegen steigen bei Biodiesel und seinen Blends gegenüber DK leicht an (Lapuerta et al., 2008, Hoekman und Robbins, 2012). Auf den Anstieg der Stickoxide durch Biodieselbeimischung wird in Kapitel 5.5 nochmals gesondert eingegangen.



4.3 Hydriertes Pflanzenöl

Hydriertes Pflanzenöl wird genau wie der Biodiesel aus pflanzlichen Ölen gewonnen. Auch tierische Fette könnten als Rohstoff dienen, wobei eine derartige Verwendung in Deutschland nicht erlaubt ist. Sowohl der Herstellprozess als auch das Endprodukt weisen jedoch deutliche Unterschiede gegenüber Fettsäuremethylestern auf. Hier sollen nun die Produktion und die grundlegenden Eigenschaften des hydrierten Pflanzenöls (HVO) näher beschrieben werden.

Die Herstellung von hydrierten Pflanzenölen kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen: Zum einen durch die Beimischung von Pflanzenölen in der Verarbeitung von mineralischem Rohöl und zum anderen durch die Hydrierung des Pflanzenöls in speziell dafür vorgesehenen Anlagen. Da bei dem ersten Verfahren aufgrund des beigemischten Anteils an Pflanzenöl zum Vakuumgasöl bei der Rohölverarbeitung nur ein biogener Anteil von ca. 30% am Endprodukt erreicht werden kann (Kaltschmitt et al., 2009), soll hier nur der zweite Prozess zur Herstellung von HVO betrachtet werden. Weitergehende Informationen zu den Produktionsprozessen von hydriertem Pflanzenöl finden sich in der Literatur (Kaltschmitt et al., 2009).

Zur Produktion von reinem HVO wird erst das Pflanzenöl aufgereinigt und dann bei 350 bis 450 °C im Hydrotreater mit Wasserstoffpartialdrücken zwischen 48 und 152 bar umgewandelt. Neben dem gewünschten Endprodukt HVO mit einem massespezifischen Wirkungsgrad von 81% entsteht Propan, das beispielsweise als Brenngas Verwendung findet. Weiterhin entstehen CO, CO₂ und Wasser.

Das hydrierte Pflanzenöl besteht nach Abschluss des Prozesses aus n- und iso-Paraffinen und ist nahezu frei von Aromaten und Schwefel (Kuronen et al., 2007). Mit einem Produktionsvolumen von ca. zwei Mio. Tonnen (Neste Oil, 2012) gehört HVO zu den marktrelevanten biogenen Komponenten im Kraftstoffsektor.

Bezüglich seiner Eigenschaften ähnelt das hydrierte Pflanzenöl sehr stark dem fossilen Dieselkraftstoff. Es gibt jedoch auch einige Unterschiede. So zeichnet sich HVO beispielsweise durch eine deutlich höhere Cetanzahl von ca. 80 aus. Die Dichte des Kraftstoffs liegt mit ca. 780 kg/m³ unterhalb der von DK und auch unterhalb der europäischen Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590, so dass HVO nach Norm mit einem Anteil von fast 30% beigemischt werden könnte. Diese Beimischung würde den unteren Grenzwert der Norm bezüglich der Dichte von 820 kg/m³ gerade einhalten. Der Siedeverlauf ist dem Dieselkraftstoff deutlich ähnlicher als beispielsweise der des Biodiesels (siehe Abb. 7-61), wobei die Siedelinie zu Beginn oberhalb und das Ende deutlich unterhalb des DK liegt. Hieraus ergeben sich Vorteile wie z.B. eine verringerte Ölverdünnung (Garbe et al., 2009). Auch bei der Betrachtung der Emissionen von HVO ergeben sich Vorteile gegenüber fossilem Dieselkraftstoff. So führt HVO zu deutlichen Rückgängen von CO, HC und PM und zu einem leichten Rückgang der NO_x-Emissionen in der Größenordnung von 10% beim Einsatz in Nutzfahrzeugmoto-



ren (Kuronen und Mikkonene, 2007; Hartikka et al. 2012). Im Bereich von Pkw-Motoren finden sich aber auch Ergebnisse mit um 10% erhöhten Stickoxidemissionen. Für die übrigen limitierten Abgasbestandteile ergeben sich Rückgänge von ca. 30% für PM, ca. 40% für HC und über 60% bei CO (Krahl et al., 2012).

4.4 Metathesekraftstoff

Die Grundlage der Metathesekraftstoffe bilden chemisch veränderte Biodieselmoleküle. Die chemische Modifikation von Biodiesel erfolgt mittels einer bekannten katalytischen Reaktion, der Olefin-Metathese, um die Siedekurve von Biodiesel zu senken. Hauptziel dieser Absenkung ist die Anpassung des Siedeverhaltens des Biodiesels an fossilen Dieselkraftstoff. Bei der Olefin-Metathese handelt es sich um eine Spaltung und Neubildung von Doppelbindungen durch eine Folge von [2+2] Cycloadditionen mit Hilfe von Katalysatoren [Fuhrhop und Li, 2003]. Zur Kraftstoffherstellung werden Biodieselmoleküle und 1-Hexen mit einem Ruthenium-Katalysator umgesetzt und bilden ein Gemisch neuer Kohlenwasserstoffe, die sowohl aus Selbstmetatheseprodukten der Biodieselmoleküle als auch aus Kreuzmetatheseprodukten mit 1-Hexen bestehen (Abb. 4-1). In der Abbildung sind die Selbstmetatheseprodukte mit SM 1 bis SM 6 bezeichnet. Sie setzen sich aus Molekülbestandteilen des Biodiesels zusammen. Die mit CM 1 bis CM 6 bezeichneten Kreuzmetatheseprodukte hingegen bestehen aus einer Kombination eines Molekülfragments des 1-Hexens mit einem des Biodiesels. Durch diese Veränderung der Molekülzusammensetzung wird ein neuer Kraftstoff mit verändertem Siedeverhalten erzeugt, der eine Anpassung der Siedelinie des Biodiesels an die des fossilen Dieselkraftstoffs ermöglicht (Montenegro und Meier, 2012).

Die Veränderung der Siedelage erfolgt durch die Variation der Kettenlänge der Fettsäuremethylester. Da es sich um einen neu entwickelten biogenen Kraftstoff handelt, gibt es bislang nur wenig Literatur zu Metatheseprodukten als Kraftstoff. Weil der Kraftstoff noch nicht als Biokraftstoff etabliert ist, wird auf seine Eigenschaften im Rahmen dieser Arbeit genauer eingegangen als dies für DK, RME und HVO der Fall ist. Die verfügbaren Informationen finden sich in den Veröffentlichungen von Montenegro und Meier (2012), Munack et al. (2013) und Munack et al. (2014).

Zur Beeinflussung des Verhältnisses von Selbstmetathese- und Kreuzmetatheseprodukten im erzeugten Kraftstoff lässt sich eine Variation der 1-Hexen-Anteile bezogen auf den Biodiesel nutzen. Damit ergeben sich Kraftstoffe, die für reinen Biodiesel nur Selbstmetatheseprodukte und bei hohen 1-Hexen-Anteilen vorwiegend Kreuzmetatheseprodukte enthalten.

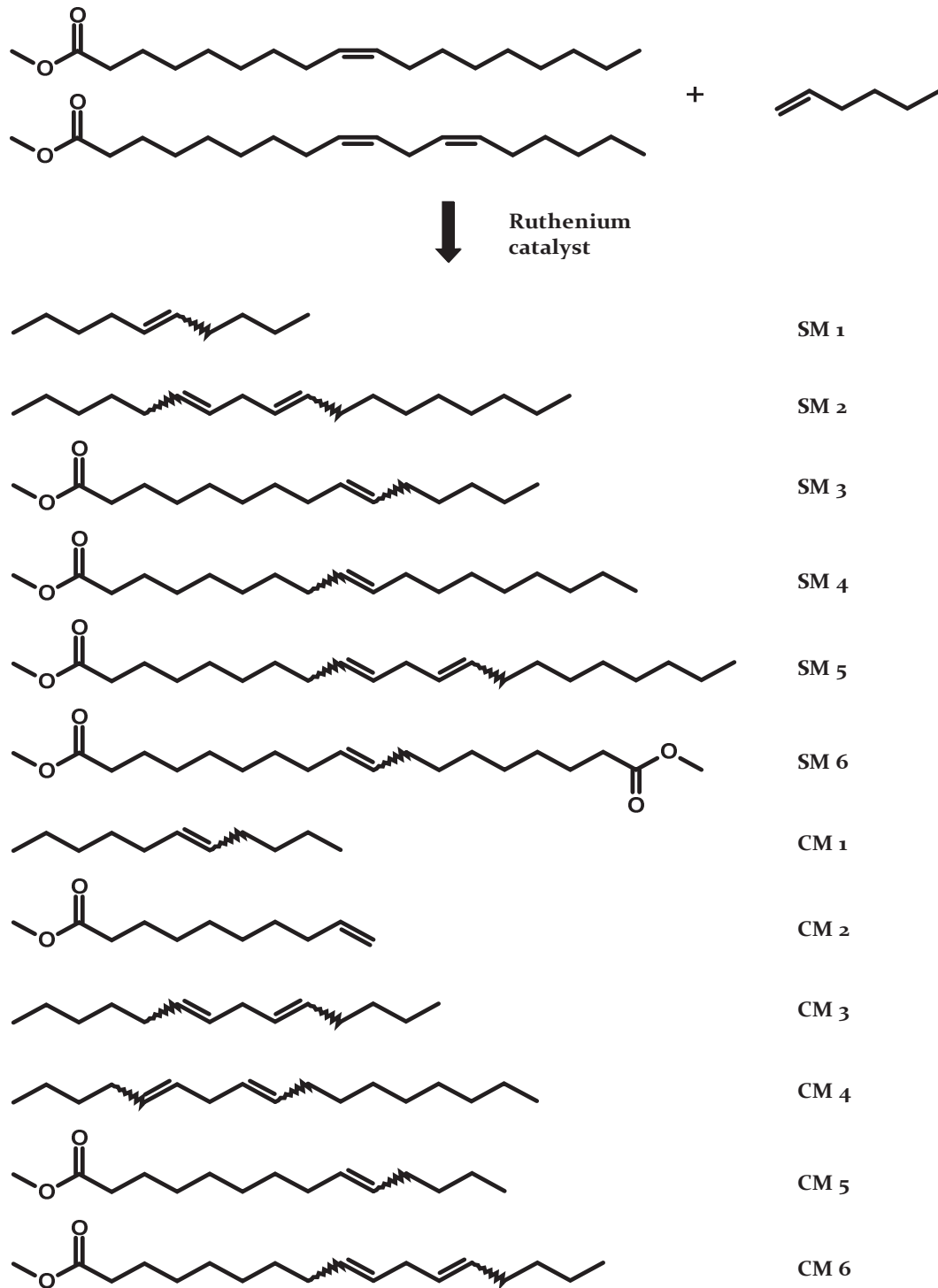


Abb. 4-1: Bei der Kreuzmetathese von Biodiesel mit 1-Hexen entstehendes Produktgemisch (Montenegro und Meier, 2012)

Beispielhaft sind die von der Arbeitsgruppe Meier bestimmten Ausgangsstoffe und Produkte der Reaktion in Abhängigkeit des 1-Hexen-Anteils in Abb. 4-2 dargestellt. Auch hier sind mit SM die Selbstmetathese- und mit CM die Kreuzmetatheseprodukte markiert. Die gebildeten Produkte sind mit ansteigender Siedelage von links nach rechts sortiert. Anhand der Verhältnisse der Produkte

wird deutlich, dass eine Steigerung des 1-Hexen-Anteils zur Bildung niedrig siedender Verbindungen führt.

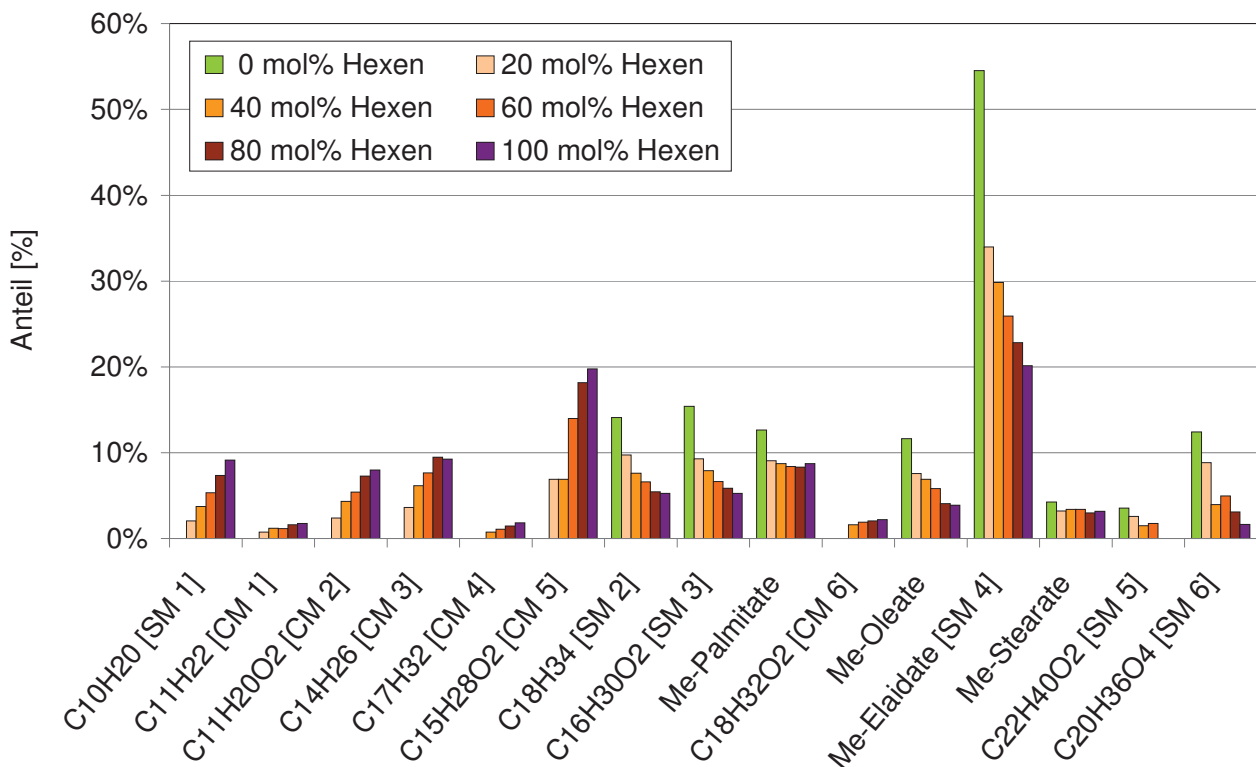


Abb. 4-2: Zusammensetzung nach der Metathesereaktion mit unterschiedlichen Mengen von 1-Hexen (die Daten wurden von der Arbeitsgruppe Meier mittels GC ermittelt) (Munack et al. 2013)

Bezüglich der Ausgangsstoffe bleibt die Menge der gesättigten Moleküle konstant, während Methyloleate teilweise umgesetzt werden. Methylolinoleat wird in den Reaktionen vollständig verbraucht. Neben den Untersuchungen zum Verhältnis der Edukte wird von Montenegro und Meier (2012) auch ein Katalysatorscreening mit dem Ziel der Erreichung von möglichst vollständigen Umsätzen vorgestellt. Die hohen Umsatzraten sind entscheidend, da sie ausschlaggebend für die Möglichkeit einer Siedelinienänderung über die gesamte Kraftstoffmasse sind. So führen beispielsweise geringe Umsatzraten von ca. 40% dazu, dass 60% der Ausgangsmoleküle des Biodiesels und damit auch ihr Siedeverhalten bestehen bleiben (Munack et al. 2013).

Abb. 4-3 zeigt beispielhaft das Siedeverhalten von drei Metatheseprodukten, die für Untersuchungen zur Verwendbarkeit der Metathesereaktion zur Kraftstoffherstellung produziert worden sind. Weitere Informationen zu den Kraftstoffen und den Entwicklungen im Herstellprozess finden sich bei Montenegro und Meier (2012) und Munack et al. (2013).

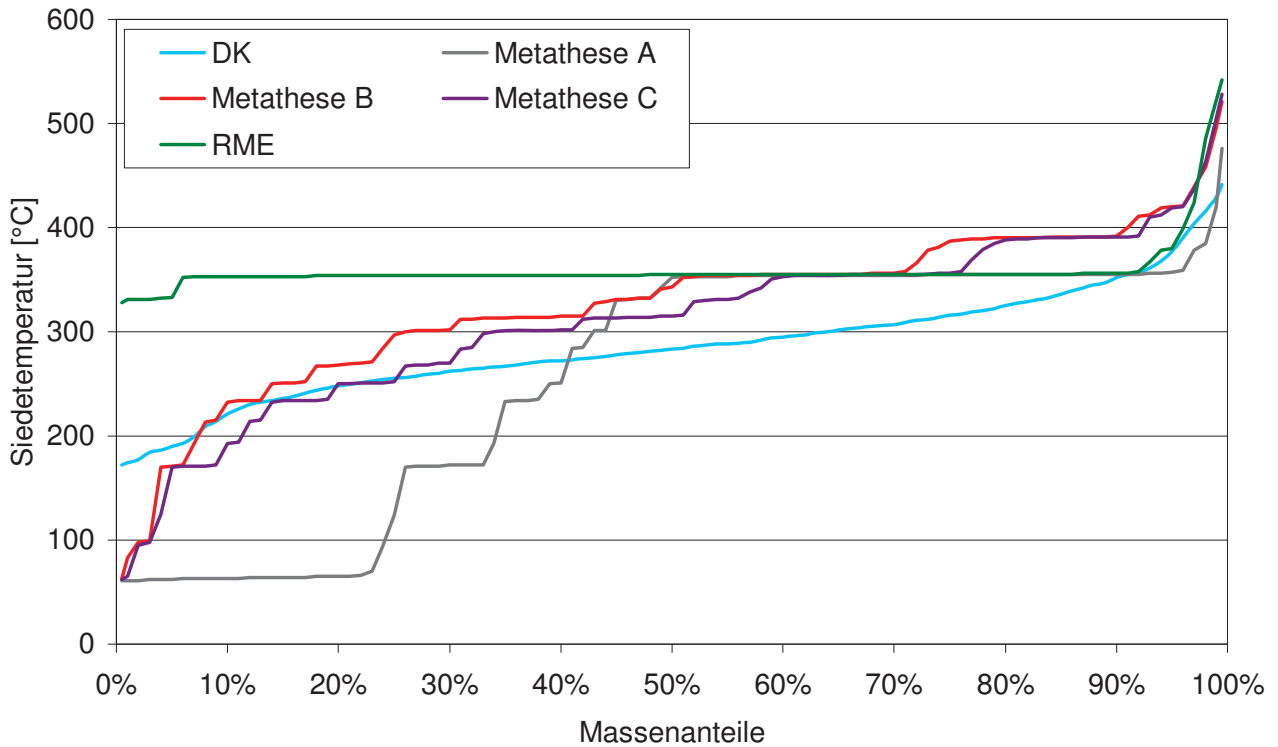


Abb. 4-3: Siedeverläufe der Metathesekraftstoffe A, B und C ohne Aufreinigung (Munack et al., 2013)

Zum Vergleich ist das Siedeverhalten von fossilem Dieselmotorkraftstoff sowie Rapsölmethylester mit aufgeführt. Neben dem Verfahren zur Kraftstoffherstellung ist auch eine Methode zur Aufreinigung der Kraftstoffe entwickelt worden. Dabei wird dem Metathesekraftstoff mit dem enthaltenen Katalysator wässriges Wasserstoffperoxid zugeführt. Nach kräftigem Rühren wird die wässrige Phase entfernt und so ein Rutheniumanteil in Kraftstoff von nur 6 ppm erreicht (Montenegro und Meier, 2012; Munack et al., 2013).



5 Emissionen und Abgasnachbehandlung bei der dieselmotorischen Verbrennung

Im folgenden Abschnitt wird der Ablauf der dieselmotorischen Verbrennung erläutert und die Eigenschaften der einzelnen Abgasbestandteile werden näher betrachtet. Die Abgasbestandteile gliedern sich in zwei Bereiche. Zum einen werden die gesetzlich limitierten Emissionen vorgestellt. Dazu gehören Kohlenstoffmonoxid, Gesamtkohlenwasserstoffe, Stickoxide, die Partikelmasse und mit der Einführung der Euro VI-Abgasnorm die Partikelanzahl und Ammoniak. Zum andern erfolgt eine Betrachtung von nicht limitierten Emissionen. Dabei sind Carbonyle, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sowie die Mutagenität des Abgases zu nennen.

5.1 Ablauf der dieselmotorischen Verbrennung

Bei der vollständigen Verbrennung von reinem Dieselkraftstoff ohne jegliche Verunreinigungen ergeben sich aus den Kohlenwasserstoffen lediglich CO_2 und H_2O . Aufgrund der Gegebenheiten im Verbrennungsmotor und der zusätzlichen Bestandteile des Dieselkraftstoffs kommt es zu einer deutlich größeren Anzahl von Produkten, zu denen auch die in den Kapiteln 5.2 und 5.3 diskutierten limitierten und nicht limitierten Schadstoffe gehören.

Für die dieselmotorische Verbrennung sind die Luftverdichtung, Kraftstoffeinspritzung, Gemischbildung, Selbstzündung und die Verbrennung ausschlaggebende Merkmale (van Basshuysen und Schäfer, 2006). Dabei wirkt sich die Kraftstoffeinspritzung mit Spritzbeginn und Einspritzdruck auf die Strahlausbildung und die Größenverteilung der Kraftstofftröpfchen aus. Somit lässt sich durch das Einspritzsystem und insbesondere durch den Einspritzdruck sowie die Anzahl und den Durchmesser der Düsenlöcher eine innermotorische Emissionsminderung erzielen (Reif, 2012). Bei den direkteinspritzenden Dieselmotoren unterscheidet man zwischen Pumpe-Leitung-Düse-Systemen (PLD) und Common-Rail-Systemen (CR), wobei die CR-Systeme eine Entkopplung der Einspritzung von der Druckerzeugung ermöglichen. Mit der Kraftstoffeinspritzung beginnt in der heißen verdichteten Luft auch die Gemischaufbereitung bis hin zur Selbstzündung. Die Zeit vom Spritzbeginn bis hin zur Zündung wird als Zündverzug bezeichnet. Mit der Selbstzündung erfolgt dann die Phase der schnellen Verbrennung der schon vorgemischten Zylinderladung, die mit einem starken Druckanstieg und großer Wärmefreisetzung verbunden ist. Anschließend folgt die Phase der durch die weitere Gemischaufbereitung kontrollierten Verbrennung, bis die Umsetzungsreaktionen schließlich durch Expansion und die daraus resultierenden schnell sinkenden Temperaturen und Drücke „einfrieren“ (Ban-Weiss et al., 2007).

Die Vorgänge der Vermischung von Luft und Kraftstoffstrahl sind in Abb. 5-1 dargestellt. Hier wird deutlich, dass die Stickoxidentstehung vorwiegend in den heißen Außenbereichen des Kraftstoffstrahls stattfindet. Partikel und teiloxydierte Bestandteile hingegen werden im Inneren des Kraftstoffstrahls bzw. der Kraftstoffwolke gebildet, wo ein lokaler Sauerstoffmangel herrscht.

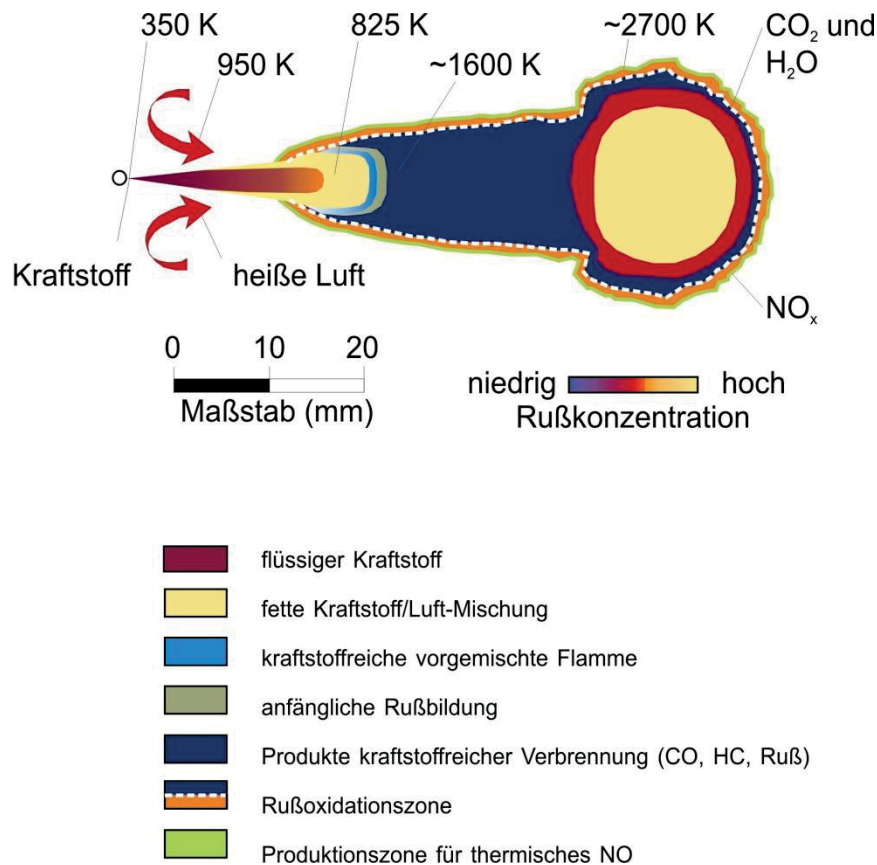


Abb. 5-1: Dieselmotorische Verbrennung eines Kraftstoffstrahls (Stein, 2008; nach Flynn et al., 1999)

Neben den brennstoffseitigen Einflüssen auf die Emissionen bietet auch die zugeführte Luft Möglichkeiten der innermotorischen Emissionsminderung. Hier liegt das Hauptaugenmerk auf der Abgasrückführung (AGR) zur Reduktion von Stickoxidemissionen. Der durch Abgas ersetzte Teil der zugeführten Frischluft führt zu einem erhöhten Anteil von inerten Komponenten in der Zylinderladung und einer Absenkung des Sauerstoffanteils. Dadurch wird die Brenngeschwindigkeit herabgesetzt und die spezifische Wärmekapazität der Ladung erhöht. Damit sinken die lokalen Spitzentemperaturen. Das geringere Temperaturniveau resultiert in geringeren NO_x-Emissionen. Auch eine höhere Aufladung wirkt sich durch die gesteigerte Ladungsmasse und die daraus resultierende höhere AGR-Verträglichkeit positiv auf die Emissionen aus (Reif, 2012).

5.2 Prüfzyklen und limitierte Abgasemissionen

Von Seiten des Gesetzgebers gibt es Vorgaben zur Senkung der Emissionen aus dem Straßenverkehr. Diese betreffen sowohl eine Absenkung bestehender Limits als auch die Aufnahme neuer Abgaskomponenten in die Reglementierung. Ziel der immer strenger werdenden Gesetzgebung ist die Reinhaltung der Luft im lokalen Maßstab und auch die Vermeidung oder Begrenzung von globalen Auswirkungen, wie beispielsweise der Klimaerwärmung durch die Emission von Treibhausgasen. Jede Sparte des Kraftfahrzeugsektors hat eigene Richtlinien. So müssen beispielsweise Nutzfahrzeuge andere Grenzwerte erfüllen als Pkw oder Off-Road-Maschinen. Die Einhaltung der Vorgaben wird in genormten Prüfzyklen kontrolliert, die für den Nutzfahrzeugbereich vorgestellt werden sollen. Dabei beschränken sich die Ausführungen auf die Entwicklung der Prüfzyklen ab dem Jahr 2000. Für Nutzfahrzeuge sind sowohl stationäre als auch transiente Tests vorgeschrieben. Dabei gelten für die Abgasnormen Euro III bis Euro V die europäischen Prüfzyklen. Die Vorgaben beziehen sich jeweils auf die Vollastkurve des zu prüfenden Motors und sind daher in % der Nenndrehzahl und dem Teillastverhältnis angegeben. Die Werte für den europäischen stationären Zyklus (ESC) sind in Abb. 5-2 aufgeführt.

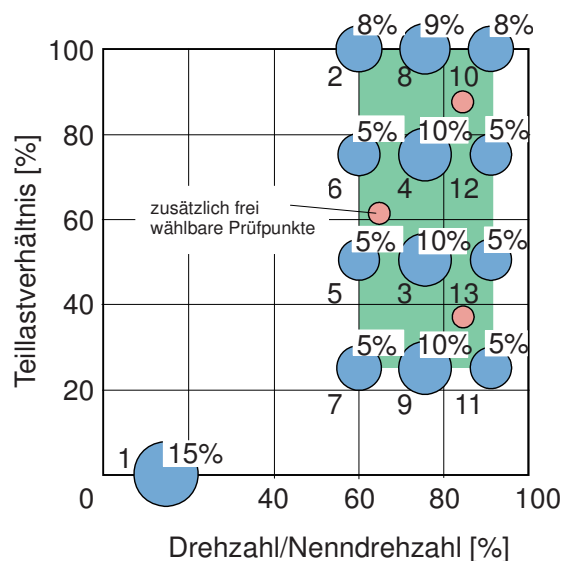


Abb. 5-2: Lastpunkte des ESC-Tests (Munack et al., 2007; nach EG 1999/99, 1999)

Während des Prüflaufs werden 13 verschiedene Lastzustände eingestellt, die jeweils für zwei Minuten gehalten werden, wobei die Bestimmung der Emissionen jeweils in der zweiten Minute erfolgt. Zur Ermittlung des Endergebnisses ist eine Gewichtung der einzelnen Punkte zueinander vorgegeben, die in Summe genau 100% erreicht.

Neben dieser stationären Prüfung ist für die gleichen Abgasnormen auch ein europäischer transienter Zyklus (ETC) vorgesehen, dessen Lastpunkte in Abb. 5-3 dargestellt sind. In diesem Test wer-

den die Lastpunkte für jeweils eine Sekunde gehalten, bevor eine neue Lastvorgabe erfolgt. Die Emissionen werden über den gesamten Prüflauf bestimmt.

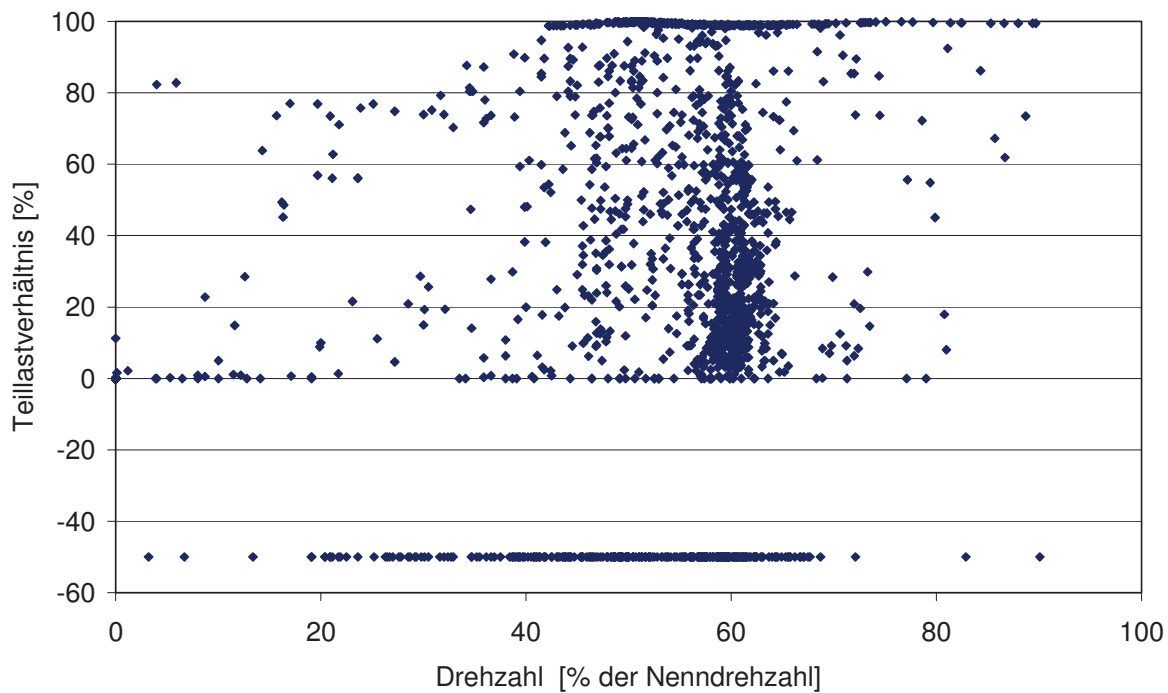


Abb. 5-3: Lastpunkte des ETC-Tests (nach EG 1999/99, 1999)

Mit der Einführung der Euro VI-Norm werden auch neue Prüfzyklen eingeführt. Dabei handelt es sich um den weltweit harmonisierten stationären Zyklus (WHSC) und den weltweit harmonisierten transienten Zyklus (WHTC).

Ähnlich wie beim ESC-Test werden auch im neu eingeführten Stationärzyklus 13 verschiedene Lastpunkte verwendet. Die Lastzustände, die Zeiten des Verweilens in den Betriebspunkten und die Gewichtung haben sich jedoch geändert. Die Vorgaben für den WHSC-Test sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Neben den Lastpunkten für den Betrieb sind auch die Rampen von 20 Sekunden zum Wechsel zwischen den Lastzuständen vorgegeben, die auch in das Endergebnis einfließen. Zusätzlich zu den 13 Lastzuständen, in denen auch der auf die Lastpunkte 1 und 13 aufgeteilte Leerlauf enthalten ist, kommt noch ein mit 0 bezeichneter Lastpunkt, der nur aus Gründen der Berechnung der Endergebnisse mit einer Gewichtung von 24% eingeführt wurde. Der Test zeichnet sich im Vergleich zum ESC-Test durch eine deutlich geringere mittlere Last aus. Dadurch ergeben sich niedrigere Abgastemperaturen, die insbesondere für die Funktion von Abgasnachbehandlungssystemen problematisch sind, da die Temperaturen der Katalysatoren auf einem niedrigeren Niveau liegen. Die Umsetzungsraten an SCR-Katalysator sind bei niedrigen Temperaturen deutlich geringer.

Lastpunkt	Drehzahl [%]	Drehmoment [%]	Gewichtung	Zeit [s]
0	-	-	0,24	-
1	0	0	0,17/2	210
2	55	100	0,02	50
3	55	25	0,10	250
4	55	70	0,03	75
5	35	100	0,02	50
6	25	25	0,08	200
7	45	70	0,03	75
8	45	25	0,06	150
9	55	50	0,05	125
10	75	100	0,02	50
11	35	50	0,08	200
12	35	25	0,10	250
13	0	0	0,17/2	210
Summe			1	1895

Tabelle 5-1 : Vorgaben für den WHSC-Test (nach EG 595/2009, 2009)

Genau wie der ETC-Test setzt sich auch der WHTC-Test aus 1800 Lastpunkten zusammen, die mit einer Ein-Sekunden-Taktung angefahren werden. Die Prüfstände sind in Abb. 5-4 dargestellt.

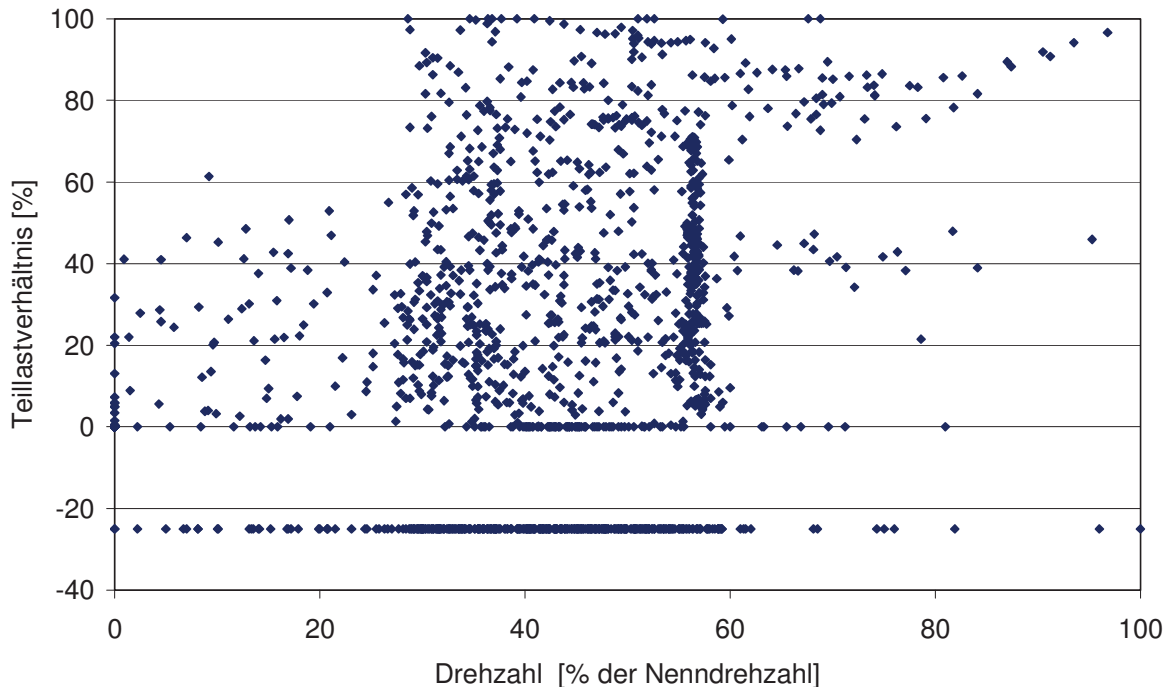


Abb. 5-4: Vorgaben für den WHTC-Test (nach EG 595/2009, 2009)

Beide neu eingeführte Testzyklen führen durch die Verschiebung des Lastkollektivs hin zu niedrigeren Lasten zu sinkenden Verbrennungs- und Abgastemperaturen. Mit den veränderten Lastpunk-



ten ändert sich auch die Abgaszusammensetzung und damit wird eine Anpassung der Motorapplikation und der Abgasnachbehandlung an das neue Lastkollektiv erforderlich. Insbesondere führen die sinkenden Temperaturen des Abgases zu langsamer Aufheizung und damit verzögertem Einsetzen der Nachbehandlungssysteme. Somit steigt der Aufwand zur Temperaturanhebung im Kaltstart beispielweise durch zusätzliche elektrische Beheizung.

Die vom Gesetzgeber vorgegebenen Grenzwerte für die limitierten Abgasbestandteile beziehen sich immer auf einen dieser Prüfzyklen. Zusammenfassend wurden in den Jahren von 2000 bis 2014 vier verschiedene Abgasnormen für Nutzfahrzeuge eingeführt und verwendet. Die Grenzwerte der Normen von Euro III bis Euro VI sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst, Tabelle 5-2 enthält die Werte für die stationären Tests und Tabelle 5-3 die für die transienten Tests. Da Nutzfahrzeugmotoren in der Regel unabhängig vom späteren Aufbau auf dem Motorprüfstand getestet werden, beziehen sich alle Angaben auf die im Zyklus abgegebene Motorleistung.

Norm	Einführung	Test	NO _x	PM	CO	HC	PN
			[g/kWh]				
Euro III	Oktober 2000	ESC	5,0	0,1	2,1	0,66	
Euro IV	Oktober 2005	ESC	3,5	0,02	1,5	0,46	
Euro V	Oktober 2008	ESC	2,0	0,02	1,5	0,46	
Euro VI	Januar 2014	WHSC	0,4	0,01	1,5	0,16	8 · 10 ¹¹

Tabelle 5-2: Entwicklung der Emissionsgrenzwerte für Nutzfahrzeuge im stationären Test

Norm	Einführung	Test	NO _x	PM	CO	HC	PN
			[g/kWh]				
Euro III	Oktober 2000	ETC	5,0	0,16	5,45	0,78	
Euro IV	Oktober 2005	ETC	3,5	0,03	4,0	0,55	
Euro V	Oktober 2008	ETC	2,0	0,03	4,0	0,55	
Euro VI	Januar 2014	WHTC	0,46	0,01	4,0	0,16	6 · 10 ¹¹

Tabelle 5-3: Entwicklung der Emissionsgrenzwerte für Nutzfahrzeuge im transienten Test

Zusätzlich zu den in den Tabellen aufgeführten Grenzwerten ist die mittlere Ammoniakemission sowohl im WHSC- als auch im WHTC-Test auf 10 ppm reglementiert. Für die Normen Euro III bis Euro V handelt es sich bei dem HC-Grenzwert der transienten Tests um ein Limit, das ausschließlich für Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe gilt. Üblicherweise wird jedoch dennoch der Messwert für die gesamten Kohlenwasserstoffe angegeben, da ein Messwert für die gesamten HC-



Emissionen, der den Grenzwert einhält, natürlich auch bei Abzug eines eventuell mitbestimmten Methananteils noch unterhalb der Gesetzesvorgabe liegt. Für die Euro VI-Norm bezieht sich der Grenzwert dann direkt auf die gesamten Kohlenwasserstoffemissionen.

Neben den Grenzwerten und den Prüfzyklen schreiben die Richtlinien auch die zu verwendenden Messverfahren für die einzelnen Abgasbestandteile vor (EG Richtlinie 2005/55; EG Verordnung 595/2009; EG Verordnung 582/2011). Auf diese Messverfahren wird in Kapitel 6 näher eingegangen.

Nun sollen die einzelnen limitierten Abgasbestandteile, ihre Bildung und ihre Auswirkungen auf die Umwelt und die Gesundheit des Menschen näher betrachtet werden. Die Ausführungen beruhen in weiten Teilen auf den in den Arbeiten von Stein, 2008 und Schaak, 2012 genannten Quellen und wurden bezüglich aktueller Erkenntnisse abgeändert und ergänzt. Weiterhin sind für die jeweiligen Abgasbestandteile die veröffentlichten Emissionsdaten des Umweltbundesamtes hinzugefügt und Ammoniak als neuer Bestandteil aufgenommen worden.

5.2.1 Stickoxide (NO_x)

Stickoxide werden bei der Verbrennung überwiegend in sauerstoffreichen Regionen des Brennraums gebildet. Die gebildeten Stickoxide unterteilt man in thermisches NO, promptes NO und Brennstoff-NO. In der Literatur wird zur Bildung des thermischen NO die Zeldovich-Reaktion beschrieben (Warnatz et al., 2001; Fernando et al., 2006). Diese ist für den Großteil der bei der dieselmotorischen Verbrennung gebildeten Stickoxide verantwortlich (Ban-Weiss et al., 2007). Die Bezeichnung als thermisches NO erfolgt aufgrund einer sehr hohen Aktivierungsenergie in Form von hohen Temperaturen, die für die Bildung des Stickstoffmonoxids nach Gleichung (2) nötig ist. Die einzelnen Schritte sind in den Gleichungen (1) bis (4) wiedergegeben (nach Stein, 2008).



Das prompte NO hat bei der dieselmotorischen Verbrennung einen deutlich geringeren Anteil an den gesamten Stickoxiden. Brennstoff-NO tritt durch die Verwendung von nahezu stickstofffreien Kraftstoffen in vernachlässigbar kleinen Mengen auf. Auf die Bildung der Stickoxide insbesondere bei Einsatz von Biokraftstoffen wird in Kapitel 5.5 genauer eingegangen.

Aufgrund der schnellen Umwandlung zu NO_2 in der Atmosphäre spielt NO toxikologisch keine Rolle. Stickstoffdioxid kann jedoch sehr weit in den Atemtrakt vordringen und beim Übergang in die Blutbahn Salpetersäure und salpetrige Säure bilden, die dann zu Zellschädigungen führen. Auch mit der Feuchtigkeit der Luft können Stickoxide Salpetersäure bilden, die dann zur Entstehung von saurem Regen führt (Stein, 2008).

Der Anteil der anthropogen verursachten NO_x -Emissionen beträgt global ca. 60% (Gruden, 2008). In Deutschland emittierte der Straßenverkehr im Jahr 2011 ca. 480 kt und trug damit mit knapp 40% der Gesamtemissionen den größten Teil zu den Stickoxidemissionen bei. Insgesamt ist die Erzeugung von Energie aus fossilen Brennstoffen für über 80% der Emissionen verantwortlich. Die Gesamtemissionen sind von 1990 bis 2011 um 55% zurückgegangen (UBA, 2012). Die Entwicklung der Stickoxidemissionen und der Beitrag des Straßenverkehrs sind in Abb. 5-5 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die Emissionswerte in Deutschland stetig absinken.

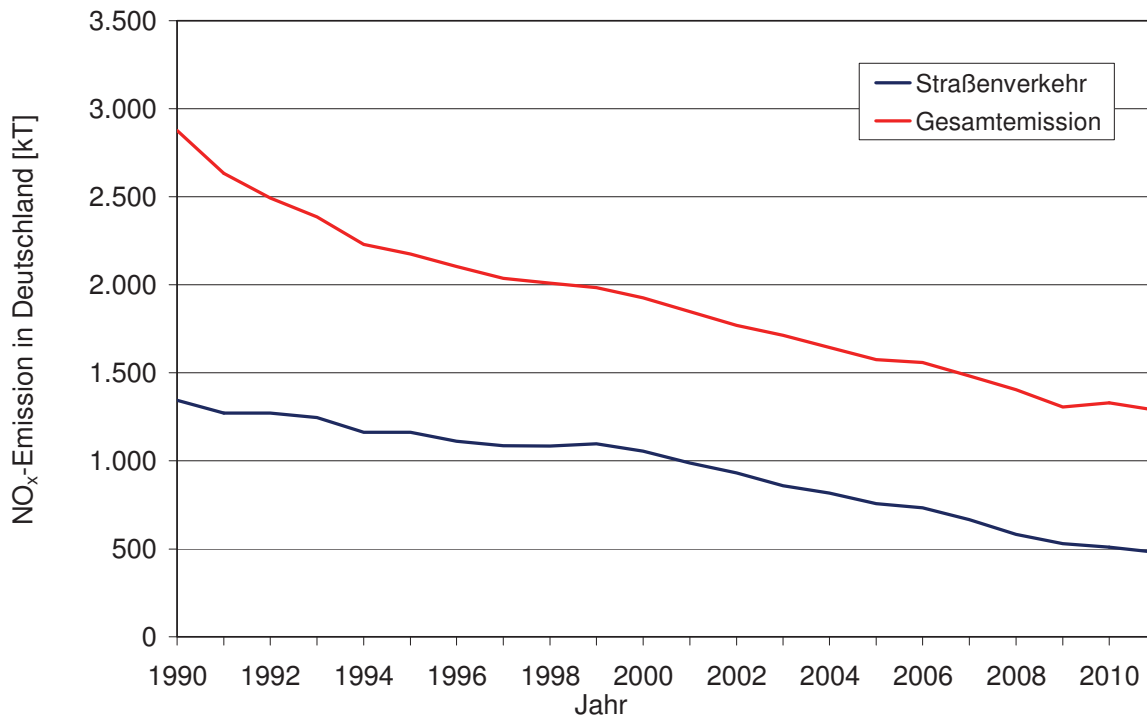


Abb. 5-5: Entwicklung der gesamten und der straßenverkehrsbedingten Stickoxidemissionen in Deutschland zwischen 1990 und 2011 (nach UBA, 2012)

Bis 2030 sollen die Emissionen trotz eines leichten Anstiegs der Fahrleistung weiter zurückgehen und dann bei nur noch 12% des Wertes von 1990 liegen. Als Hauptgrund für den weiteren Rückgang wird die Einführung stickoxidreduzierender Abgasnachbehandlungssysteme bei einem steigenden Anteil der Fahrzeugflotte angeführt (VDA, 2012).

5.2.2 Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid wird bei der dieselmotorischen Verbrennung in Bereichen gebildet, in denen ein Luft- bzw. Sauerstoffmangel herrscht. Zum überwiegenden Teil wird das CO allerdings schon vor Verlassen des Zylinders durch Nachoxidation zu Kohlendioxid umgesetzt (Stein, 2008; van Basshuysen und Schäfer, 2010).

CO ist ein geruchs- und farbloses Gas, das sich am Boden sammelt, da es etwas schwerer ist als die Luft (Stein, 2008). Die toxische Wirkung der Kohlenmonoxidemissionen entsteht durch das starke Bestreben der CO-Moleküle, sich dauerhaft an das Hämoglobin im Blut zu binden und führt dann zu Problemen beim Sauerstofftransport (Schaak, 2012). Daher sollen die Emissionen so gering wie möglich gehalten werden.

Der Straßenverkehr trug im Jahr 2011 mit ca. 990 kt zu 30% der CO-Emissionen in Deutschland bei (UBA, 2012). Von 1990 bis zum Jahr 2008 gingen die Gesamtemissionen wie in Abb. 5-6 dargestellt stetig zurück und bleiben seither auf einem ähnlichen Niveau. Die straßenverkehrsbedingten CO-Emissionen sind jedoch weiterhin rückläufig. Die beiden weiteren Hauptquellen für die CO-Emissionen in Deutschland sind die Feuerungsanlagen in Haushalten und das metallherstellende Gewerbe. Dieser Gewerbebereich war auch maßgeblich für den überdurchschnittlichen Emissionsrückgang im Jahr 2009 verantwortlich (UBA, 2012), der auf die Auswirkungen der Wirtschaftskrise und die damit verbundenen Produktionsrückgänge zurückzuführen ist.

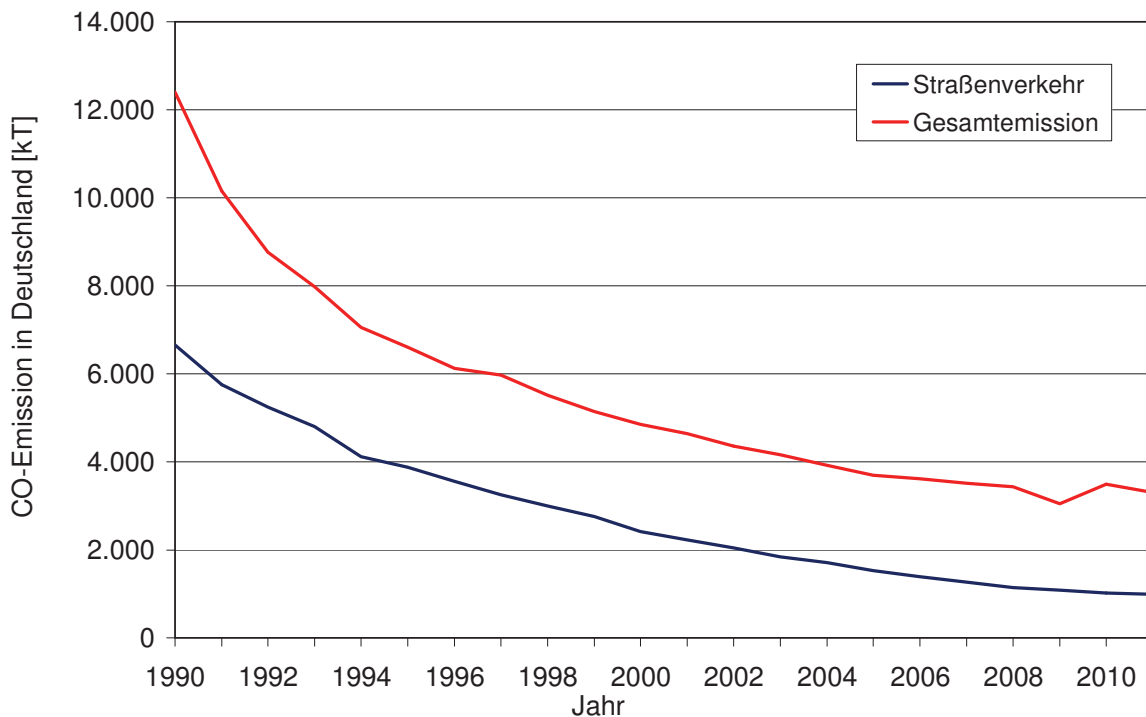


Abb. 5-6: Entwicklung der gesamten und der straßenverkehrsbedingten Kohlenmonoxidemissionen in Deutschland zwischen 1990 und 2011 (nach UBA, 2012)

Nach einem vom Verband der Automobilindustrie und dem Umweltbundesamt in Auftrag gegebenen Rechenmodell wird für den Zeitraum von 1990 bis 2020 im Straßenverkehr eine Abnahme von 90% veranschlagt (VDA, 2010), wobei nach den Daten des Umweltbundesamtes für das Jahr 2011 bereits ein Rückgang von über 85% erreicht wurde.

5.2.3 Kohlenwasserstoffe (HC)

Kohlenwasserstoffe im Dieselausgas entstehen vor allem durch unvollständige Verbrennung. Dies geschieht besonders in Zonen, die nicht von der Verbrennung erfasst werden, in denen Luftmangel herrscht oder in denen es zu Flammenlöschung durch zu niedrige Temperaturen beispielsweise in Wandnähe kommt (Stein, 2008; Hackbarth und Merhof, 1998).

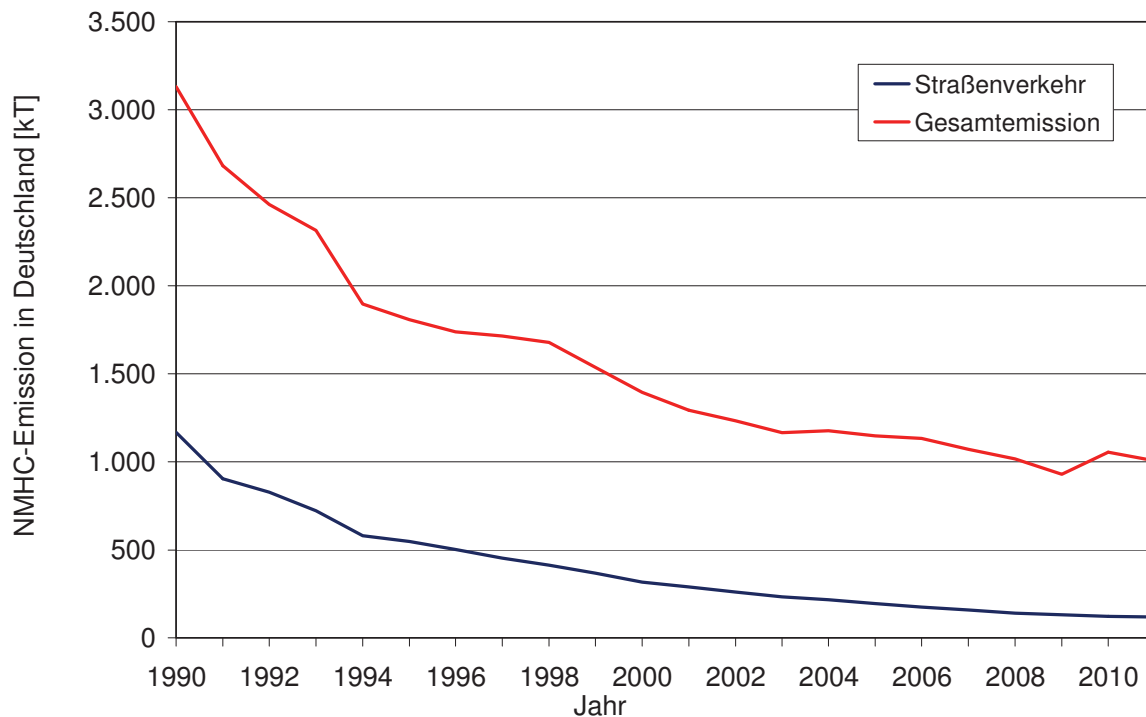


Abb. 5-7: Entwicklung der gesamten und der straßenverkehrsbedingten Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffemissionen in Deutschland zwischen 1990 und 2011 (nach UBA, 2012)

Im Gegensatz zu Kohlenmonoxid führen die Kohlenwasserstoffe teilweise zu erheblichen ökotoxikologischen Wirkungen. Diese bestehen vor allem in dem Beitrag zur Fotooxidantienbildung („Sommersmog“) der in der Klasse der HCs enthaltenen Aldehyde und Ketone. Aufgrund fotochemischer Reaktionen der Kohlenwasserstoffe mit Stickoxiden entsteht unter anderem bodennahes Ozon (Stein, 2008; Mollenhauer, 2002). Ozon wird bei Einatmung vom menschlichen Körper zu ca. 95% aufgenommen und kann neben einer Reizung oder Schädigung der Schleimhäute zu akuten und chronischen Beeinträchtigungen der Lungenfunktion sowie einer Erhöhung des Risikos für



Erkrankungen des Herz-Kreislaufsystems beitragen (Marquardt und Schäfer, 2013). Weiterhin gilt das in der Klasse der Kohlenwasserstoffe enthaltene Methan als eins der sechs wichtigsten Treibhausgase und trägt damit im erheblichen Maße zur globalen Erwärmung bei (EPA, 2008).

Die Emissionsaufzeichnungen des Umweltbundesamtes beziehen sich jedoch auf die Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe und sind in Abb. 5-7 aufgeführt. Hier ist klar zu erkennen, dass die Gesamtemissionen seit 1990 deutlich zurückgegangen sind und im Jahr 2011 bei nur ca. 60% des Wertes von 1990 lagen. Der Rückgang beim Straßenverkehr war mit 90% noch deutlicher. Seit 2008 sind die Veränderungen nur noch minimal und liegen 2011 bei knapp 120 kt. Den Hauptanteil trägt die Verwendung von Lösemitteln und lösemittelhaltigen Produkten bei. Damit lässt sich auch der starke Rückgang in den Jahren 2008 und 2009 mit geringeren Wirtschaftsleistungen in Folge der Wirtschaftskrise erklären.

5.2.4 Partikelmasse (PM) und Partikelanzahl

Eine allgemeingültige Definition für Dieselpartikel und deren exakte Zusammensetzung existiert nicht. Entsprechend der Definition der Umweltbehörde der USA (US Environmental Protection Agency, EPA) werden unter Partikeln alle Stoffe verstanden, die bei Temperaturen unter 51,7 °C im verdünnten Abgas in fester oder flüssiger Form vorliegen und auf einem Filter abgeschieden werden können (Code of Federal Regulations) (Stein, 2008). Die Temperatur von 51,7 °C entspricht der amerikanischen Vorgabe von 125 °F. Durch die begrenzte Temperatur werden höher siedende Bestandteile des Abgases in kondensierter oder adsorbierter Form auf dem Filter abgeschieden. Im Jahr 1987 erklärte die World Health Organization (WHO) Dieselpartikel als wahrscheinlich krebserzeugend für den Menschen (von Basshuysen und Schäfer, 2010) und im Juni 2012 wurde die Einstufung auf krebserzeugend verschärft (WHO, 2012).

Ein Hauptbestandteil der so gesammelten Partikelmasse aus dem Dieselabgas ist unverbrannter Kohlenstoff. Dieser Ruß entsteht in Bereichen des Brennraums mit hoher Temperatur, geringem Sauerstoffanteil und Kraftstoffüberschuss. Für die Rußbildung und die anschließende Entstehung von Partikeln sind sechs Schritte bekannt. Der Prozess beginnt mit der Pyrolyse und setzt sich über Nukleation, Oberflächenwachstum, Koaleszens, Agglomeration und Oxidation fort (Tree und Svenson, 2007). Anschließend nehmen auch das Abgasnachbehandlungssystem und die Verdünnung durch die Umgebungsluft und daraus resultierende Abkühlung Einfluss auf die Partikel. Die Darstellung der einzelnen Schritte findet sich in Abb. 5-8.

Anhand der Ausführungen von Tree und Svenson, 2007 und Schaak, 2012 sollen nun die einzelnen Schritte näher erläutert werden. Der Prozess der Partikelbildung beginnt mit der immer endothermen Pyrolyse. Dabei handelt es sich um die Aufspaltung oder Änderung der Bindungsstruktur von organischen Molekülen ohne oxidative Anteile, auch wenn gegebenenfalls Sauerstoff vorhanden

sein kann. Die Reaktionen sind in großem Maße temperaturabhängig. Auf diesem Wege entstehen in Kombination mit der Oxidation durch OH-Radikale Rußvorläufersubstanzen wie PAK, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Acetylen.

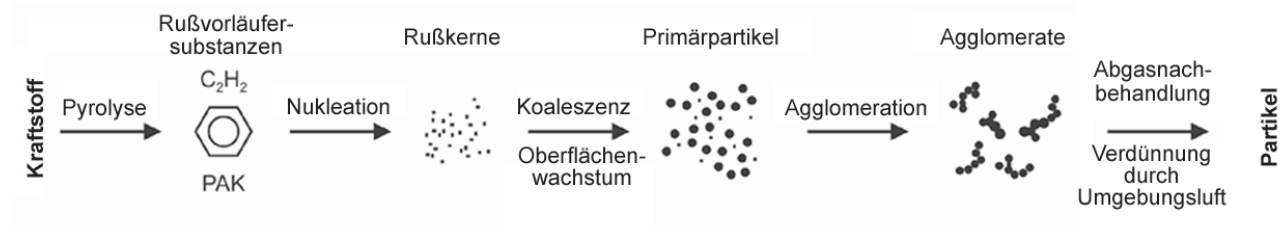


Abb. 5-8: Partikelbildung vom Kraftstoff bis zum verdünnten Abgas (nach Tree und Svensen, 2007; nach Schaak 2012)

Als nächstes folgt die Nukleation mit der Bildung von Partikeln in der Größenordnung von 1,5 nm bis 2 nm aus gasförmigen Edukten. Hier gehen die Kraftstoffmoleküle also durch Reaktion von kleineren Radikalen mit größeren Radikalen oder Molekülen zu organischen Feststoffen über. Die Partikel dieser Größenordnung tragen zwar kaum zur gesamten Partikelmasse bei, bieten jedoch viele Ansatzpunkte für das folgende Oberflächenwachstum. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Rußbildung ist die Entstehung des ersten aromatischen Rings. Somit hat der Aromatengehalt im Kraftstoff einen deutlichen Einfluss auf die Rußbildung, da hier gegebenenfalls der Schritt der Ringbildung entfällt. Dieser Umstand ist in Abb. 5-9 nochmals graphisch dargestellt.

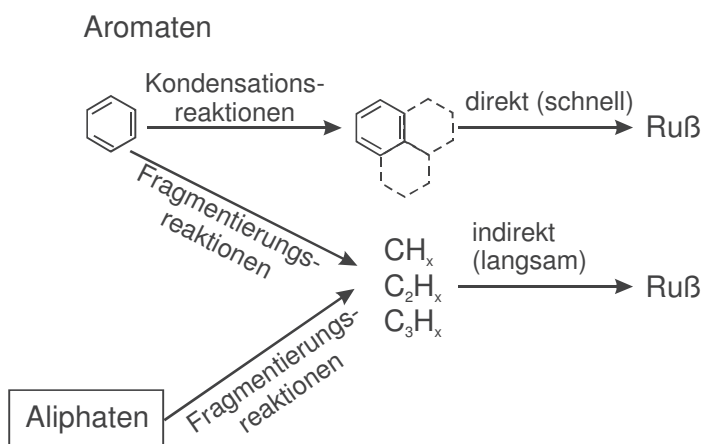


Abb. 5-9: Schematische Darstellung der Rußbildung (nach Amman und Siegla, 1982)

Nun schließt sich das Oberflächenwachstum an, wobei es keine genaue Abgrenzung zur vorangegangenen Nukleation gibt und die beiden Prozesse in Konkurrenz zueinander stehen. Das Partikelwachstum erfolgt vorwiegend durch die Anlagerung von Kohlenwasserstoffen aus der



Gasphase und wird durch Acetylen dominiert. Während dieser Zeit wird der Großteil der Partikelmasse aufgebaut, wobei sich die Partikelanzahl nicht mehr verändert. Trotz der Bewegung der Partikel in kältere Regionen mit geringeren Kohlenwasserstoffkonzentrationen setzt sich die Massezunahme fort.

Danach folgt eine Abnahme der Partikelanzahl durch die Prozesse der Koaleszens und Agglomeration, bei denen sich Partikel miteinander verbinden. Bei der Koaleszens kommt es durch die Kollision von zwei sphärischen Partikeln zur Entstehung eines neuen größeren ebenfalls sphärischen Teilchens. Die Agglomeration hingegen beschreibt das Verbinden von mehreren Primärpartikeln zu großen Agglomeraten, die dann keine sphärische Struktur mehr aufweisen.

Während der gesamten Zeit der Partikelbildung kann es durch oxidative Prozesse zu einer Umwandlung der Partikelmasse zu CO , CO_2 und H_2O kommen, wobei einmal gebildetes CO selbst in kraftstoffreichen Regionen nicht wieder an der Partikelbildung teilnimmt. In diesen Regionen mit hoher Kohlenwasserstoffkonzentration überwiegt die Oxidation mit OH-Radikalen, wohingegen bei mageren Gemischen und hohen Luftanteilen in erhöhtem Maße Oxidation mit reinem Sauerstoff auftritt. Auch im Abgasnachbehandlungssystem kommt es zu weiteren Reaktionen der Partikel, auf die jedoch in Kapitel 5.4 näher eingegangen wird. Im letzten Schritt gelangen die Partikel dann in die Umgebungsluft, wo es aufgrund der sinkenden Temperaturen nochmals zu Kondensationsvorgängen von zuvor gasförmigen Abgasbestandteilen an der Partikeloberfläche kommen kann.

Aufgrund der eingangs erwähnten krebserzeugenden Wirkung von Dieselpartikeln ist nicht nur die Partikelmasse, sondern auch die Größe der erzeugten Partikel ausschlaggebend, da die Eindringtiefe in den menschlichen Organismus maßgeblich von der Teilchengröße abhängt (MAK- und BAT-Wert-Liste, 2000; Rissler et al., 2012). Diesem Umstand wurde mit dem Grenzwert für die Partikelanzahl (EG Verordnung 595/2009) Rechnung getragen. Durch das tiefe Eindringen in die Alveolen können auf der Partikeloberfläche kondensierte Verbindungen wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe zu Schäden führen. Neben der Größe hat aus diesem Grund auch die Zusammensetzung des Partikulats einen deutlichen Einfluss auf die Auswirkungen auf den Menschen. Die als Partikelmasse limitierte Fraktion des Abgases setzt sich bei der dieselmotorischen Verbrennung überwiegend aus elementarem Kohlenstoff und organischen Verbindungen, die aus unverbranntem Kraftstoff und Motoröl resultieren, zusammen. Hinzu kommen noch geringe Mengen von Metalloxiden und Sulfaten, wobei der Anteil der Sulfate mit dem Rückgang des Schwefelgehalts im Kraftstoff ebenfalls zurück geht (van Basshuysen und Schäfer, 2010). Da der Schwefelgrenzwert sowohl für DK als auch für Biodiesel mit 10 ppm sehr gering ist, ist der Anteil der Sulfate vernachlässigbar klein (DIN EN 590; DIN EN 14214). Bei Schiffsdieselmotoren sind aber im Schweröl nach den Vorgaben der Europäischen Union (EU) in internationalen Gewässern Schwefelanteile im Kraftstoff bis zu 3,5% zulässig. Dieser Wert wird erst im Jahr 2020 auf 0,5% verrin-

gert und liegt auch dann noch deutlich über den Vorgaben des im Automobilbereich verwendeten DK. Auch in den Hoheitsgebieten der EU ist bis Ende 2014 1% Schwefel im Schiffskraftstoff zulässig. Danach wird der Grenzwert auf 0,1% gesenkt (EG Richtlinie 2012/33).

Neben den Motoren, dem Prüfzyklus und dem Abgasnachbehandlungssystem können auch die eingesetzten Kraftstoffe einen deutlichen Einfluss auf die Zusammensetzung der Partikelfraktion ausüben. Die Partikel aus der Verbrennung von Biodiesel bestehen zu deutlich erhöhten Anteilen aus organisch löslichen Verbindungen (Ruschel, 2010; Westphal et al., 2012) und auch die Zusammensetzung der organisch löslichen Fraktion (SOF) verschiebt sich im Bezug auf die Anteile von Kraftstoff und Motoröl. So zeigt die SOF bei Einsatz von Biodiesel einen mit ca. 75% deutlich größeren Kraftstoffanteil als beim Dieselmotorkraftstoff mit nur 50% (Ruschel, 2010).

Vom Umweltbundesamt werden jährlich Daten zu den Partikelemissionen in Deutschland veröffentlicht. Dabei beziehen sich die Angaben allerdings nur auf zwei unterschiedliche Größenbereiche von Partikeln. In der Abb. 5-10 finden sich Angaben für PM 2,5 und PM 10.

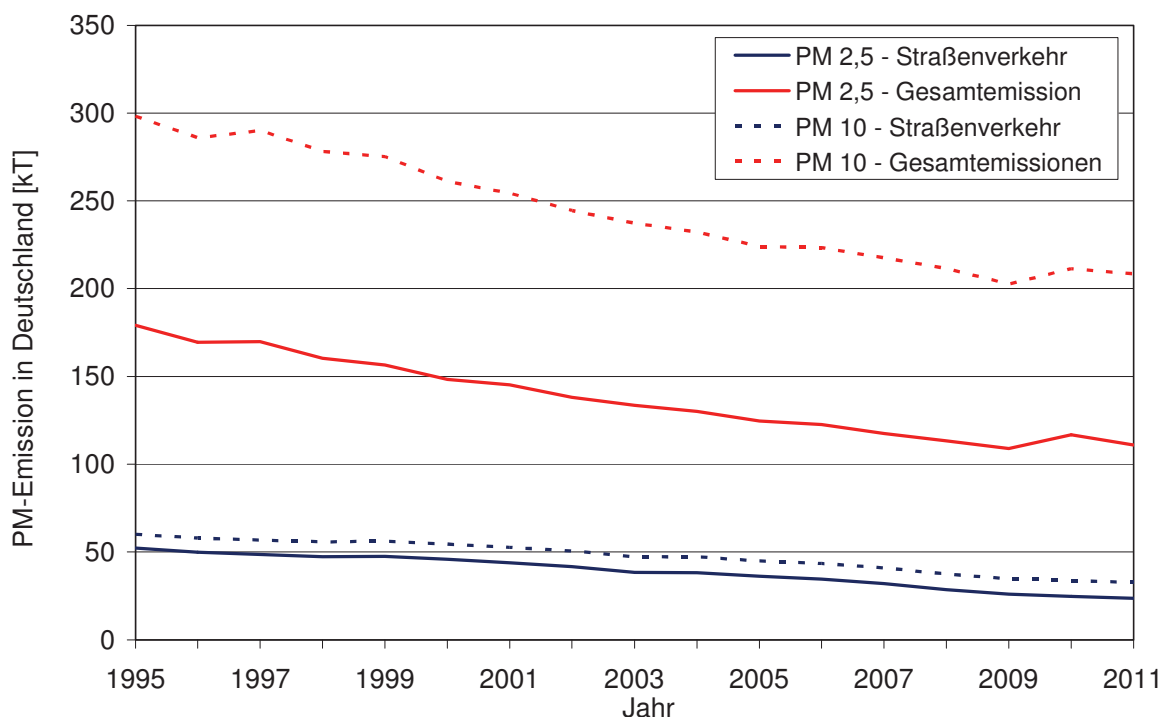


Abb. 5-10: Entwicklung der gesamten und der straßenverkehrsbedingten Partikelemissionen (PM 2,5 und PM 10) in Deutschland zwischen 1990 und 2011 (nach UBA, 2012)

Die Angabe PM 10 steht für den aerodynamischen Durchmesser der Partikel. Dieser Durchmesser beschreibt Partikel, die das gleiche Sinkverhalten in der Luft aufweisen wie entsprechende kugelförmige Teilchen mit einer Dichte von 1 g/cm^3 und einem Durchmesser von weniger als $10 \mu\text{m}$ (UBA, 2009). Die Angaben für PM 2,5 beziehen sich entsprechend auf Teilchen mit aerodynami-



schem Durchmesser kleiner $2,5 \mu\text{m}$. Eine noch kleinere Größenklasse beschreibt beispielsweise die Ultrafeinpartikel mit $\text{PM}_{0,1}$. Anhand der Daten wird deutlich, dass der Straßenverkehr in Deutschland insbesondere an den Partikelemissionen kleiner $2,5 \mu\text{m}$ einen großen Anteil hat. Außerdem ist anzumerken, dass die Angaben in kg Partikelmasse aufgetragen sind und somit die Anzahl der feinen Partikel deutlich höher ist als die der Partikel zwischen $2,5$ und $10 \mu\text{m}$. Die Fraktion des Feinstaubes, die aufgrund der geringen Teilchendurchmesser weit in den Atemtrakt des Menschen vordringen kann, stammt zu ca. 25% aus dem Straßenverkehr. Jedoch sind die Gesamtemission der $\text{PM}_{2,5}$ -Fraktion seit 1995 um ca. 40% und die entsprechenden Emissionen des Straßenverkehrs sogar um fast 60% zurückgegangen.

5.2.5 Ammoniak (NH_3)

Ammoniak ist ein farbloses, stechend riechendes und sehr gut wasserlösliches Gas. In der Atmosphäre spielt NH_3 als Base eine wichtige Rolle, da es in der Lage ist, Säuren wie H_2SO_4 und HNO_3 zu neutralisieren. Dabei werden über Ammoniumsalze sekundäre Aerosolpartikel gebildet, die zum Beispiel Einfluss auf die Wolkenbildung und die menschliche Gesundheit nehmen (Baek et al., 2004). Auch als Gas ist NH_3 schädlich für den Menschen. Aufgrund seiner ätzenden Eigenschaften kann es schon bei Konzentrationen von 20 bis 30 ppm Reizungen an Augen und Schleimhäuten erzeugen (GESTIS Stoffdatenbank, 2013). Der Arbeitsplatzgrenzwert für Ammoniak liegt bei 20 ppm (BMAS, 2006). Dieser Grenzwert liegt nur um den Faktor 2 höher als der für die mittlere Ammoniakemission von Nutzfahrzeugen vorgegebene Grenzwert von 10 ppm. Damit liegen die möglichen Ammoniakemissionen von Fahrzeugen in der Größenordnung der niedrigsten Reizschwelle. Die hohe Wasserlöslichkeit erleichtert das Eindringen in den menschlichen Körper erheblich. Aufgrund der geringen Verweildauer in der Atmosphäre wirkt Ammoniak vorwiegend in der Nähe des Emittenten.

Im Boden kann Ammoniak als Quelle für reaktiven Stickstoff zu Eutrophierung und zu Versauerung führen. Durch den Überschuss von Stickstoff im Boden ergibt sich ein gesteigertes Pflanzenwachstum. Damit geht der Anteil anderer für das Wachstum erforderlicher Elemente wie Calcium, Magnesium und Kalium zurück. Diese wirken im Boden basisch, so dass ihre Verringerung in einer Versauerung der Böden resultiert (UBA, 2013/2). Weiterhin kann das Überangebot an Stickstoff in Gewässern zu vermehrtem Algenwachstum führen. Beim biologischen Abbau der Pflanzen sinkt der Sauerstoffgehalt im Wasser deutlich ab, so dass als Folge davon im schlimmsten Fall Bereiche von sauerstofffreiem Wasser ohne jegliches Leben entstehen (UBA, 2011).

Die Hauptemissionsquelle für NH_3 ist die Landwirtschaft mit ca. 94%. Der Verkehr trägt in Deutschland lediglich ungefähr 2,7% zur gesamten Ammoniakemission bei (UBA, 2012). In Abb.

5-11 ist die Entwicklung der verkehrsbedingten und der gesamten Ammoniakemissionen in Deutschland zwischen 1990 und 2011 dargestellt.

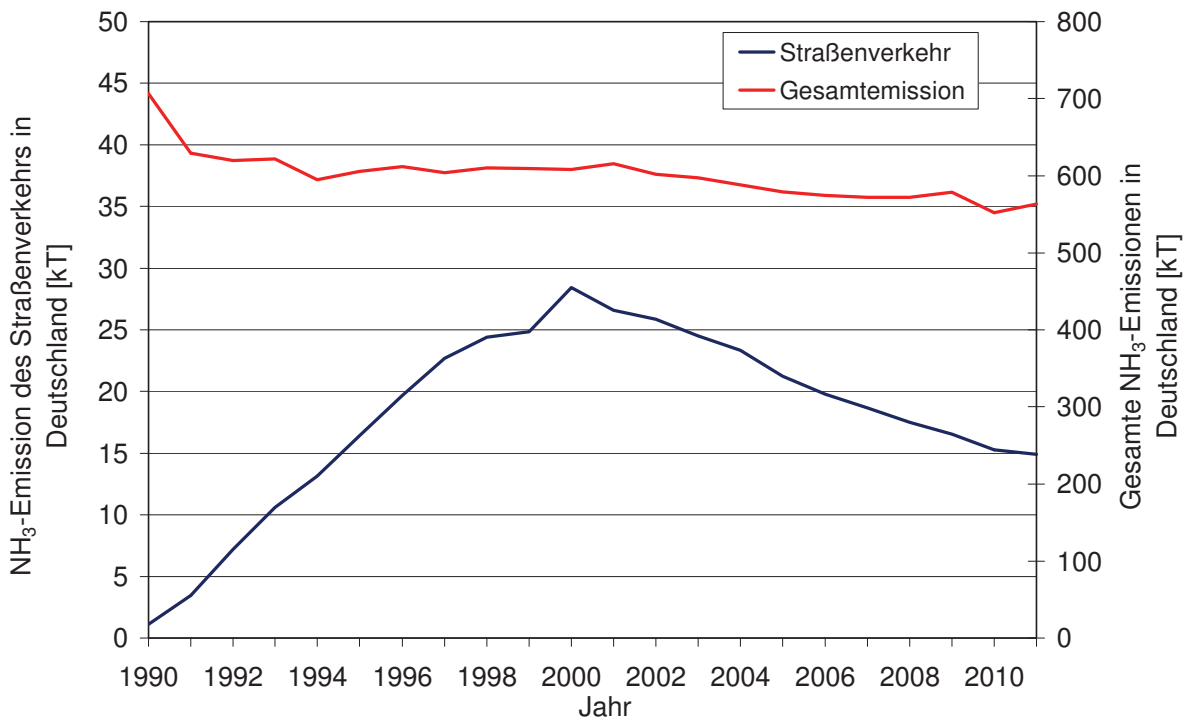


Abb. 5-11: Entwicklung der gesamten und der straßenverkehrsbedingten Ammoniakemissionen in Deutschland zwischen 1990 und 2011 (nach UBA, 2012)

Der Anstieg von 1990 bis 2000 lässt sich durch den Einsatz von Drei-Wege-Katalysatoren erklären, da in einer unerwünschten Nebenreaktion vorhandene Stickoxide nicht mit CO zu N₂ sondern mit Wasserstoff zu Ammoniak umgewandelt werden können. Bis zum Jahr 2011 sind die Emissionen durch Weiterentwicklungen in der Katalysator- und Regelungstechnik wieder zurück gegangen. Diese beziehen sich insbesondere auf das Verhalten bei kaltem Katalysator, das beispielsweise durch veränderte Katalysatormaterialien oder Maßnahmen zum schnellen Aufheizen verbessert werden kann. Durch die Einführung von Kaltstarttests wurden entsprechende Verbesserungen erforderlich. Der Wert von 2011 liegt mit ca. 15 kt in der Größenordnung der Emissionen von 1994 und 1995.

Nach dem Genfer Luftreinhalteabkommen sollen die Ammoniakemissionen in Deutschland bis 2020 um 5% des Werts von 2005 gesenkt werden (UN/ECE, 2012), wobei dieses Ziel im Jahr 2010 bereits annähernd eingehalten werden konnte. Der Wert von 2011 betrug jedoch wieder knapp über 97% des Bezugswerts von 2005.

Nach Abb. 5-11 hat die Einführung der SCR-Katalysatoren mit der Euro IV-Norm im Jahr 2005 bzw. mit der Euro V-Norm (2008) nicht zu einer Erhöhung der NH₃-Emissionen des Straßenver-



kehrts geführt. Durch den serienmäßigen Einsatz und einen daraus resultierenden Anstieg der Anzahl dieser Systeme ist eine Zunahme der verkehrsbedingten Emissionen jedoch nicht auszuschließen.

5.3 Nicht limitierte Abgasemissionen

5.3.1 Carbonyle

Hohe Konzentrationen von Dieselmotoremissionen verursachen akute Reizungen der Schleimhaut, der oberen Atemwege und der Augen. Es handelt sich hier vor allem um eine Wirkung von gasförmigen Komponenten des Abgases (Scheepers und Bos, 1992), zu denen neben Stickoxiden vor allem auch die Aldehyde gehören. Carbonyle entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von Kraftstoffen im Motor, die beispielsweise durch abfallende Temperaturen bei der Expansion begründet ist. Sowohl bei Pkw- als auch bei Nfz-Motoren werden die höchsten Konzentrationen für Formaldehyd, Acetaldehyd und Acrolein gefunden (Nold und Bochmann, 1999; Munack et al., 2010; Krahl et al., 2012). Daher sollen hier auch vorwiegend die gesundheitlichen Auswirkungen dieser drei Bestandteile der Gruppe der Carbonyle betrachtet werden.

Formaldehyd ist ein stechend riechendes, farbloses Gas, das vorwiegend über den Atemtrakt aufgenommen wird. Es führt zu Reizungen von Augen und Atemtrakt, wobei die Reizschwelle zwischen 0,5 und 1 ppm liegt. Bei höheren Konzentrationen kann es zu Atembeschwerden, starkem Husten, Kopfschmerzen und Verätzungen des Auges führen (GESTIS-Stoffdatenbank, 2013). Formaldehyd steht im Verdacht, Nasen- und Rachentumoren zu erzeugen und wurde daher mit Inkrafttreten der Verordnung EG 1272/2008, 2008 als vermutlich krebserzeugend eingestuft. Auch Acetaldehyd ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das ebenfalls vorwiegend über die Atemwege aufgenommen wird. Es erzeugt ähnliche Wirkungen wie Formaldehyd, wobei insbesondere die Reizwirkung erst bei um den Faktor 25 erhöhten Dosen beginnt (GESTIS-Stoffdatenbank, 2013). Entgegen der anderen beiden Aldehyde ist Acrolein eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit und somit erfolgt die Aufnahme nicht nur über die Atemwege sondern auch über die Haut. Es kann zu starken Reizungen bis hin zu Verätzungen von Schleimhäuten und Haut führen (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 2004), was auch von der Risikoabschätzung der EU bestätigt wird (Bericht zu EG Richtlinie 98/8, 2009). Dieser Bericht enthält ebenfalls Daten über starke Hautschädigungen mit Bildung von Ödemen und Blasen, beginnend bei Exposition der Haut mit 0,1%iger Lösung.

5.3.2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Man spricht von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wenn eine organische Verbindung aus zwei oder mehr aromatischen Ringen besteht. Nach der aktuellen Norm dürfen PAK mit

bis zu 8% im Dieselkraftstoff vorhanden sein (DIN EN 590, 2010). Sie werden aber auch bei der unvollständigen dieselmotorischen Verbrennung gebildet und stellen einen möglichen ersten Schritt in der Bildung von Rußpartikeln dar (vgl. Kapitel 5.2.4). Ein Teil der PAK kann an diesem Punkt der Entstehung in die Gasphase wechseln und später an die Rußpartikeloberflächen adsorbieren. Mögliche Bildungswege für die PAK beschreibt Schaak (2012) unter Berufung auf McEnally et al. (2006). Dabei stellt die Bildung des ersten Rings den entscheidenden und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Mögliche Wege zur Bildung dieses ersten Rings auf Basis von aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind in Abb. 5-12 aufgeführt.

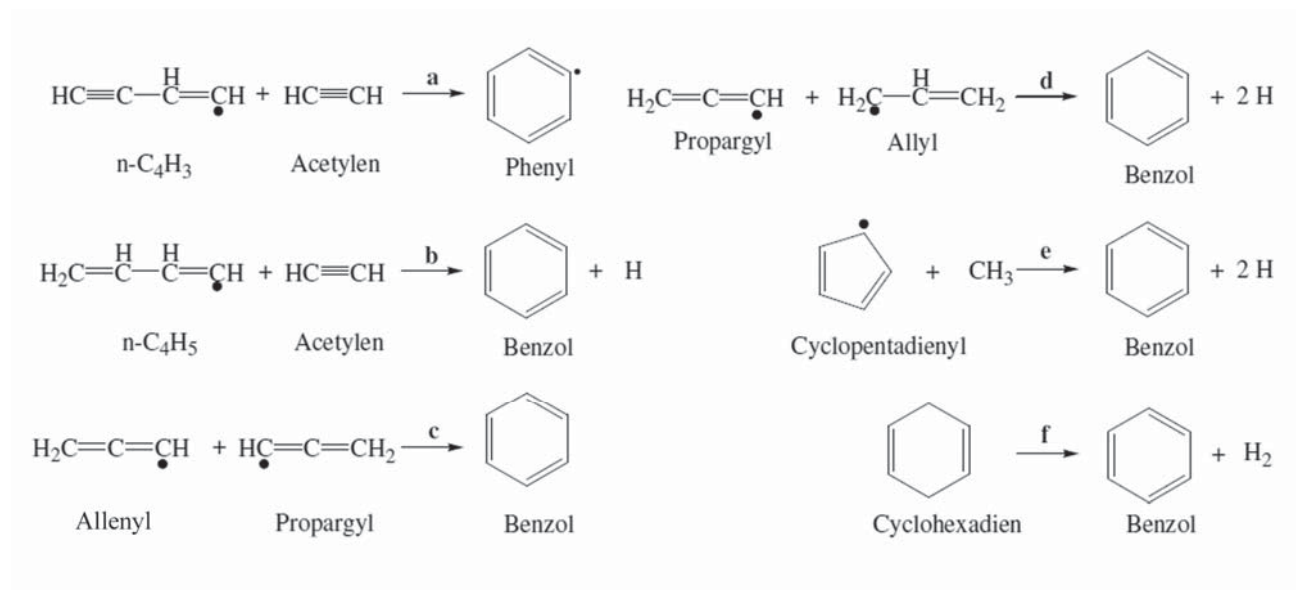


Abb. 5-12: Wichtige Reaktionswege zur Bildung eines aromatischen Ringsystems aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Schaak, 2012; nach McEnally et al., 2006)

Dabei zeigen die ersten beiden Wege eine radikalische Ringbildung unter Beteiligung von C₄-Radikalen und Acetylen. Dann folgen zwei Bildungswege aus zwei Propylradikalen, die mit c und d bezeichnet sind. Danach folgt eine mehrstufige Bildung auf Basis eines resonanzstabilisierten Cyclopentadienradikals und die Umwandlung von Cyclohexadien zu Benzol durch eine Eliminierung (Schaak, 2012). Neben den hier dargestellten Reaktionen beschreibt Schaak noch einen weiteren Weg zur Benzolbildung auf Basis der Arbeiten von Hopf und Musso (1969) und Krüger (2000). Die Bildung ausgehend von Acetylen über Carbene als Zwischenprodukte ist in Abb. 5-13 abgebildet.

PAK sind die häufigsten und bekanntesten der in der Umgebungsluft anzutreffenden genotoxischen bzw. karzinogenen chemischen Verbindungen (Savela et al., 2003). Durch die geringe Flüchtigkeit sind die PAK in der Regel staub- oder wie im Abgas rußgetragen. Somit hängt ihre Verbreitung überwiegend vom Transport dieser Partikel in der Luft ab.

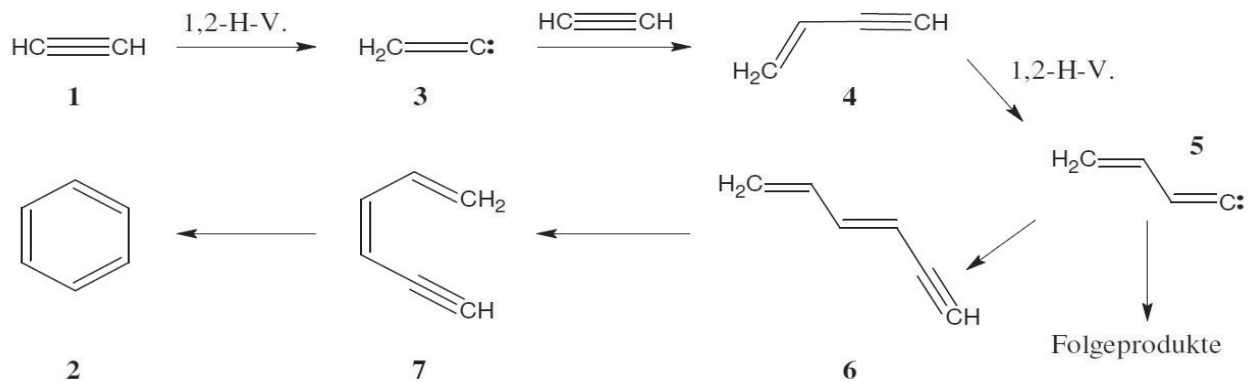


Abb. 5-13: Mechanismus der Benzolbildung aus Acetylen (Schaak, 2012; nach Krüger 2000)

Die Aufnahme der PAK erfolgt daher über eine Einatmung der Partikel. So können die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in die Bronchiolen und weiter ins Blut gelangen (GESTIS-Stoffdatenbank, 2013). Dort können sie dann ihre schädigende Wirkung zum Beispiel in Form von Lungenkrebs zeigen (Stein, 2008).

5.3.3 Mutagenität

Die bereits im Abschnitt der Partikelbildung angesprochene hohe mutagene Potenz von Dieselpartikelextrakten wurde erstmals von Huisinigh et al. 1978 beschrieben und rasch von vielen anderen Arbeitsgruppen bestätigt (Clark und Vigil, 1980; Claxton und Barnes, 1981; Lewtas, 1983). Weitere Untersuchungen zeigten, dass auch die Partikel selbst (Brooks et al., 1980; Siak et al., 1981; Belisario et al., 1984) und die Kondensate der Gasphase von DME im Ames-Test mutagen sind (Stump et al., 1982; Rannug et al., 1983; Matsushita et al., 1986).

Der sogenannte Ames-Test (Ames et al., 1973 und 1975) deckt die mutagenen Eigenschaften eines weiten Spektrums von chemischen Substanzen und Gemischen durch die Rückmutation einer Serie von verschiedenen Teststämmen auf. Dabei kommen Bakterienteststämme *Salmonella Typhimurium* zum Einsatz, die von Maron und Ames zur Verfügung gestellt worden sind. Der Test ist das weltweit am häufigsten eingesetzte in-vitro-Testverfahren, um die Mutagenität komplexer Gemische, wie z.B. von Verbrennungsprodukten, zu untersuchen und seit 1997 von der OECD als Guideline 471 „Bacterial Reverse Mutation Test“ anerkannt. Die Dosis-Wirkungskurven des Ames-Tests weisen typischerweise einen initialen linearen Anstieg der Mutationen mit der Konzentration der zu untersuchenden Probe auf. Durch zunehmende Toxizität nimmt die Steigung bei höheren Konzentrationen ab und kann bei starken toxischen Effekten wieder fallen.

Mutagenitätsuntersuchungen von Bünger et al. (1998 und 2000) sowie Krahl et al. (2001 und 2003) weisen in diesem Zusammenhang eindeutig auf ein höheres mutagenes Potenzial von



Dieselpartikulat aus mineralischen Dieseldraftstoffen als aus biogenen Kraftstoffen auf Fettsäuremethylesterbasis hin.

Die direkte Mutagenität von Dieselrußpartikeln wird substituierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zugeschrieben, vor allem den Nitro-PAK (Wang et al., 1978; Pederson und Siak, 1981; Ohe, 1984). Die nativen PAK müssen in aktive Metabolite überführt werden, um mutagen zu wirken. Im Ames-Test wird diese metabolische Aktivierung durch Rattenlebermikrosomen (S9-Fraktion), deren Enzymsystem durch eine Vorbehandlung der Ratten mit Arochlor oder anderen enzyminduzierenden Substanzen behandelt worden ist, erreicht (Clark und Vigil, 1980). In einer Reihe von Untersuchungen wurden Nitro-PAK als Hauptverursacher der in-vitro-Gentoxizität organischer Extrakte aus Dieselmotorabgasen identifiziert (Übersicht in: Rosenkranz und Mermelstein, 1983).

In menschlichen und tierischen Zelllinien wurde ebenfalls eine gentoxische Wirkung von DME-Extrakten unter Verwendung verschiedener Endpunkte (Chromosomenaberrationen, Schwesterchromatidaustausch, Punktmutation, DNA-Strangbruch, DNA-Reparatur) gesichert (Übersichten bei: Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1987; Shirnamé-Moré, 1995). (Der Absatz Mutagenität wurde von Prof. Büngr für Munack et al. (2013) verfasst und mit kleinen Änderungen übernommen)

5.4 Abgasnachbehandlung bei Dieselmotoren

Neben den in Kapitel 5.1 dargelegten Möglichkeiten der Emissionsreduzierung durch eine optimierte Verbrennung lässt sich das Abgas auch durch eine Nachbehandlung reinigen. Für diese Nachbehandlung werden bei Dieselmotoren Oxidationskatalysatoren (DOC), Partikelfilter (DPF), NO_x-Speicher-Katalysatoren (NSC) und selektive katalytische Reduktion (SCR) von Stickoxiden eingesetzt, wobei die Stickoxidminderung bei Nutzfahrzeugen in der Regel durch SCR-Systeme stattfindet (Reif, 2012).

5.4.1 Oxidationskatalysatoren

Oxidationskatalysatoren bestehen aus einem keramischen oder metallischen Wabenkörper, der mit einem Washcoat aus Metalloxiden wie beispielsweise Al₂O₃ beschichtet ist (van Basshuysen und Schäfer, 2010). Dieses poröse Material führt zu einer großen Oberfläche. Als katalytische Materialien kommen Edelmetalle wie Platin (Pt), Palladium (Pd) und Rhodium (Rd) zum Einsatz (Reif, 2012).

Die ursprüngliche Hauptaufgabe des Oxidationskatalysators besteht in der Oxidation von Kohlenmonoxid und unverbrannten oder teilweise verbrannten Kohlenwasserstoffen. Weiterhin reduzieren



DOC auch die emittierte Partikelmasse. Diese Oxidation ist abhängig von der Zusammensetzung der Partikel und liegt in der Größenordnung von 15 bis 30% (Reif, 2012)

Neben der hier genannten direkten Umwandlung von Schadstoffen übernehmen Oxidationskatalysatoren in Kombination mit weiteren Komponenten zur Abgasnachbehandlung noch zusätzliche Aufgaben. Dazu gehören die Erhöhung der Abgastemperatur zur Regenerierung von Partikelfiltern, die Einstellung des $\text{NO}:\text{NO}_2$ -Verhältnisses und die Umwandlung von NH_3 . Auf diese speziellen Einsatzgebiete wird bei der Beschreibung von Partikelfilter und SCR-System genauer eingegangen.

5.4.2 Partikelfilter

Zum Erreichen der Partikelgrenzwerte und einer damit einhergehenden Verringerung der Gesundheitsgefahr durch Dieselmotoremissionen kommen seit der Einführung der Euro IV-Norm auch Nachbehandlungssysteme, die speziell auf die Reduktion der Partikelmasse ausgelegt sind, zum Einsatz. Dabei unterscheidet man zwischen geschlossenen und offenen Partikelfiltern. Die geschlossenen Filter bestehen aus einem Wabenmaterial, das sich aus wechselseitig geschlossenen Kanälen zusammensetzt. Damit muss das Abgas durch das Substrat strömen. Somit lassen sich Abscheideraten von über 95% erreichen. Bei offenen Partikelfiltern hingegen treten nur Teile des Abgases durch die Filterwände und daher werden nur Abscheideraten zwischen 30 und 80% erreicht. Mit einer steigenden Belegung des Filters geht der Abscheidegrad zurück, da der Abgasanteil, der nicht mit den Filterwänden interagiert, ansteigt (Reif, 2012).

Da sich die Partikelbeladung der Filter kontinuierlich erhöht, ist eine Regeneration erforderlich. Diese kann aktiv durch eine deutliche Erhöhung der Abgastemperatur auf über 600 °C und eine damit mögliche Oxidation durch Sauerstoff erfolgen (Johnson, 2011). Eine derartige Temperatursteigerung lässt sich durch eine späte Nacheinspritzung und die katalytische Umsetzung des Kraftstoffs an einem dem Partikelfilter vorgeschalteten DOC erreichen. Alternativ lässt sich der Kraftstoff auch durch eine weitere Einspritzdüse direkt in den Abgasstrang injizieren. So lässt sich der Eintrag des Kraftstoffs in das Motoröl verhindern. Das Vorgehen ist jedoch mit höheren Bauteilkosten verbunden.

Neben der aktiven Regeneration besteht noch die Möglichkeit, die Filter passiv zu regenerieren. Bei der passiven Regeneration ist insbesondere das Continuously Regenerating Trap (CRT)-System zu nennen, das häufig in Verbindung mit offenen Partikelfiltern zur kontinuierlichen Regeneration eingesetzt wird. Dabei wird die Oxidation der Partikelfracht durch hohe NO_2 -Konzentrationen erreicht. Ein DOC stellt das erforderliche $\text{NO}_2:\text{NO}$ -Verhältnis ein, so dass die Filterregeneration bei moderaten Temperaturen ab 230 °C stattfinden kann (van Basshuysen und Schäfer, 2010). Neben dem CRT-Verfahren ist eine passive Regeneration durch Absenkung der Regenerationstemperatur

auch mit einer katalytischen Beschichtung der Filteroberfläche oder einer Zugabe von Additiven zum Kraftstoff möglich.

5.4.3 SCR-Katalysatoren

Da die Verbrennung im Dieselmotor immer mit einem globalen Überschuss an Sauerstoff stattfindet, ist auch im Abgas noch reiner Sauerstoff enthalten, so dass eine Reduktion der Stickoxide durch andere Abgasbestandteile wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe nicht realisierbar ist. Ein mögliches Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus dem Abgas ist die selektive katalytische Reduktion des NO_x . Mit der Einführung der Euro VI-Norm wird das SCR-System Bestandteil der notwendigen Abgasnachbehandlungssysteme für Nutzfahrzeuge (VDA, 2012).

SCR-Katalysatoren zur Nachbehandlung der Abgase haben sich bei Stationärmotoren und Kraftwerken schon seit vielen Jahren bewährt (Reif, 2012). Für mobile Anwendungen werden sie erst seit Einführung der Euro IV-Norm genutzt. Zur Reduzierung der Stickoxide wird Ammoniak eingesetzt. Somit muss neben dem Kraftstoff ein weiteres Betriebsmittel in einem zweiten Tank mitgeführt werden. Zusätzlich zum Tank ergeben sich einige weitere notwendige Komponenten. Die 32,5%ige wässrige Harnstofflösung (AdBlue), die zur Bereitstellung des Ammoniaks dient, wird aus dem Tank über ein Dosiersystem direkt in den Abgasstrang eingedüst. Nach der Einspritzung des AdBlue folgt die Umsetzung von Harnstoff zu Ammoniak in zwei Schritten (Abb. 5-14):

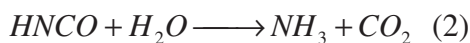
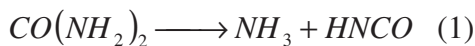


Abb. 5-14: Umwandlung von Harnstoff zu Ammoniak (nach Reif, 2012)

Als erstes erfolgt eine thermolytische Umwandlung von Harnstoff zu Ammoniak und Isocyanensäure (1). Diese Reaktion läuft bereits im Abgasrohr ab. Die Hydrolyse der Isocyanensäure (2) erfolgt aufgrund der nötigen Energie erst am Katalysator, wo dann auch die Umwandlung der Stickoxide zu Stickstoff und Wasser abläuft. Für die Reduzierung von Stickoxiden gibt es unterschiedliche Reaktionswege. Die verschiedenen Möglichkeiten sind in Abb. 5-15 zu sehen.

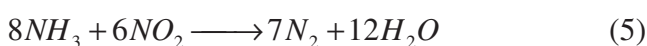
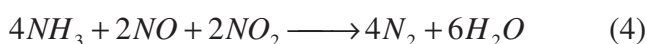
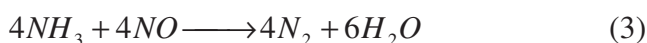


Abb. 5-15: Reduzierung von Stickoxiden mit Ammoniak (nach Williams et al., 2008)



Der Ablauf der unterschiedlichen Reaktionen ergibt sich aus der Zusammensetzung des Rohabgases. Bei Gleichung (4) spricht man von der schnellen Reduzierungsreaktion, da sie deutlich weniger Zeit in Anspruch nimmt als die anderen beiden. Aus diesem Grund wird zum Erreichen von hohen Umsatzraten in SCR-Systemen dem eigentlichen Reduktionskatalysator häufig noch ein Oxidationskatalysator vorgeschaltet, der zur Einstellung eines $\text{NO}:\text{NO}_2$ -Verhältnisses von 1:1 dient. Üblicherweise überwiegt bei den Nutzfahrzeugmotoren der NO -Anteil. Eine weitere Variationsmöglichkeit stellt ein Ammoniak-Sperrkatalysator dar, der am Ausgang des SCR-Katalysators überschüssiges Reduktionsmittel eliminieren soll, wenn das durch Adsorption der NH_3 -Moleküle begründete Speichervermögen des Katalysators nicht ausreicht. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn es zu stark ansteigenden Abgastemperaturen kommt, da die adsorbierbare NH_3 -Menge mit höheren Katalysatortemperaturen deutlich zurück geht (Murata et al., 2008). Mit dem vollständigen Nachbehandlungssystem werden Umsatzraten für NO_x von 90 bis 95% erreicht (Johnson, 2011).

Zum Erreichen der Euro VI-Norm müssen sowohl SCR-Katalysator als auch Partikelfilter mit bis zu drei Oxidationskatalysatoren kombiniert werden, um eine ausreichende Reduktion von Stickoxiden und Partikelmasse gewährleisten zu können. Dabei werden die Oxidationskatalysatoren zum Erreichen der Regenerationstemperatur des Partikelfilters, zum Einstellen des Stickoxidverhältnisses und als Ammoniaksperrkatalysator eingesetzt. Erstmals wurde die Kombination im Jahr 2009 in Japan am Markt verwendet (Johnson, 2011).

Ein möglicher Einfluss auf den SCR-Katalysator bei der Verwendung von Biokraftstoffen ist die Verringerung der Aktivität durch eine „Vergiftung“ des Katalysatormaterials. In diesem Bereich können Probleme mit Fettsäuremethylestern auftreten, da die DIN EN 14214 (2010) Konzentrationen von potenziellen Katalysatorgiften in der Größenordnung von 4 ppm für Phosphor und 5 ppm für Alkali- bzw. Erdalkalimetalle zulässt. In mehreren Untersuchungen wird der negative Einfluss dieser Stoffe auf die Aktivität von Katalysatoren und auch insbesondere von SCR-Katalysatoren betrachtet. So berichten Klimczak et al. (2010) von einem Rückgang der Stickoxid-Umsatzrate eines vanadiumbasierten SCR-Katalysators bei einer Alterung durch einen Aerosolstrom mit Kalium oder Natrium. Eine Beladung von 0,2% Natrium oder 0,27% Kalium bezogen auf die Washcoatmasse führte zu einem Rückgang der Umsatzraten des Katalysators von 70% auf 30%. Bei entsprechenden Anteilen von Calcium und Magnesium zeigen sich Rückgänge in der Umsatzrate, die jedoch mit einer Größenordnung von ca. 15% deutlich geringer ausgeprägt sind. Auch Phosphor wirkt bei diesen Katalysatoren vergiftend, wobei hier jedoch Einlagerungen von ca. 4% der Washcoatmasse notwendig sind, um einen ähnlichen Rückgang der Aktivität zu erreichen wie bei Kalium oder Natrium. Bei der von Klimczak et al. (2010) verwendeten Washcoatmasse von 200 g/L und der gemessenen Abscheiderate von knapp 10% für die Katalysatorgifte sind also für eine entsprechende Vergiftung 5,4 g Kalium oder 80 g Phosphor erforderlich. Bei einem Anteil im Kraftstoff



von 5 ppm wäre zum Erreichen einer derartigen Vergiftung durch Kalium ein Kraftstoffverbrauch von 6000 Litern pro Liter Katalysatorvolumen erforderlich. Im Vergleich zu Vanadiumoxid-Katalysatoren zeigen Eisen-Zeolith-Katalysatoren gegenüber Alkali- und Erdalkalimetallen eine deutlich größere Verträglichkeit (Kern et al., 2010). Phosphor hingegen zeigt bei diesem Material einen gravierenderen Einfluss. Auch bei Motorentests ergibt sich ein klarer Einfluss der Vergiftung. Der Betrieb eines Nutzfahrzeugmotors mit RME, dem 10 ppm Phosphor beigefügt wurden, führt nach einer Betriebszeit von 1000 Stunden zu einem Rückgang der Stickoxidumsetzung eines Vanadiumoxid-SCR-Katalysators von ca. 10% (Krahl et al., 2006).

Die aktuellen Verunreinigungen im Biodiesel liegen jedoch deutlich unterhalb der in der Norm vorgegebenen Grenzwerte. So finden sich bei regelmäßigen Stichprobenuntersuchungen der deutschen Biodieselersteller Jahresmittelwerte für den Gehalt von Alkali- und Erdalkalimetallen Belastungen deutlich kleiner 1 ppm (Knuth et al., 2012). Dennoch ist bei höheren Beimischungen oder Biodiesel als Reinkraftstoff mit einer verringerten Aktivität des Katalysators zu rechnen. Dieser Umstand ist insbesondere bezüglich der Einhaltung von Stickoxidgrenzwerten zu berücksichtigen.

5.4.4 **NO_x-Speicher-katalysatoren**

Eine Alternative zum SCR-System, die insbesondere im Pkw-Bereich Anwendung findet, sind NO_x-Speicher-katalysatoren. Mit diesem Katalysatorkonzept lässt sich eine Reduktion der Stickoxidemissionen in der Größenordnung von 70% realisieren (Johnson, 2011).

Das Funktionsprinzip beruht auf der Speicherung von NO₂ als Nitrate der im Katalysator enthaltenen Carbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Der Ablauf der Stickoxidumwandlung wird durch die Gleichungen (6) bis (9) beschrieben. Da die Speicherung nur mit Stickstoffdioxid erfolgt, ist zuerst eine Oxidation des Stickstoffmonoxids an einem vorgeschalteten oder integrierten Oxidationskatalysator erforderlich (6) (Reif, 2012). Dann erfolgt die Bindung des NO₂ als Nitrat (7). Die optimale Speicherkapazität des Katalysators wird bei Temperaturen zwischen 250 °C und 300 °C erreicht (van Basshuysen und Schäfer, 2010). Bei Erreichen der maximalen eingelagerten Stickoxidmenge muss eine Regeneration durch fettes Abgas erfolgen. Diese kann beispielsweise durch eine späte Nacheinspritzung oder eine zusätzliche Düse realisiert werden. Durch das „fette“ Gemisch steigt auch die Abgastemperatur, die zu einem Nitratzerfall und dem Freisetzen des NO₂ führt (8). Durch die im Abgas enthaltene Konzentration an CO, H₂ und diversen Kohlenwasserstoffen steht ein Reduktionsmittel zur Umwandlung der Stickoxide zur Verfügung (9). Die Gleichung stellt den Ablauf exemplarisch für CO dar. Analog würden bei der Umwandlung mit H₂ Stickstoff und Wasser gebildet werden. Somit werden aus dem Nitrat wieder das entsprechende Carbonat und Stickstoffmonoxid, das anschließend zu reinem Stickstoff reduziert wird (Reif, 2012).

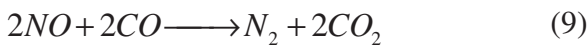
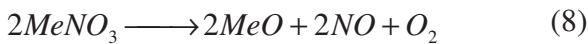


Abb. 5-16: Ablauf der Stickoxidminderung an NO_x-Speicherkatalysatoren (nach van Basshuysen und Schäfer, 2010)

Ein weiteres untersuchtes Einsatzgebiet für NO_x-Speicherkatalysatoren stellt die Kombination mit SCR-Systemen dar, da in diesem Fall im Regenerationsbetrieb des Speicherkatalysators erzeugtes NH₃ vom SCR-Kat aufgenommen und im Magerbetrieb für die Stickoxidreduktion verwendet werden kann (Bonzi et al., 2010; Johnson, 2011).

5.5 Einfluss der Biokraftstoffe auf die Stickoxidemission

Biodiesel ist wie bereits erwähnt (siehe Kapitel 4.2) der biogene Kraftstoff mit den größten Anteilen im deutschen Kraftstoffmarkt. Ein Hauptproblem, das beim Betrieb von Motoren mit RME auftritt, sind die steigenden Stickoxidemissionen. Dieses Phänomen eines NO_x-Anstiegs ist in einer Vielzahl von Untersuchungen mit unterschiedlichsten Motoren und Testzyklen ermittelt worden (Krahl et al., 1994; EPA, 2002; Munack et al., 2006; Lapuerta et al., 2008; Knothe, 2010; Krahl et al., 2011b; Hoekman et al., 2012). Gerade bei Motoren mit SCR-Katalysator, der die Stickoxide reduzieren soll und in der Regel für fossilen Dieselkraftstoff appliziert ist, spielen die NO_x-Emissionen im Rohabgas mit einem Anstieg bei Einsatz von Biodiesel eine entscheidende Rolle. Die große Bandbreite an Untersuchungen und Ergebnissen macht eine allgemein gültige Erklärung des Phänomens sehr schwierig. Vorab ist zu sagen, dass sich der Stickoxideffekt des Biodiesels nicht durch einen einzigen sondern nur durch die Gesamtheit vieler Faktoren erklären lässt. Als Einflussfaktoren auf die erhöhten Stickoxidemissionen des Biodiesels finden sich in der Literatur sowohl kraftstoffspezifische Eigenschaften wie Cetanzahl, Kompressionsmodul und im Molekül enthaltener Sauerstoff als auch motorspezifische Effekte wie der Einspritzdruck, der Einspritzbeginn und die Motorlast.

Der in Kapitel 5.1 kurz dargestellte Ablauf der Verbrennung ist entscheidend für die Prozesse, die zu einem Anstieg der Stickoxidemissionen beim Motorbetrieb mit Biodiesel führen können. Nun sollen die einzelnen Einflüsse genauer betrachtet werden. Einen umfangreichen Überblick über die Einflüsse auf die erhöhten Stickoxidemissionen durch Biodiesel bieten beispielsweise Müller et al. (2009) oder Hoekman und Robbins (2012). Im folgenden werden die in den beiden Quellen genannten entscheidenden Effekte näher ausgeführt und anhand von weiteren Veröffentlichungen disku-



tiert. Fast alle Effekte laufen auf eine gesteigerte Temperatur während der Verbrennung hinaus. Damit wird die Entstehung von thermischem NO_x erhöht, das zu über 90% für die Stickoxidemissionen des Dieselmotors verantwortlich ist (Ban-Weiss et al., 2007).

Zu den Eigenschaften des Biodiesels, die einen Anstieg der Stickoxidemissionen ermöglichen, gehören die Schallgeschwindigkeit und der Kompressionsmodul. Diese Eigenschaften wirken sich insbesondere bei PLD-Systemen durch einen schnelleren Druckanstieg und einen um wenige ° Kurbelwinkel (KW) früheren Einspritzbeginn aus (Tat et al., 2000). Beispielsweise finden Monyem et al. (2001) einen um 2,3 ° KW vorgezogenen Beginn der Einspritzung für reinen Biodiesel bezogen auf Dieselkraftstoff. Der frühere Einspritzbeginn erhöht die Zeit für die Gemischaufbereitung vor der Zündung und verschiebt somit das Brennverhalten hin zur schnellen vorgemischten Verbrennung, was mit steigenden Temperaturen in steigenden Stickoxidemissionen resultiert (Robert Bosch GmbH, 2004). Bei der Entkopplung der Druckerzeugung mittels eines Hochdruckspeichers bei Common-Rail-Injektion entfällt dieser Effekt jedoch (Bittle et al., 2009; Harndorf et al., 2013) und ist somit nur ein Aspekt des Biodiesilverhaltens.

Die Zündwilligkeit der Kraftstoffe, die üblicherweise durch die Cetanzahl charakterisiert wird, zeigt ebenfalls einen Einfluss auf die Stickoxidemissionen. Die Ergebnisse sind hier jedoch nicht eindeutig. So führen Dieselkraftstoffe mit Zündverbesserern und somit höherer Cetanzahl zu einem Rückgang der NO_x -Emissionen (van Basshuysen und Schäfer, 2010). Auch die Verbrennung von HVO mit einer Cetanzahl von 80 führt im Nutzfahrzeugmotor zu sinkenden Stickoxidemissionen (Munack et al., 2010). Dennoch wird die erhöhte Cetanzahl von Biodiesel als ein möglicher Grund für die erhöhten Stickoxidemissionen angeführt, da bei einem früheren Verbrennungsbeginn längere Verweilzeiten der Bestandteile bei hohen Zylinderinnentemperaturen entstehen (Hoekman und Robbins, 2012). Bezüglich der Cetanzahl zeigen sich abhängig vom Rohstoff Unterschiede zwischen den Fettsäuremethylestern. Dabei nimmt die Cetanzahl mit einem zunehmenden Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen zu. So liegt Rapsölmethylester beispielsweise im Bereich von 54 und Palmölmethylester bei 62 (Hoekmann et al., 2012). Beim Vergleich der Methylester untereinander findet sich tendenziell eine Abhängigkeit der Stickoxidemissionen von der jeweiligen Cetanzahl und damit vom Sättigungsgrad der Moleküle. Je mehr ungesättigte oder mehrfach ungesättigte Verbindungen enthalten sind, desto höher sind auch die Stickoxidemissionen (Schaak, 2012).

Zusätzlich zum früheren Zündzeitpunkt wirkt sich auch die Brenndauer auf die maximalen Temperaturen aus. So berichten Mueller et al. (2009) und Bittle et al. (2009) von erhöhter Verbrennungsgeschwindigkeit des Biodiesels unabhängig von der Motorlast. Somit wird die Energie schneller freigesetzt und es erfolgt ein früherer Temperaturanstieg. Also steigt die Reaktionszeit bis zur Abkühlung der Zylinderladung durch Expansion an. In diesem Punkt sind die Aussagen in der Litera-



tur jedoch nicht konsistent und andere Gruppen finden ebenso kürzere Brenndauern für fossilen Dieselkraftstoff (Agarwal, 2007; Kumar et al. 2006). Sun et al. (2010) stellen fest, dass sich bei allen Studien im Großteil der Betriebspunkte für Biodiesel ein kürzerer Zündverzug einstellt. Die Beurteilung der erhöhten Brenngeschwindigkeit hängt jedoch stark von der Definition ab. So führt beispielsweise die Annahme der Verbrennungsdauer als Zeitraum der Verbrennung von 10% Umsatz bis 90% Umsatz in vielen Betriebspunkten zu einer schnelleren Verbrennung des Biodiesels. Betrachtet man jedoch den vollständigen Umsatz, resultiert aus dem verkürzten Zündverzug und dem gleichzeitigen Verbrennungsende eine geringere Geschwindigkeit (Sun et al. 2010). Anhand dieser Aussagen ist die Brenngeschwindigkeit des Kraftstoffs kaum als verlässlicher Grund für eine Änderung der Stickoxidemissionen zu sehen. Aus chemischer Sicht lässt sich ein früherer Beginn des Umsatzes aufgrund der ausschließlich unverzweigten Kohlenwasserstoffketten im Biodiesel erklären, da primäre Kohlenstoffatome weniger stabilisiert sind als sekundäre und tertiäre. Außerdem ist der Biodiesel auch frei von aromatischen Ringen.

Auch die adiabatische Flammentemperatur könnte sich auf die Stickoxidbildung auswirken. Nach Ban-Weiss et al. (2007) führen ungesättigte Biodieselmoleküle zu höheren und stärker gesättigte zu geringeren Flammentemperaturen. Die Übertragbarkeit dieses Zusammenhangs auf überwiegend gesättigte fossile Dieselkraftstoffe im Vergleich zu Estern scheint jedoch fraglich. So ermitteln beispielsweise Cheng et al. (2006) keine signifikanten Unterschiede in den Flammentemperaturen zwischen Ölsäuremethylester und n-Hexadecan als fossilem Referenzkraftstoff. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die verwendeten Kraftstoffe nicht den marktüblichen Diesel- und Biodieselskraftstoffen entsprechen. Selbst für zertifizierte Referenzkraftstoffe können die Kraftstoffeigenschaften im Rahmen der Norm variieren und das Verhalten beeinflussen (vgl. Tabelle 11-1).

Weiterhin stellen die geringeren Rußemissionen eine Möglichkeit zur Steigerung der Temperaturen dar, da sinkende Rußkonzentrationen im Zylinder weniger Strahlungswärme aufnehmen können (Sun et al., 2010). Folglich steigen die Verbrennungstemperaturen bei Biodiesel an. Die Rußemissionen stehen im direkten Zusammenhang mit den stöchiometrischen Verhältnissen während der Umsetzungsreaktionen. Der erhöhte Sauerstoffanteil im Reaktionsbereich der Kraftstoffstrahlen und der niedrige Aromatengehalt werden als die Hauptgründe für die reduzierten Partikelemissionen des Biodiesels angeführt. Dabei reduziert der gebundene Sauerstoff die Entstehung von Ethen und Ethin, die zur Rußbildung führen können (Ullman et al., 1994; Nylund et al., 2005). Auch der durch Biodieselbeimischung gesenkte Aromatengehalt kann die Partikelentstehung verringern (Sun et al., 2010). Außerdem führt der erhöhte Sauerstoffanteil in der Verbrennungszone zu höheren lokalen Temperaturen und zu einem früheren Erreichen der Maximaltemperatur im Zylinder (Ye und Boehman, 2010). Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Sauerstoff im Estermolekül bereits an ein C-Atom gebunden ist und somit als CO_2 freigesetzt werden kann. Dennoch ergibt sich stö-



chiometrisch ein erhöhter Sauerstoffanteil der Kraftstoffmoleküle, selbst wenn man den geringeren Energiegehalt des Biodiesels berücksichtigt.

Neben den kraftstoff- und verbrennungsspezifischen Eigenschaften wirkt sich auch die Applikation der Motorsteuerung auf die Stickoxidemissionen aus. Die Auswirkungen der durch Biodiesel geänderten Kraftstoffeigenschaften hängen von der jeweiligen Programmierung des Steuergeräts ab. So kann beispielsweise eine erhöhte Einspritzdauer aufgrund des geringeren Energiegehalts fälschlicherweise als eine höhere Motorlast gedeutet werden. Daraus folgt dann z.B. eine Änderung des Einspritzbeginns zur Geräuschminimierung oder eine Änderung der AGR-Rate. Da diese Effekte jedoch von der jeweiligen Motorsteuerung abhängen, lassen sich hier keine einheitlichen Schlüsse auf das NO_x-Emissionsverhalten von Biodiesel ziehen. Diese Faktoren sind nur für die entsprechenden Motoren gültig.

Nach Hoekman und Robbins (2012) stehen bei hohen Lasten die Einflüsse der Motorsteuerung im Vordergrund, wohingegen bei niedriger Last die Verbrennungseffekte stärkere Auswirkungen zeigen.



6 Material und Methoden

Im folgenden Abschnitt werden der verwendete Prüfmotor OM 904 LA, die Prüfzyklen, die Analysemethoden für die Abgasbestandteile sowie die verwendeten Kraftstoffe und die Methoden zur Bestimmung ihrer Eigenschaften vorgestellt.

Zur Untersuchung der Emissionen kam ein Nutzfahrzeugmotor der Daimler AG mit Vanadiumoxid-SCR-Katalysator zur Abgasnachbehandlung zum Einsatz. Die Untersuchungen erfolgten vorwiegend im European Transient Cycle. Ergänzend wurden auch der European Stationary Cycle und der World Harmonized Stationary Cycle verwendet.

Bezüglich der Abgasbestandteile erfolgt erneut eine Gliederung in zwei Bereiche. Hier werden Messungen der gesetzlich limitierten und der nicht limitierten Emissionen betrachtet. Dabei werden die Ammoniakemission und die Partikelgrößenverteilung als größen aufgelöste Form der Bestimmung der Partikelanzahl bei den nicht limitierten Emissionen aufgeführt, da diese für den verwendeten Motor noch keinem Grenzwert unterliegen. Die verwendeten Messverfahren entsprechen hier noch nicht den Normvorgaben, da die Festlegung der Methoden zur Bestimmung erst im Laufe der Bearbeitung erfolgte. Neben Ammoniak und der Partikelgrößenverteilung wurden im Rahmen der nicht limitierten Emissionen die organisch lösliche Fraktion der Partikelmasse (SOF), die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Carbonyle untersucht sowie die Mutagenität von Partikulat und Kondensat aus dem Abgas bestimmt.

Die Beschreibung der Messgeräte zur Bestimmung der limitierten und nicht limitierten Abgaskomponenten wurde zu großen Teilen aus dem Praktikumsskript zum Abgasmesstechnischen Praktikum der HS Coburg (vTI, 2011) übernommen und um das System zur Ammoniakmessung, das erst für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen in den Prüfstand integriert wurde, erweitert. Der Einbau und die Bewertung des neuen Messsystems erfolgten im Rahmen einer Bachelorarbeit von Neubauer-Hartmann (2011) und einer Diplomarbeit von Graf (2012). Da es sich bei Ammoniak um eine neue zukünftig limitierte Abgaskomponente handelt und das Messsystem im Rahmen der Arbeit in den Prüfstandstechnik integriert wurde, wird die Messtechnik sehr ausführlich betrachtet.

Neben den Methoden zur Bestimmung der Emissionen erfolgt auch eine Beschreibung der Verfahren zur Analyse einiger Kraftstoffeigenschaften, zu denen die Zusammensetzung von Biodiesel und Metathesekraftstoff, die Siedeverläufe, die Mischbarkeit mit anderen Kraftstoffen und die Materialverträglichkeit gegenüber Kunststoffen gehören.

Abschließend wird dann auf die in den einzelnen Messreihen verwendeten Kraftstoffe und Kraftstoffblends eingegangen.



6.1 Versuchsmotor, Abgasnachbehandlung und verwendete Testzyklen

Für die Messungen sämtlicher Kraftstoffe und Blends stand ein Nutzfahrzeugmotor OM 904 LA der Daimler AG zur Verfügung. In Tabelle 6-1 sind die grundlegenden Motordaten aufgeführt. Der Motor war mit einem Vanadiumoxid-SCR-Katalysator zur Stickoxidreduzierung ausgestattet. In der im Prüfstand verbauten Ausführung erreichte der Motor die nach Euro IV geltenden Grenzwerte. In der Serie wird dieser Motor in der LKW-Reihe Atego der Daimler AG eingesetzt. Der Motor war für den Betrieb im Prüfstand mit dem in der Serie verwendeten Motorkühler und weiteren Anbauteilen installiert. Über eine Gelenkwelle war der Motor mit einer Asynchronfußmaschine DynoRoad 208/3,5SL der Firma AVL mit einer Nennleistung von 220 kW und einem Nennmoment von 1867 Nm bei einer maximalen Drehzahl von 3500 min^{-1} verbunden, mit der sich sowohl statische als auch dynamische Testzyklen realisieren ließen. Auch die Abgasstrecke vom Motor zum Katalysator bestand aus den Originalbauteilen des Herstellers. Als Motoröl wurde das vom Motorenhersteller empfohlene Öl Rimula R6 M 10W-40 E7/228,5 der Fa. Shell verwendet.

Zylinderhub	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm
Zylinderanzahl	4
Hubvolumen	4250 cm^3
Nenndrehzahl	2200 min^{-1}
Nennleistung	130 kW
Maximales Drehmoment	675 Nm bei 1200 bis 1600 min^{-1}
Abgasnachbehandlung	Vanadiumoxid - SCR - Katalysator
Abgasnorm	Euro IV

Tabelle 6-1: Technische Daten des Prüfmotors OM 904 LA

Bei dem verwendeten Abgasnachbehandlungssystem war für eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse insbesondere die Katalysatortemperatur entscheidend. Der Betrieb des Systems und die Einstellung des dosierten Volumens erfolgten durch das Steuergerät des Motors. Hier waren Bedingungen zur Freigabe der Dosiereinheit hinterlegt. Zum einen mussten die Temperaturen am Eingang und am Ausgang des Katalysators die Grenzwerte überschritten haben und zum zweiten erfolgte im Leerlauf keine Dosierung. Bei niedrigen Temperaturen sind die Umsetzungsraten des Systems nur gering (Ishii et al., 2007). Um eine vollständige Umwandlung des Harnstoffs in Ammoniak zu gewährleisten und die Bildung von Ablagerungen von Harnstoff oder die Reaktion zu Nitraten zu ver-

hindern, musste daher der Eingang des Katalysators auf über 250 °C und der Ausgang auf über 200 °C aufgeheizt sein (Chi, 2009). Die Aufheizung erfolgt durch das Motorabgas. Im Testbetrieb wird das System daher mit konstanter Last auf Temperatur gebracht. Somit konnte sichergestellt werden, dass nahezu kein NH₃ in die Umgebungsluft abgegeben wird, da die Temperaturen ausreichende Reaktionsraten zwischen NO_x und NH₃ gewährleisten. Das Sperren der Dosiereinheit im Leerlauf erfolgte ebenfalls zur Vermeidung von Ammoniakemissionen, weil die Abgastemperaturen im Leerlauf abfallen und auch die Stickoxidkonzentration zurückgeht.

Da im Rahmen der Arbeit insbesondere die Interaktion von Biokraftstoffen mit dem Nachbehandlungssystem untersucht wurde, erfolgten Messungen der Emissionen sowohl im Rohabgas als auch im nachbehandelten Abgas. Zur Erlangung möglichst umfangreicher Einblicke in die Wechselwirkungen wurden unterschiedliche Entnahmestellen und Konfigurationen des Nachbehandlungssystems verwendet. Diese sollen nun zur besseren Verständlichkeit näher erläutert werden.

Für die Probenahme ergaben sich drei unterschiedliche Optionen (Abb. 6-1). Option eins stellte die Messung der gasförmigen limitierten Komponenten kurz vor dem Katalysatoreingang dar. Die zugehörigen Messergebnisse sind mit vK (vor Katalysator) bezeichnet. Weitere Abgasbestandteile konnten hier aus Probenahmegründen nicht bestimmt werden. Option zwei stellte die Probenahme aus dem nachbehandelten Abgas am Ausgang des Katalysators dar. Diese Art der Messung ist in der Arbeit nicht näher gekennzeichnet, da sie dem üblichen Betrieb des Motors entspricht.

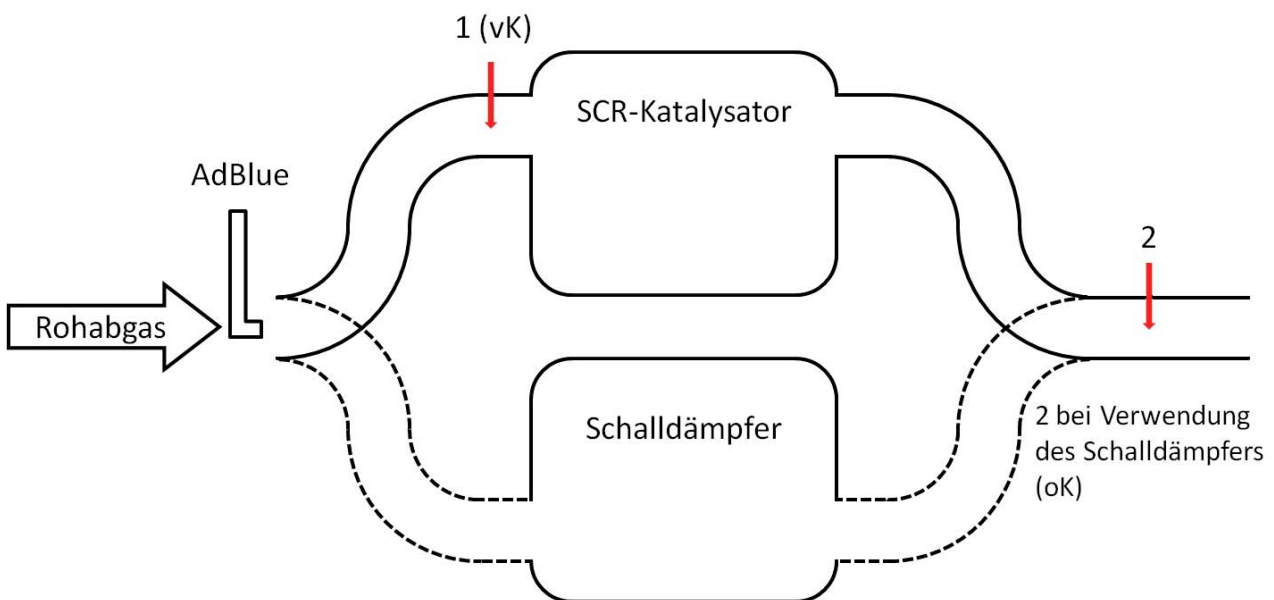


Abb. 6-1: Positionen zur Emissionsmessung am verwendeten Abgasstrang

Als dritte Option erfolgte die Messung ohne Katalysator. Dabei wurde das Abgas entsprechend des gestrichelt gezeichneten Weges in Abb. 6-1 über einen Schalldämpfer am Katalysator vorbeigeleitet



und dann an der Entnahmestelle 2 analysiert. Die Ergebnisse der in dieser Konfiguration durchgeführten Messungen erhalten den Zusatz oK (ohne Katalysator). Weitere Variationsmöglichkeiten ergaben sich durch Einstellungen des Motorsteuergeräts. Hier bestand die Möglichkeit, die AdBlue-Dosierung abzuschalten. Dieses Vorgehen wurde für die Tests ohne Katalysator gewählt. Da der Motorsteuerung jedoch für aktive und inaktive Dosierung unterschiedliche Kennfelder zugrunde lagen, ergaben sich hier gewisse Unterschiede in Emission und Verbrauch. Die Abweichungen resultierten aus den Bereichen, in denen die Dosierung im Laufe des Testzyklus üblicherweise aktiv war. Aus diesem Umstand ergab sich beispielsweise ein Einfluss auf die Umsatzraten, der aber auch bei der Bewertung der Ergebnisse noch einmal betrachtet wird. Für die Messungen vor dem Katalysator blieb die Dosierung aktiv. Dieses Vorgehen führte zu einer Vergleichbarkeit der Motorparametrierung zu den Untersuchungen des nachbehandelten Abgases. Da für die Reduktion der Stickoxide jedoch die katalytische Oberfläche des SCR-Katalysators erforderlich ist, sollte keine nennenswerte Reduktion der Stickoxide erfolgt sein. Hier war jedoch nicht auszuschließen, dass Reaktionen zwischen Abgas und Harnstofflösung bereits vor dem Katalysator einsetzten und damit beispielsweise zu einer veränderten Partikelzusammensetzung durch die Anwesenheit des Harnstoffs führen könnten. Aus Probenahmegründen erfolgte bei der hier beschriebenen Konfiguration aber ohnehin keine Beprobung der Partikelmasse.

Weitere Änderungen wie beispielsweise der vollständige Ausbau der Harnstoffeinspritzung oder eine Variation der Harnstoffkonzentration werden an entsprechender Stelle erläutert.

Der Nutzfahrzeugmotor OM 904 LA wurde gemäß der Richtlinie 2005/55/EG der Europäischen Union vorwiegend im europäischen transienten Zyklus betrieben.

Zur Abschätzung des Emissionsverhaltens bei abweichenden Lastverläufen und stationärem Betrieb wurden jedoch auch Messungen in anderen Testzyklen durchgeführt. Alle Testzyklen waren an die Volllastkurve des Motors anzupassen. In Abb. 6-2 sind die Lastpunkte des ESC-Tests und die zugehörige Volllastkurve des Prüfmotors dargestellt. Die hier dargestellte Volllastkurve bildete natürlich auch die Grundlage für die weiteren Testzyklen. Die Volllastkurve des Motors wurde im Betrieb mit Referenzdieselmotorkraftstoff aufgenommen. Daraus folgte die Möglichkeit, dass bei Betrieb mit RME aufgrund des geringeren Energiegehalts bei Volllastpunkten die maximalen Drehmomente unter Umständen nicht mehr erreicht wurden. Dieser Umstand war bei der Auswertung der Emissionswerte zu berücksichtigen und durch einen Vergleich der abgegebenen Leistung im Prüflauf mit den unterschiedlichen Kraftstoffen zu bewerten. Daher erfolgte für die unterschiedlichen Tests immer auch eine Betrachtung der im Zyklus abgegebenen Motorleistung, die ohnehin als Bezugsgröße für die Nutzfahrzeugausschüsse verwendet wird.

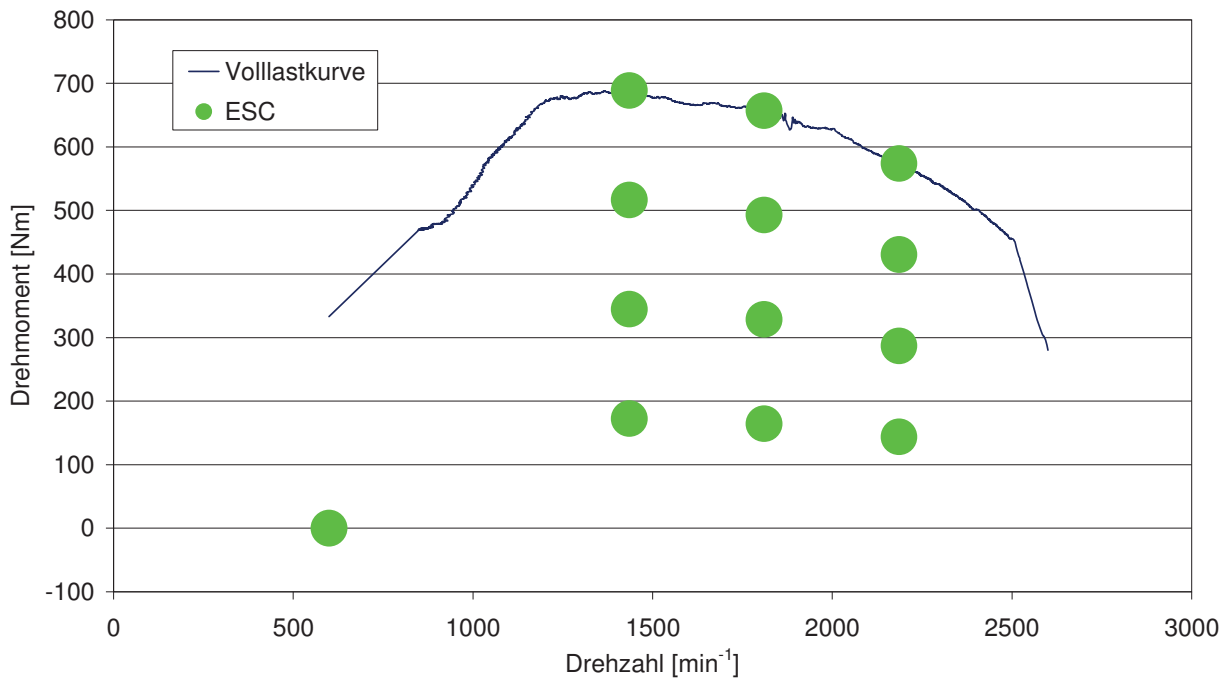


Abb. 6-2: Volllastkurve und Lastpunkte des ESC-Tests

Im stationären Test wurden die Lastpunkte für jeweils zwei Minuten angefahren. Die Messung erfolgte dann immer in den letzten 60 Sekunden eines Lastpunkts. Die einzelnen Punkte mussten bei der Auswertung noch unterschiedlich zueinander gewichtet werden. Die Wichtungsfaktoren der einzelnen Lastpunkte sind in Kapitel 5.2 in Abb. 5-2 aufgeführt. Der Wichtungsfaktor wird mit dem Messergebnis des Lastpunkts multipliziert und zur Bildung des Prüflaufergebnisses werden alle so gewichteten Messergebnisse aufsummiert.

Für den europäischen transienten Zyklus umfasst die Messung den gesamten Test und das entsprechende Drehzahl- und Drehmomentprofil findet sich in Abb. 6-3.

Der Zyklus ist in drei Phasen gegliedert. Die ersten zehn Minuten stellen einen Stadtfahrtanteil, die zweiten zehn einen Überlandfahrtanteil und die dritten zehn Minuten einen Autobahnanteil nach. Die Vorgabe der Lastwerte erfolgte in einem Sekundenintervall. Somit ergaben sich 1800 verschiedene Lastzustände über den gesamten Lauf.

Zusätzlich zu den für Euro IV-Motoren vorgeschriebenen europäischen Testzyklen kam auch der weltweit harmonisierte Testzyklus zum Einsatz. Da der WHSC-Test für zukünftige Motorgenerationen Anwendung finden wird, sollte er mit den bisher verwendeten europäischen Zyklen verglichen werden.

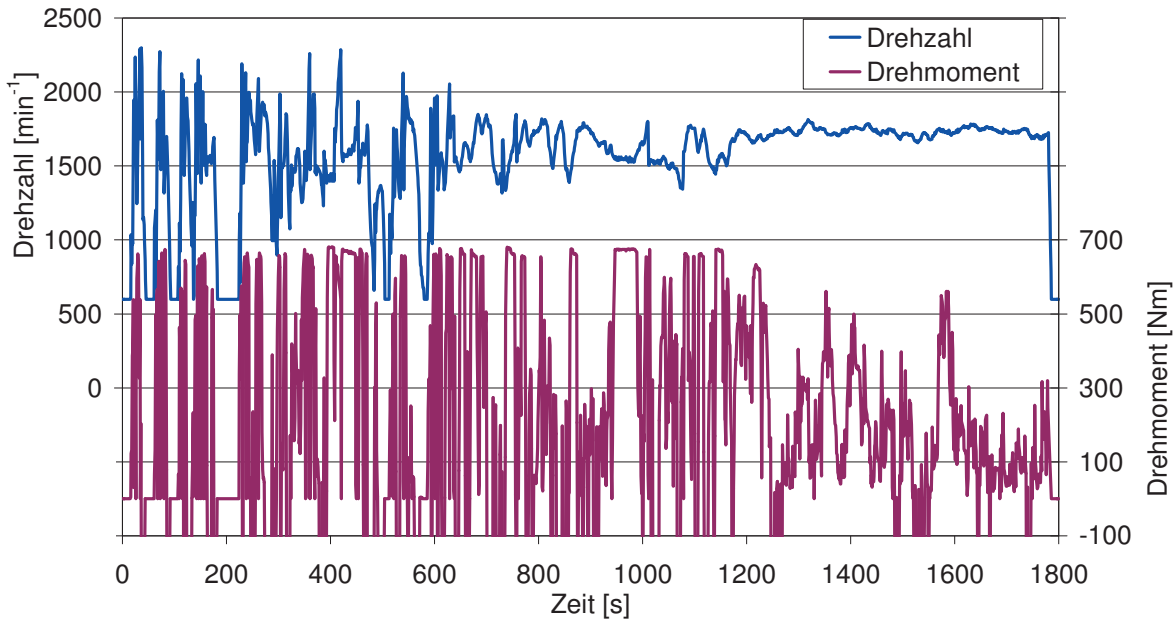


Abb. 6-3: Drehzahl- und Drehmomentverlauf im ETC-Test

Genau wie auch der ESC-Test ist der WHSC-Test an die Volllastkurve des verwendeten Motors anzupassen. Das Lastprofil des WHSC- im Vergleich zum ESC-Test ist in Abb. 6-4 dargestellt.

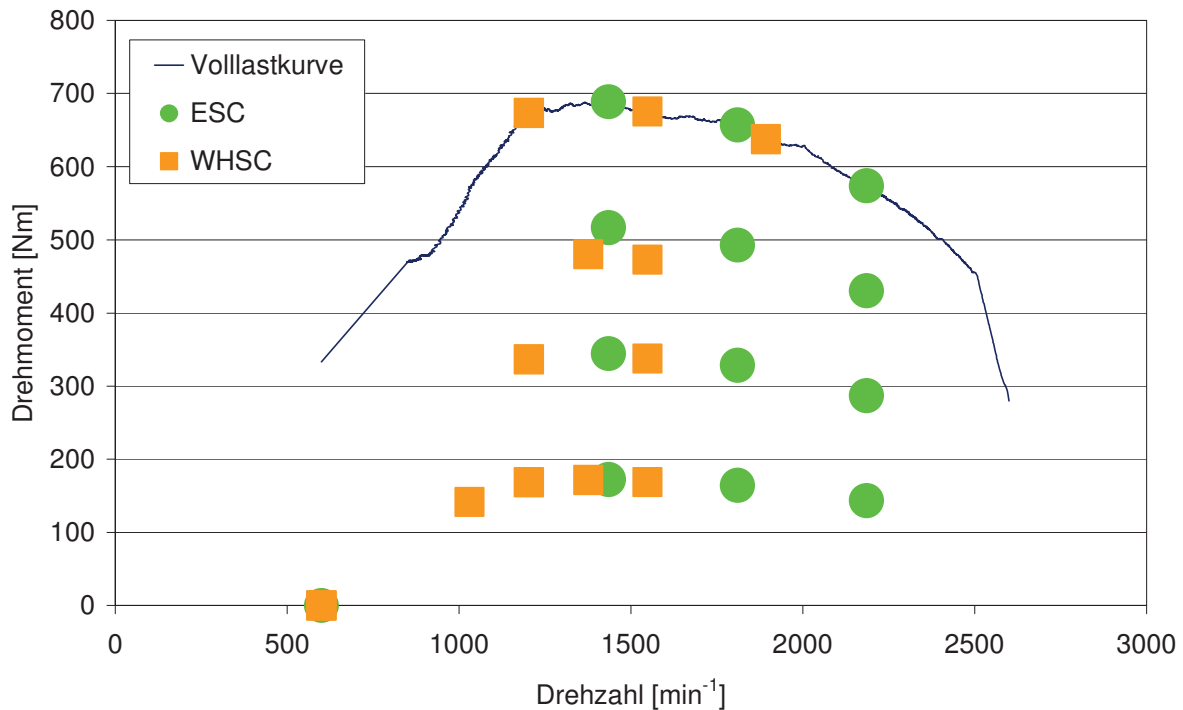


Abb. 6-4: Drehzahl- und Drehmomentverlauf im ESC- und WHSC-Test

Hier ist klar zu erkennen, dass in dem Euro VI-Testzyklus Lastpunkte mit niedrigeren Drehzahlen und daraus resultierender geringerer mittlerer Leistung gewählt wurden.



6.2 Limitierte Abgasemissionen

6.2.1 Bestimmung der Stickoxide (NO_x)

Die Stickoxide wurden mit einem Chemilumineszenzdetektor (CLD) der Firma EcoPhysics (CLD 700 EL ht) analysiert. Grundlage des CLD-Messverfahrens ist die Tatsache, dass bei der Oxidation von NO zu NO₂ etwa 10% der NO₂-Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand gelangen, aus dem sie sofort in den nicht angeregten Zustand zurückkehren, wobei Photonen ausgesendet werden (Lumineszenz). Diese wurden bestimmt und sind ein Maß für den NO-Gehalt. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an NO_x (NO + NO₂ = NO_x) wurde die heiße und gefilterte Probe zunächst durch einen Konverter geleitet, in dem NO₂ zu NO reduziert wurde. NO₂ wurde als Differenz aus der Messung von NO_x und NO errechnet. Der CLD erzeugte mittels eines im Gerät enthaltenen Ozongenerators Ozon (O₃) für die Oxidation von NO zu NO₂ (Munack et al., 2011).

Für die Kalibrierung wurde ein Kalibriergas mit 805 ppm NO in Stickstoff verwendet und durch ein Kalibriergas mit 197 ppm NO in Stickstoff und ein zweites mit 52 ppm NO₂ in synthetischer Luft kontrolliert.

6.2.2 Kohlenmonoxid (CO)

Die CO-Emissionen wurden mit einem Gasanalysator BA-5000 der Firma Bühler-Technologies bestimmt. Der Probegasstrom wurde, aufgeteilt auf zwei gleiche Teilströme, durch zwei Küvetten geleitet. Eine der beiden Küvetten wurde mit nicht-disperssem Infrarotlicht durchstrahlt, dessen Wellenlänge auf die Absorption des Kohlenmonoxids ausgelegt war. Der durch die so zugeführte Energie erzeugte Temperatur- und Druckanstieg führte zu einer Ausgleichsströmung zwischen den beiden Kammern. Mit Hilfe eines Mikroströmungsfühlers ließ sich diese Ausgleichsströmung, die ein Maß für die CO-Konzentration in den Küvetten ist, bestimmen (Munack et al., 2011).

6.2.3 Kohlenwasserstoffe (HC)

Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wurde ein Gasanalysator RS 55-T der Firma Ratfisch eingesetzt. Er arbeitete mit einem Flammenionisations-Detektor (FID). Im Gerät wurde das Probegas in einer Helium-Wasserstoff-Flamme ionisiert, die in einem elektrischen Feld brannte. Durch Messung der Feldänderung wurde der Kohlenwasserstoffgehalt ermittelt. Die Kalibrierung erfolgte mit Propan (C₃H₈, 91,5 ppm) als Einpunktkalibrierung. Dabei führte eine mittels eines Thermostaten konstant auf 190 °C beheizte Leitung das heiße und zuvor gefilterte Abgas dem HC-Analysator zu. Mit der Beheizung des Gasweges sollte eine vorzeitige Kondensation höher siedender Kohlenwasserstoffe vermieden werden (Munack et al., 2011).

6.2.4 Partikelmasse (PM)

Die Probenahme zur Partikelmassebestimmung erfolgte an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel (Abb. 6-5), der nach BS ISO 16183:2002 (2002) ausgelegt wurde. In diesem Verdünnungstunnel wurde das Abgas mit gereinigter Druckluft verdünnt und somit auf unter 51,7 °C abgekühlt. Dieser Temperaturwert entsprach den Vorgaben der EPA zur Partikelmessung von 125 °F. Die Partikel wurden auf einem zweistufigen PTFE-Filter gesammelt, indem das verdünnte Abgas durch die Filter gesogen wurde. Die Absaugung aus dem Verdünnungstunnel wurde durch einen Massenflussregler konstant gehalten und die Zuführung der Verdünnungsluft durch weitere Massenflussregler bestimmt. Aus der Differenz der Ströme ergab sich der Volumenstrom des Abgases, der in den Verdünnungstunnel eintrat. Er wurde so geregelt, dass er immer einem konstanten Anteil des Gesamtabgasvolumenstroms entsprach. Die Regelung des Verdünnungssystems erfolgte über die Bestimmung der Staudrücke im Abgasrohr und in der Entnahmesonde.

Das Volumen, das durch den Filter gesogen wurde, ergab sich aus dem Integral der Volumenströme der Massendurchflussregler über dem Testverlauf. So ließ sich aus der auf dem Filter abgeschiedenen Partikelmasse mit Hilfe des Abgasgesamtvolumenstroms und des entnommenen Abgasanteils auf die Partikelmasse im gesamten Motorabgas zurückrechnen.

Die Teilstromverdünnung mit Vollstromprobenahme ist in Abb. 6-5 schematisch dargestellt.

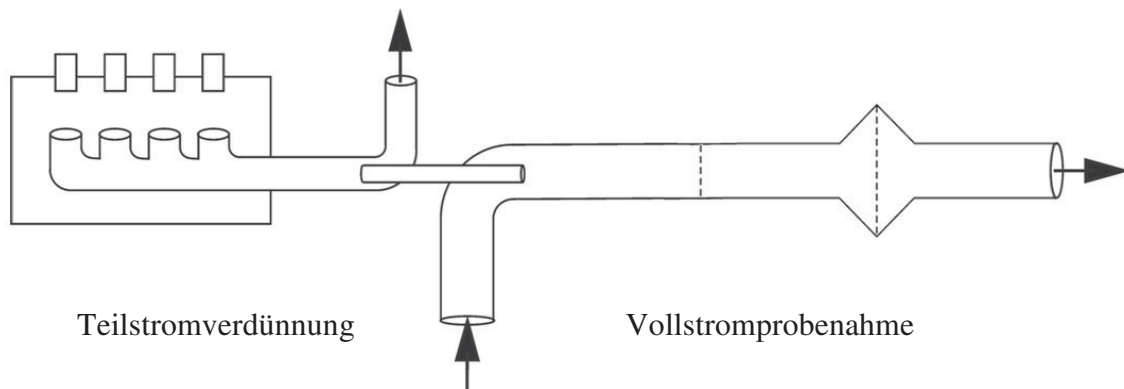


Abb. 6-5: Schematische Darstellung des Verdünnungssystems

6.3 Nicht limitierte Abgasemissionen

6.3.1 Partikelgrößenverteilung

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte mit Hilfe eines Electric Low Pressure Impactors (ELPI, ver 3.20, 2003) der Firma Dekati Ltd.



Mit dem Gerät ließ sich ein Größenbereich von 28 nm bis 10 µm aerodynamischer Durchmesser unterteilt in zwölf Stufen bestimmen. Die Abscheidung erfolgte in einem Impaktor aufgrund des Geschwindigkeits-Massenträgheits-Verhältnisses der unterschiedlichen Partikelfraktionen. Dabei wurde das Abgas inklusive der Partikel von einem Unterdruck am Impaktorausgang durch das Messgerät gesogen. Der konstante Ausgangsdruck lag bei 100 mbar. Um die Anzahl der abgeschiedenen Teilchen je Stufe zu bestimmen, wurden die Partikel durch eine Koronaentladung mit einer Spannung von 5 kV aufgeladen. Trafen die geladenen Partikel auf die Impaktorscheiben, so trat ein von der Anzahl abhängiger Messstrom auf.

6.3.2 Ammoniak

Die Bestimmung des Ammoniakschlupfes erfolgte mit einem Massenspektrometer mit chemischer Ionisation (CI-MS) Airsens.net der Firma V&F Analyse- und Messtechnik GmbH. Da das Messgerät und die zugehörige neue Messstrecke im Rahmen der Arbeit in den Prüfstand integriert wurden und die Ammoniakmessung in der Online-Abgasanalytik von Kraftfahrzeugemissionen noch kein langjährig etabliertes Verfahren ist, erfolgt die Beschreibung deutlich ausführlicher als die Bestimmung der anderen Abgasbestandteile.

Nach Rücksprache mit dem Gerätehersteller und einem Katalysatorhersteller, der die Geräte zur Bestimmung von Umsatzraten an SCR-Katalysatoren einsetzt, wurde eine beheizte Probenentnahmestrecke entwickelt. Da das Messgerät sehr empfindlich auf flüssige und feste Bestandteile im Abgas reagiert, wurde zusätzlich zu dem bereits verbauten Sintermetallfilter am Mess- eingang ein Edelstahl-Filterelement (Model 38/25) mit Borosilikat-Glasfaserfilter (100-25-DH21) der Firma Parker installiert und mit einem eigens konstruierten Heizmantel zur Vermeidung von Kondensation und Ablagerung versehen. Edelstahl als Material wurde gewählt, da es sich in Untersuchungen von Krahl et al. (1996) als Material mit geringer Oberflächenadsorption von Ammoniak und damit schnellen Reaktionszeiten bezüglich der Messstrecke erwiesen hat. Die entsprechende Konstruktionszeichnung findet sich in Abb. 6-6. Dabei ist der eigentliche Filter in magenta und der Aluminiumheizmantel um den Filterhalter in blau dargestellt.

Durch vier Heizpatronen mit einer Leistung von je 100 W der Fa. Heinz Steiger GmbH wurde der Filter auf eine Temperatur von 200 °C aufgeheizt. Die Temperaturregelung erfolgte mit Hilfe von zwei PT 100 Thermowiderständen.

Um mögliche Fragmentierungen bei der Ionisierung der zu bestimmenden Stoffe zu vermeiden, wurden bei der chemischen Ionisation Reaktionsgase durch Elektronenstoß mit 70 eV ionisiert. Bei dem verwendeten Gerät konnten Xenon, Krypton oder Quecksilber als mögliche Gase gewählt werden. Dabei war das Gas so zu wählen, dass die Ionisierungsenergie des verwendeten Trägergases möglichst knapp oberhalb der zu ionisierenden Prüfgaskomponente lag. Daher wurde zur Bestim-

mung von Ammoniak mit einer nötigen Ionisierungsenergie von 10,2 eV als Reaktionsgas Quecksilber (Hg^+ mit 10,4 eV) verwendet. Somit stand keine Energie mehr für eine Fragmentierung des Probenmoleküls zur Verfügung. Die durch Elektronenstoß erzeugten Primärelektronen wurden durch einen Oktopol fokussiert und gelangten dann in die Reaktionskammer.

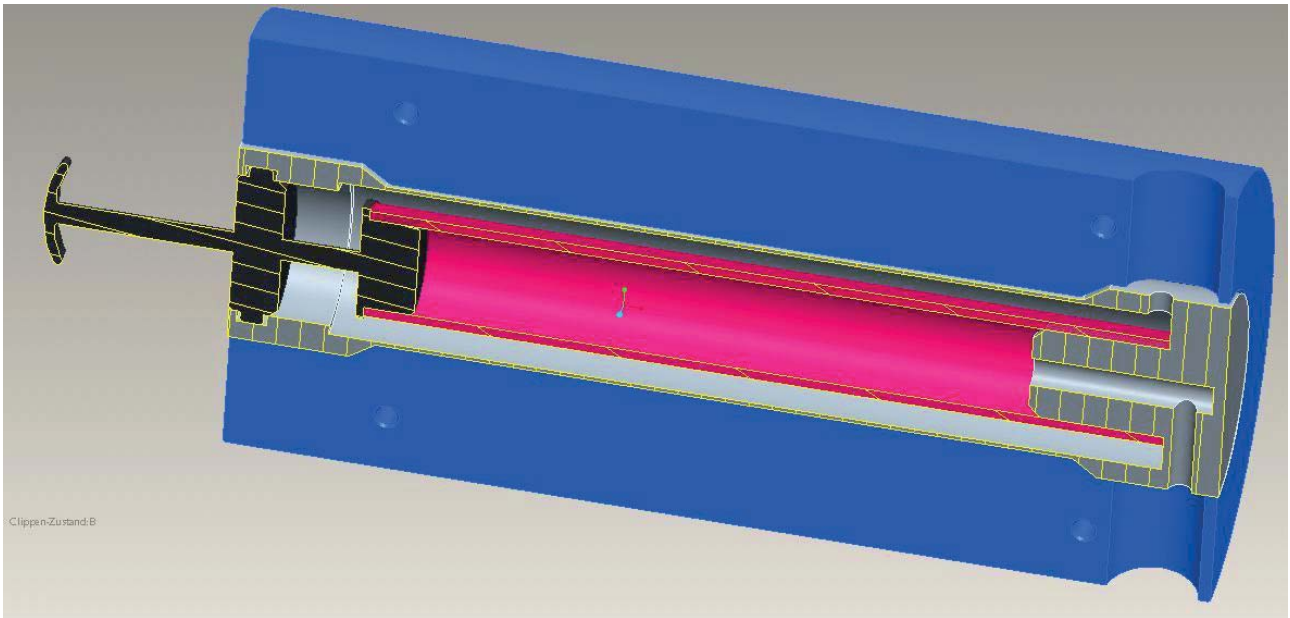


Abb. 6-6: 3D-Schnitt durch den Vorfilter mit Heizmantel (Graf, 2012)

In dieser Kammer fand der Ladungsübergang auf das Messgas statt. Nach der Ionisierung des Probenmoleküls erfolgte eine Trennung der Komponenten im Quadrupol-Massenfilter. Dieser Massenfilter besteht aus vier im Quadrat angeordneten Stäben, die jeweils mit einem Gleich- und einem hochfrequenten Wechselspannungsanteil geladen waren. Durch die Wechselspannung wurden die im Zentrum befindlichen Ionen jeweils zur Mitte bzw. zu den Stäben von ihrer Flugbahn abgelenkt. Diese beiden Vorgänge sind in der Abb. 6-7 an den Punkten A und B angedeutet.

Abhängig von der Teilchenmasse, der Frequenz des Spannungswechsels und der Geschwindigkeit der Teilchen in Z-Richtung konnten nur bestimmte Moleküle mit entsprechendem Ladungs-Massenverhältnis durch den Filter gelangen, um anschließend am Detektor gezählt zu werden. Alle übrigen Teile wurden an den Stäben entladen und vom Vakuum abgesogen (Schwedt, 2008; Graf, 2012) Auf diesem Wege konnten dann die NH_3 -Moleküle im Massenspektrometer vom Restgas getrennt und anschließend detektiert werden.

Zur Detektion wurde im verwendeten Gerät ein Elektronenvervielfacher genutzt, der mit einem Kaskadeneffekt aus den Probeionen eine Vielzahl von Elektronen erzeugte, die dann als Messsignal aufgenommen wurden.

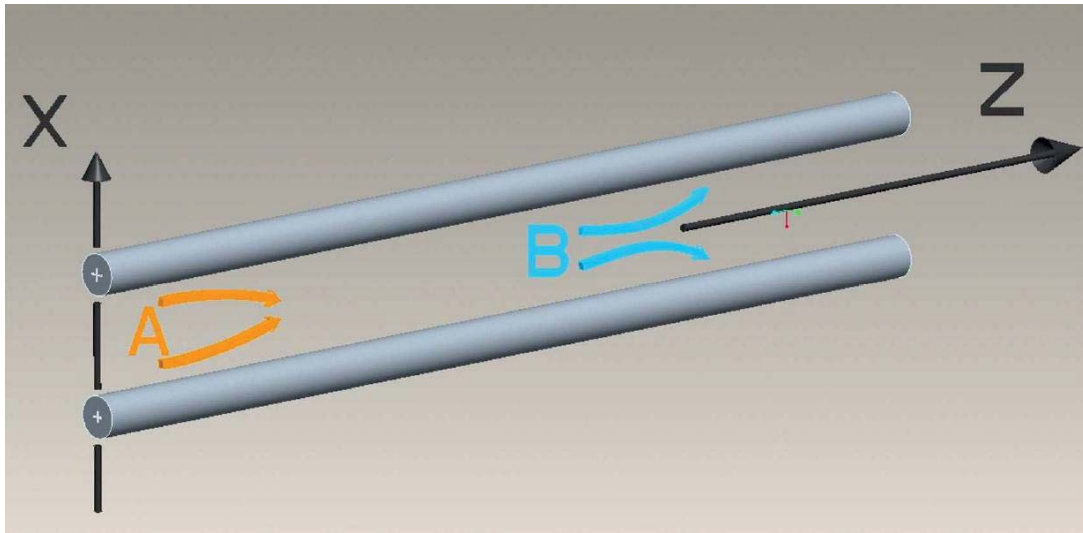


Abb. 6-7: Betrieb eines in der XZ-Ebene liegenden Quadrupols. A: Ionen werden zur Z-Achse hin fokussiert; B: Ionen werden zu den Stäben in der XZ-Ebene abgelenkt (Graf, 2012; nach Schwedt, 2008)

Eine entscheidende Rolle für die Onlinemessung von Abgasbestandteilen in transienten Testzyklen spielte die Ansprechzeit des Messgeräts. In Abb. 6-8 ist das Ansprechverhalten der für die Ammoniakmessung verwendeten Messstrecke dargestellt.

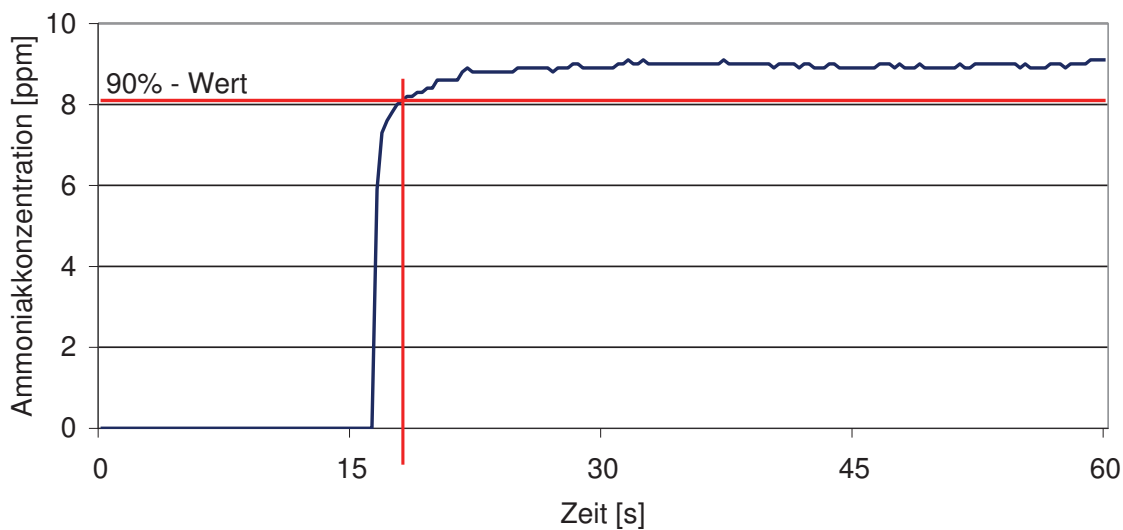


Abb. 6-8: Ansprechzeit des Messeingangs am CI-MS bei der Bestimmung von NH_3 (Kalibriergas 9,4 ppm NH_3)

Die T_{90} -Zeit lag etwas oberhalb einer Sekunde und ermöglichte so eine schnelle Bestimmung der Ammoniakemissionen am Ausgang des SCR-Katalysators. Für die Kalibrierung des Messgeräts waren zusätzlich zum Messgaseingang diverse Kalibriereingänge vorhanden, die aufgrund des geringeren Gasdurchflusses jedoch deutlich höhere Ansprechzeiten aufwiesen. Das Gerät wurde am Anfang jedes Messtages mit reinem Stickstoff als Nullwert und einem Kalibriergas mit 20,6 ppm

Ammoniak in Helium kalibriert. Dabei wurde der Kalibrierungsgaseingang für 30 Minuten aktiv geschaltet. Nach der Kalibrierung war eine Einlaufzeit von 30 Minuten bis zur ersten Messung einzuhalten, da der Ammoniakwert nur sehr langsam wieder zur Basislinie zurückkehrte und somit die geringen Ammoniakemissionen des Prüfmotors innerhalb dieser Zeit nicht exakt bestimmt werden konnten. Diese Einlaufzeit ergibt sich aufgrund der Adsorption an Oberflächen, die bereits Krahl et al. (1996) bei der Onlinemessung von Ammoniak feststellten.

6.3.3 Carbonyle

Die Emissionen von Aldehyden und Ketonen wurden mit DNPH-Kartuschen bestimmt. Diese Kartuschen enthielten Silikagel, das mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) beschichtet war. Wurden Aldehyde oder Ketone über das DNPH geleitet, entstanden die analogen 2,4-Dinitrophenylhydrazone nach der in Abb. 6-9 enthaltenen Reaktion.

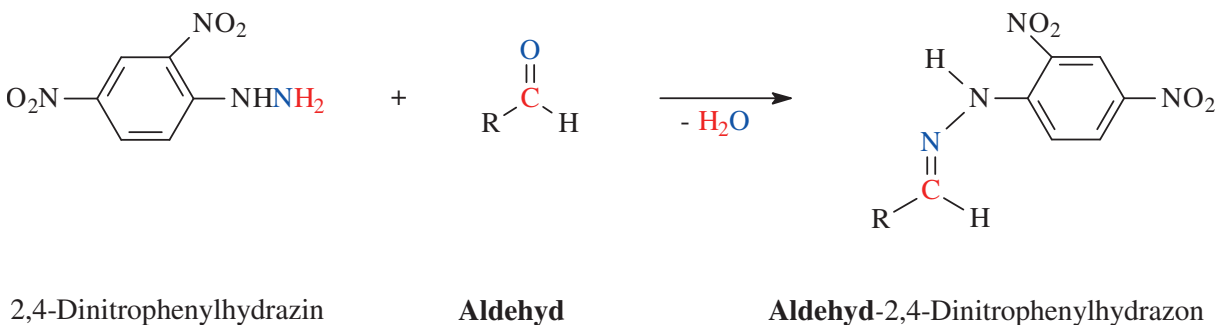


Abb. 6-9: Beispielhafter Nachweis eines Aldehyds durch Derivatisierung zum Hydrazone

Die Probenahme erfolgte aus dem gefilterten Rohabgas. Das Abgas wurde bis zur Kartusche beheizt, so dass keine Kondensation auftrat. Die Flussgeschwindigkeit durch die Kartuschen betrug unabhängig vom Abgasvolumenstrom konstant 0,5 L/min.

Da DNPH mit Stickstoffdioxid (NO₂) aus dem Abgas reagiert, war vor die DNPH-Kartuschen noch eine Kartusche mit Kaliumiodid geschaltet, die zur Abscheidung von Oxidationsmitteln verwendet wurde. Das NO₂ wurde reduziert, so dass elementares Iod und Kaliumnitrit in der Kartusche abgeschieden wurden und die Anreicherung von Aldehyden und Ketonen in der DNPH-Kartusche nicht mehr beeinflusst wurde.

Der Reaktionsverlauf ist in den Gleichungen (1) und (2) dargestellt. Dieses Verhalten wird auch zum qualitativen Nachweis von Oxidationsmitteln durch angefeuchtetes Iodstärkepapier verwendet, wobei das I₂ in dem Fall mit der Stärke einen blauschwarzen Komplex bildet (Riedel, 2010).

Die gebildeten 2,4-Dinitrophenylhydrazone wurden mit Acetonitril aus den Kartuschen in einen 2 mL-Messkolben überführt. Diese Lösung wurde mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) analysiert.

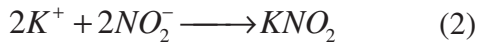
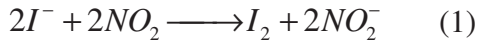


Abb. 6-10: Abscheidung des Oxidationsmittels NO_2 aus dem Abgas in Kaliumiodidkartuschen

Als HPLC-System wurde eine Anlage Modell L-2480 der Firma VWR/Hitachi verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Diodenarraydetektor L-2450. Das DAD-Spektrum diente zur Identifizierung der Substanzen. Zur Auswertung wurde das Chromatogramm bei der Wellenlänge 370 nm herangezogen. Die Kalibrierung des Systems erfolgte mit einem Carbonylstandard mit 13 Einzelsubstanzen (Fa. Cerilliant), die in Tabelle 6-2 mit den verwendeten Abkürzungen angegeben sind.

Elutionsreihenfolge	Analyt	Abkürzung
1	Formaldehyd-DNPH	Form
2	Acetaldehyd-DNPH	Acet
3	Acrolein-DNPH	Acro
4	Aceton-DNPH	
5	Propionaldehyd-DNPH	Prop
6	Crotonaldehyd-DNPH	Crot
7	Methacrolein-DNPH	Meth
8 + 9	2-Butanon-DNPH und n-Butyraldehyd-DNPH	Buton/Buty
10	Benzaldehyd-DNPH	Benz
11	Valeraldehyd-DNPH	Valer
12	m-Tolualdehyd-DNPH	Tolu
13	Hexaldehyd-DNPH	Hexa

Tabelle 6-2: Einzelsubstanzen des Carbonylstandards

Die jeweils ermittelten Acetonkonzentrationen wurden wegen des möglichen Eintrags in die Proben durch Verwendung als Lösemittel im Labor nicht angegeben, um Missweisungen vorzubeugen.



Die Bestimmung der Carbonyle mittels HPLC wurde von Frau Dipl.-Ing. Barbara Fey durchgeführt und zur Erstellung der Ergebnisgraphiken übergeben.

Die technischen Daten für die verwendete Säule sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst.

Hersteller	Merck
Säulenlänge	250 mm
Innendurchmesser	4,6 mm
Korngröße	5 μm
Säulentemperatur	36 °C
Injektionsvolumen	10 μL
Mobile Phase	Wasser/Acetonitril (Gradientenprogramm) Minute 0-2: 34% H ₂ O - 66% C ₂ H ₃ N Minute 2-11: lineare Steigerung C ₂ H ₃ N auf 100% Minute 11-14: 100% C ₂ H ₃ N Minute 14-15: lineare Reduzierung C ₂ H ₃ N auf 66% Minute 15-24: 34% H ₂ O - 66% C ₂ H ₃ N
Fluss	0,5 mL/min

Tabelle 6-3: Technische Daten und Betriebsdaten der HPLC-Säule LiChrospher® 100 RP-18

6.3.4 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Probenahmeeinrichtung für die Bestimmung partikelgebundener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe war in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 (1989) aufgebaut. Der Probegasstrom von 25 L/min wurde aus dem unverdünnten Abgas entnommen und mit Hilfe einer Vakuumpumpe über eine Kühlkolonne bestehend aus einem Dimroth- und einem Intensivkühler gesogen. Am Ende der Kühlstrecke erfolgte die Sammlung der Partikel auf PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern (Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall). Zusätzlich wurden aus der Gasphase Komponenten in dem Kühlsystem, das mit auf -15 °C temperiertem Kühlmittel versorgt wurde, abgeschieden und bildeten ein Kondensat, das mit 80 mL Methanol aus den Kühlkolonnen in einen 250 mL Rundkolben gespült und ebenfalls untersucht wurde. Die Extraktion der Filter erfolgte mit 40 mL Toluol in einem Serienextraktor fexIKA 50 (Fa. IKA) und wurde für vier Stunden durchgeführt. Nach Abschluss der Extraktion und einer Einengung der Probe im Rotationsverdampfer wurde die Probe in Acetonitril umgelöst.



Den Kondensaten wurde vor der Extraktion zunächst der interne Standard para-Quaterphenyl zugesetzt. Nach dem Überführen in einen Scheidetrichter wurden 25 mL einer 1:1-Mischung Toluol:Dichlormethan zugegeben. Dann wurden 20 mL H₂O zugegeben, damit es zu einer Phasentrennung kam. Anschließend wurde die Probe für fünf Minuten im Ultraschallbad extrahiert und dann geschüttelt. Abschließend erfolgte das Ablassen der unteren Phase aus Toluol und Dichlormethan aus dem Scheidetrichter. Im Anschluss wurde der Extraktionsvorgang mit der Zugabe von 25ml 1:1-Mischung Toluol:Dichlormethan noch zweimal wiederholt. Die Extrakte aller drei Extraktionen wurden in einem Rundkolben vereinigt und der Kolbeninhalt wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren umgelöst.

Name	Anzahl der Ringe	Verwendete Abkürzung	Toxizitätsäquivalenzfaktoren
Naphthalin	2	Nap	0,001
Acenaphthen	3	Ace	0,001
Fluoren	3	Flu	0,001
Phenanthren	3	Phe	0,001
Anthracen	3	Ant	0,01
Fluoranthen	4	Fla	0,001
Pyren	4	Pyr	0,001
Benz[a]anthracen	4	BaA	0,1
Chrysen	4	Chr	0,01
Benzo[b]fluoranthen	5	BbFla	0,1
Benzo[k]fluoranthen	5	BkFla	0,1
Benzo[a]pyren	5	BaPyr	1
Dibenz[a,h]anthracen	5	DBAnt	5
Benzo[ghi]perylen	6	BPer	0,01
Indeno[1,2,3-cd]pyren	6	IPyr	0,1
Acenaphthylen	3	nicht fluoreszierend	0,001

Tabelle 6-4: Liste der aus dem Abgas bestimmten PAK mit Toxizitätsäquivalenzfaktoren nach Nisbet und LaGoy (1992)

Die so generierten Proben wurden mit einer HPLC mit Fluoreszenzdetektor (Modell L-2480, Fa. VWR/Hitachi) analysiert. Die Untersuchung beinhaltete die 16 von der US-amerikanischen Umweltbehörde (EPA) als besonders relevant eingestuften PAK. Die Verbindungen sind in Tabelle 6-4 aufgeführt.

Bei der Analyse konnten jedoch nur 15 der 16 gelisteten PAK berücksichtigt werden, da das Acenaphthylen nicht fluoresziert und somit vom verwendeten Detektor nicht gemessen werden konnte. Die Eigenschaften und Betriebsdaten der verwendeten HPLC-Säule sind in Tabelle 6-5 aufgeführt.



führt. Die Analyse und Auswertung der PAK-Messungen nach der Probenahme am Motorprüfstand wurden von Frau Dipl.-Ing. Barbara Fey durchgeführt.

Hersteller	Merck
Säulenlänge	250 mm
Innendurchmesser	4,6 mm
Korngröße	5 μ m
Säulentemperatur	36 °C
Injektionsvolumen	0,1 mL
Mobile Phase	Wasser/Acetonitril (Gradientenprogramm) Minute 0-7: 45% H ₂ O - 55% C ₂ H ₃ N Minute 7-19,5: lineare Steigerung C ₂ H ₃ N auf 70,5% Minute 7-22,5: lineare Steigerung C ₂ H ₃ N auf 100% Minute 22-45: 100% C ₂ H ₃ N Minute 45-46: lineare Reduzierung C ₂ H ₃ N auf 55% Minute 46-51: 45% H ₂ O - 55% C ₂ H ₃ N
Fluss	1,5 mL/min

Tabelle 6-5: Technische Daten und Betriebsdaten der HPLC-Säule Supelcosil LC-PAH

Wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben gehören PAK zu den karzinogenen chemischen Verbindungen. Die biologische Aktivität der einzelnen Verbindungen ist jedoch unterschiedlich groß. Zum Vergleich der schädigenden Auswirkungen von PAK-Gemischen als Summenparameter ist es nötig, die einzelnen PAK über Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) zueinander zu gewichten. Dabei wurden für die Gewichtung der einzelnen PAK analog zu Schaak (2012) die Toxizitätsäquivalenzfaktoren aus Nisbet und LaGoy (1992) verwendet (Tabelle 6-4), die die biologische Aktivität der untersuchten PAK auf die des Benzo[a]pyren beziehen. Somit lässt sich durch Normierung der aus dem Abgas ermittelten PAK-Massen auf die Wirkung des Benzo[a]pyrens ein Summenparameter zum Vergleich der unterschiedlichen Kraftstoffe bestimmen.

6.3.5 Mutagenität

Für die Untersuchung der Partikel auf ihre Mutagenität wurde analog zur Probenahme der PAK verfahren. Gasförmige Komponenten wurden durch Verwendung eines Intensivkühlers bei -15 °C als Kondensat abgeschieden. Die Ablösung von an der Glaswand adsorbierten Komponenten erfolgte durch Spülen mit 80 mL Methanol. Die belegten Filter und die Kondensatkolben wurden bei -20



°C gelagert und gefroren in das Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA) transportiert. Dort wurden die Extraktionen und die weitere Aufarbeitung der Proben sowie die Untersuchung auf mutagene Wirkungen durch die Arbeitsgruppe von Prof. Jürgen Bünger durchgeführt.

Die filtergesammelten Partikulate wurden einer Soxhlet-Extraktion mit 150 mL Dichlormethan im Dunkeln unterzogen (Claxton, 1983). Zur Bestimmung der organisch löslichen Anteile des Partikulats wurden die Filter vor und nach der Extraktion gewogen und so die Massendifferenz ermittelt. Die gewonnenen Extrakte sowie die Kondensate wurden im Rotationsverdampfer reduziert und unter einem Stickstoffstrom weiter eingetrocknet. Für den Ames-Test erfolgte eine Lösung des eingetrockneten Extrakts in 4 mL DMSO (Bünger et al., 1998).

Die hier vorliegende Studie benutzte das revidierte Standardtestprotokoll von Maron und Ames aus dem Jahr 1983 mit den Teststämmen TA 98 und TA 100. TA 98 deckt Rasterschub-Mutationen und TA 100 Basenpaar-Substitutionen auf. Die Teststämme wurden freundlicherweise von Prof. B.N. Ames zur Verfügung gestellt. Die Tests wurden mit und ohne metabolische Aktivierung durch mikrosomale Monooxygenasen (S9-Fraktion) durchgeführt. Dafür wurde mit Phenobarbital und Benzoflavon induziertes S9 von der Firma Trinova Biochem, Gießen, LOT No 2427, Herstellung 01.06.2009 benutzt. Die Herstellung des S9-Mix erfolgte nach der Anleitung von Maron und Ames (1983). Die Mutagene Methylmethansulfonat (MMS), 2-Aminofluoren (2-AF) und 3-Nitrobenzanthron (3-NBA) wurden als Positivkontrollen verwandt.

Direkt vor dem Testverfahren wurden die Extrakte in 4 mL DMSO gelöst. Ebenfalls unter Verwendung von DMSO wurde eine absteigende Verdünnungsreihe hergestellt, die für die Tests eingesetzt wurde. 2-AF (100 µg/mL) und 3-NBA (10 ng/mL) wurden ebenfalls in DMSO gelöst. MMS wurde mit destilliertem Wasser (10 µg/mL) verdünnt.

Flüssiger Top-Agar (2,5 mL), der 0,05 mMol Histidin und 0,05 mMol Biotin enthielt, wurde mit 100 µL einer Testkonzentration der Extrakte und 100 µL einer Übernachtskultur eines Teststammes gemischt. Nach kurzem Schütteln auf einem Vortex wurde das Gemisch direkt auf eine Minimal-Agarplatte, die Vogel-Bonner-E-Medium enthielt, verteilt. Jede Testkonzentration wurde mit beiden Teststämmen und mit und ohne Zusatz von 4%-igem S9 untersucht. Jeder Extrakt wurde mindestens dreifach getestet.

Die Kolonienzahl der Rückmutanten auf den Petrischalen wurde nach 48 Stunden Inkubation bei 37 °C im Dunkeln gezählt. Das Hintergrundwachstum der Bakterien wurde regelmäßig mittels Lichtmikroskopie überprüft, da hohe Konzentrationen der Extrakte toxisch auf die Teststämme wirken und zu einer Ausdünnung des Hintergrundes sowie zu einem Rückgang der Mutationen führen. Die Auszählung der Platten wurde mit Hilfe eines elektronischen Kolonienzählgerätes (Biocount 5000 Pro A, Biosys, Karben, Deutschland) durchgeführt. Routinemäßig wurden zur Kontrolle 10% der



Platten handgezählt. Als Maß für die Stärke der Mutagenität wurde die Steigung des initialen linearen Teils der Kurve herangezogen (Krewski et al., 1992). In den vorliegenden Untersuchungen wurden die Ergebnisse als positiv gewertet, wenn die Kolonienzahl der Rückmutationen auf den Petrischalen einen dosisabhängigen, reproduzierbaren Anstieg aufwies (Mortelmans und Zeiger, 2000). Standardmäßig wurde die Signifikanz des Anstiegs der Dosis-Wirkungs-Kurven mittels linearer Regression geprüft. (Der Absatz Mutagenität wurde von Prof. Bünger für Munack et al. (2013) verfasst und mit kleinen Änderungen übernommen)

6.3.6 Partikelzusammensetzung

Die Analyse der organisch löslichen Fraktion des Partikulats erfolgte mit den für die Partikelmasse aus dem verdünnten Abgas belegten Filtern (siehe Kapitel 6.2.4). Nach Belegung und Wägung wurden die Filter nach dem Flextra-Verfahren (Fa. IKA) mit Cyclohexan für vier Stunden extrahiert und anschließend für 24 Stunden in der Klimakammer konditioniert. Aus der Differenz der Wägung des belegten Filters und des extrahierten Filters ergab sich der organisch lösliche Anteil der Partikelmasse. Auch anhand der für die Bestimmung der Mutagenität belegten Filter erfolgte am IPA nach der Extraktion eine erneute Wägung und eine Ermittlung der organisch löslichen Fraktion. Somit sind für die SOF zwei auf unterschiedlichen Messverfahren basierende Werte ermittelt worden. Dabei beziehen sich die einen Werte auf die Partikelmassefilter, die nach den Normvorgaben für die Partikelprobenahme belegt wurden und die anderen auf die nach dem Messverfahren für PAK und Mutagenität belegten Filter, bei dem das Abgas auf Temperaturen in der Größenordnung von 15 °C herunter gekühlt wurde. Damit lag die Probenahmetemperatur hier deutlich niedriger als die bei der PM-Probenahme von 30 bis 40 °C. Somit sind auch Unterschiede in der Zusammensetzung der gesammelten Fraktionen zu erwarten, da bei der niedrigeren Temperatur auch Verbindungen auf den Filtern abgeschieden werden konnten, die erst unterhalb von 40 °C kondensieren. Somit sollten die organisch löslichen Anteile bei den Mutagenitätsfiltern größer sein als bei den PM-Filtern. Aufgrund dieser Unterschiede wird bei der Ergebnisdarstellung immer Bezug auf das verwendete Probenahmesystem genommen.

6.4 Analyse von Kraftstoffeigenschaften

Da es sich bei den eingesetzten Biokraftstoffen zum Teil um neu entwickelte Komponenten wie beispielsweise einen durch Metathese veränderten Biodiesel und somit um einen völlig neuartigen Kraftstoff handelt, waren vor dem Einsatz in Motoren einige grundlegende Eigenschaften der Kraftstoffbestandteile und der Mischungen zu prüfen. Dazu gehörten insbesondere das Verhalten mit anderen Betriebsstoffen und die Materialverträglichkeit. Weiterhin war für die Metathesekraftstoffe



und die erstellten Kraftstoffmischungen aus DK, RME und HVO die Bestimmung einiger grundlegender Kraftstoffeigenschaften (z.B. Siedeverläufe, Dichte, Viskosität) von besonderem Interesse, um die verwendeten Kraftstoffe besser einschätzen und das Emissionsverhalten besser bewerten zu können. Im Folgenden werden die Methoden zur Bestimmung dieser Eigenschaften näher beschrieben.

6.4.1 GC-FID-Analyse

Zur abschätzenden Analyse der Zusammensetzung von Biodiesel im Vergleich zu den Metatheseprodukten wurde ein Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor Star 3600 CX der Firma Varian eingesetzt. Die technischen Daten für die Kapillarsäule des Gaschromatographen und die eingesetzte Methode sind in Tabelle 6-6 angegeben. Da das System ohne einen Abgleich mit einem Standard verwendet wurde, lassen sich nur vergleichende Aussagen zu den eingesetzten und erzeugten Kraftstoffen treffen. Mit der verwendeten Methode ohne Standard war es nicht möglich, einzelne Komponenten und deren exakte Konzentration im Kraftstoff zu bestimmen, da keine Vergleichsgröße mit bekannter Konzentration gemessen wurde.

Hersteller	Restek
Stationäre Phase	Crossbond 100% Dimethyl-polysiloxan
Polarität	stark unpolar
Säulenlänge	10 m
Innendurchmesser	0,53 mm
Filmdicke	2,65 μm
Temperaturbereich	-60 bis 400 °C
Temperaturgradient	50 °C (3 min) - 15 °C/min - 300 °C (5 min)
Splitverhältnis	Splitless-Modus
Trägergasfluss (bei 50 °C)	12,8 mL/min
Injektortemperatur	300 °C isotherm
Detektortemperatur	300 °C isotherm
Injektionsvolumen	1 μL

Tabelle 6-6: Geräte- und Betriebsdaten für die GC-FID-Analyse

6.4.2 Siedeverläufe

Die Siedelinien der einzelnen Kraftstoffe wurden mit Hilfe der simulierten Destillation nach ASTM D2887 mit einem Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor 7890A der Firma Agilent am Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC) ermittelt.

Hersteller	Agilent
Stationäre Phase	Crossbond 100% Dimethyl-polysiloxan
Polarität	stark unpolar
Säulenlänge	5 m
Innendurchmesser	0,53 mm
Filmdicke	0,15 μm
Temperaturbereich	-60 bis 400 °C
Temperaturgradient	40 °C - 20 °C/min - 350 °C
Splitverhältnis	10:1
Trägergasfluss	14 mL/min
Injektortemperatur	350 °C
Detektortemperatur	350 °C
Injektionsvolumen	0,5 μL

Tabelle 6-7: Geräte- und Betriebsdaten für die simulierte Destillation

Die Messungen wurden von Dipl.-Ing. (Fh) A. Mäder unterstützt. Das Messgerät wurde mit dem Siedestandard Polywax 1000 der Firma Restek kalibriert. Mit diesem Messverfahren ließ sich sehr schnell eine exakte Aussage über das Siedeverhalten eines Kraftstoffs treffen. In Tabelle 6-7 finden sich die wichtigsten Geräte- und Betriebsdaten des Messsystems.

6.4.3 Viskositätsmessung

Die Bestimmung der Viskosität und der Dichte erfolgte mit einem Stabinger Viskosimeter SVM 3000 der Firma Anton Paar. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde das Gerät des TAC zur Verfügung gestellt.

Als Messtemperaturen wurden die Vorgaben aus den Kraftstoffnormen von 15 °C für die Dichtebestimmung und 40 °C für die Messung der kinematischen Viskosität verwendet. Davon abweichende Temperaturen, die beispielsweise bei der Ermittlung des temperaturabhängigen Viskositätsverlaufs angewendet wurden, sind an entsprechender Stelle erläutert.



Die Messung der Dichte erfolgte mithilfe eines Biegeschwingers, dessen Schwingfrequenz sich abhängig von der Dichte des enthaltenen Mediums ändert. Die Viskosität wurde aus der Drehzahl eines im Prüfmedium reibungsfrei schwimmenden Rotors ermittelt. Aus der Drehzahl ergab sich die dynamische Viskosität, aus der mit Hilfe der gemessenen Dichte die kinematische Viskosität ermittelt werden konnte (Anton Paar, 2013).

Für die Messung wurden jeweils ca. 3 mL der Probe mit Hilfe einer Spritze in das Gerät gegeben. Anschließend erfolgte die Messung von Dichte und Viskosität als Zweifachbestimmung. Danach wurde die Messzelle mit 3 mL Toluol gespült und eine Nullmessung durchgeführt. Erreichten die Messwerte nach einmaliger Reinigung den Nullwert nicht, so wurde erneut mit 3 mL Toluol gereinigt. Nach der Reinigung konnte die Messung der nächsten Probe erfolgen.

6.4.4 Mischbarkeit mit anderen Kraftstoffen und Motoröl

Da die Kraftstoffe in den Motortests sowohl als Reinkraftstoffe als auch als Blends aus unterschiedlichen biogenen Komponenten und fossilem Dieselkraftstoff eingesetzt werden sollten, war eine Mischbarkeit dieser Komponenten zu gewährleisten. Unter Mischbarkeit versteht man die qualitative Aussage, dass bei der Vermengung von mindestens zwei verschiedenen Flüssigkeiten diese sich vollständig unter Bildung einer einzigen homogenen Phase mischen. Einen großen Einfluss auf die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten hat ihre Polarität. Polare Flüssigkeiten lassen sich gut mit anderen polaren Flüssigkeiten mischen und unpolare Flüssigkeiten mit anderen unpolaren Flüssigkeiten (Munack et al., 2011b). Allerdings gibt es kein absolutes Maß für die Polarität von Substanzen, so dass eine Vorhersage der Mischbarkeit nur theoretisch nach folgendem Leitsatz möglich ist:

Die Mischbarkeit ist umso besser, je ähnlicher die Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen der einen Komponente und denen einer weiteren Komponente sind (Munack et al., 2011b; Schmuck et al., 2008).

Bezüglich der Mischbarkeit wurden zum einen Kraftstoffmischungen mehrerer Komponenten auf die Bildung von Präzipitaten und deren Auflösung durch die Zugabe von Alkoholen untersucht.

Zum anderen erfolgte eine Untersuchung des Verhaltens von Metathesekraftstoff im Motoröl, da im Motorbetrieb ein ständiger Eintrag geringer Kraftstoffmengen in das Motoröl auftritt. Für die Untersuchungen wurde das Superleichtlauföl DIMO Premium, SAE 10W-40 der Karl H. Heusmann KG verwendet.

Diese Öl-Kraftstoff-Gemische wurden unter unterschiedlichen Bedingungen gelagert, um Wechselwirkungen ermitteln zu können. Die Lagerung der Proben erfolgte bei -18 °C und Raumtemperatur für 24 Stunden und bei 90 °C für 22,5 Stunden. Der Beprobung bei 90 °C lag das in Abb. 6-11 dargestellte Temperaturprofil zu Grunde.

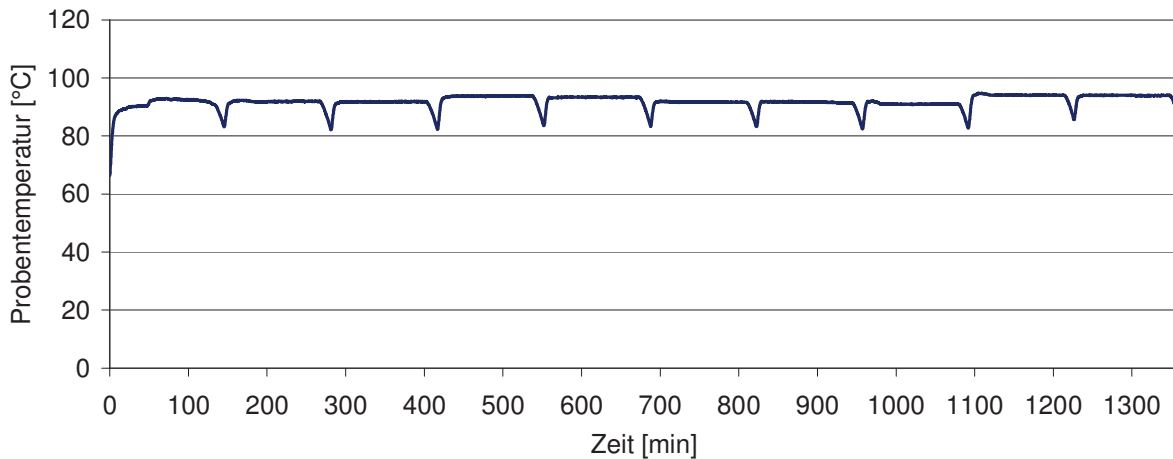


Abb. 6-11: Temperaturverlauf der Wärmeeinwirkung

Es setzt sich aus zehn Heizphasen von 120 Minuten und sich jeweils anschließenden Abkühlzeiten von 15 Minuten zusammen. Die Temperatur von 90 °C wurde gewählt, da sie in der Größenordnung der Öltemperatur bei Motorbetrieb im Testzyklus entspricht. Die Heizphasen von 120 Minuten waren durch die Apparatur bedingt, die an dieser Stelle keine Variationen zuließ. Nach der Lagerung erfolgte dann eine Sichtprüfung der Gemische.

6.4.5 Materialverträglichkeit

Für einen neuen Kraftstoff ist die Verträglichkeit mit den unterschiedlichen Materialien, die mit ihm in Kontakt kommen, entscheidend. Um eine erste Abschätzung bezüglich des Materialverhaltens treffen zu können, sollten zwei unterschiedliche Materialproben in Anlehnung an DIN EN ISO 175 auf ihre Beständigkeit gegenüber dem Metathesekraftstoff untersucht werden.

Zu diesem Zweck wurden die Proben für einen Zeitraum von sieben Tagen bei einer Temperatur von 70 °C in 70 mL des Metathesekraftstoffs (Metathese L, siehe Tabelle 6-8) gelagert. Um konstante Temperaturbedingungen gewährleisten zu können, befanden sich die Probegefäße gemeinsam in einem Wasserbad und die Temperatur wurde in einem weiteren Reagenzglas mit DK und Thermometer überwacht. Als Vergleichswerte dienten die Lagerung in fossilem Diesekraftstoff und in Rapsölmethylester. Außerdem wurden Referenzproben bei 22 °C und 45% Luftfeuchtigkeit in einer Klimakammer gelagert. Als Probekörper wurden Zugversuchsproben vom Typ 1A nach DIN EN ISO 527-2 aus Polyamid (PA 66 Ultramid A3K) und High Density Polyethylene (HDPE Lupolen 4261) verwendet. Die Auswahl der Materialien erfolgte in Rücksprache mit einem OEM und der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM). Beide Materialien sind als biodieselbeständig eingestuft. Vor Beginn der Auslagerung wurden die einzelnen Proben je dreimal gewogen, um die ursprüngliche Masse zu bestimmen. Nach der Auslagerung erfolgten dann die Bestimmung der Mas-



senänderung sowie eine Sichtprüfung der Proben. Anschließend wurden im Zugversuch der Elastizitätsmodul und die Zugfestigkeit nach DIN EN ISO 527-2 bestimmt. Sämtliche Untersuchungen wurden vom Labor für Werkstofftechnik der Hochschule Coburg als Dreifachbestimmung mit einer Universalprüfmaschine Typ Z100 (Fa. Zwick/Roell) durchgeführt. Der Elastizitätsmodul beschreibt den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung eines Werkstoffs. Dabei wird die Spannung in Kraft pro Fläche und die Dehnung als Längenänderung angegeben. Somit gibt der E-Modul das Verhalten der Proben im elastischen Bereich an. Die Zugfestigkeit hingegen gibt die maximale Kraft pro Querschnittsfläche an, die das Material aufnehmen kann. Dabei wird auch der Bereich der plastischen Verformung mit einbezogen. Für die übrigen verwendeten Kraftstoffe erfolgte keine Untersuchung der Materialverträglichkeit, da diese bereits am Markt etabliert sind.

6.5 Verwendete Kraftstoffe und Kraftstoffmischungen

Der für die Vergleichsmessungen und die Erstellung von Kraftstoffblends verwendete fossile Dieselmotorkraftstoff (DK) entspricht der CEC RF-06-03 Richtlinie. Sämtliche Dieselmotorkraftstoffe wurden von der Fa. Haltermann GmbH bezogen. Über den Messzeitraum von drei Jahren kamen vier verschiedene Kraftstoffchargen zum Einsatz. Die entsprechenden Analysen finden sich in Tabelle 11-1 im Anhang. Beim Vergleich der Referenzkraftstoffe treten von Charge zu Charge geringe Unterschiede auf, die sich auch auf die Emissionen auswirken können. Aufgrund der in Bezug auf die Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 jedoch deutlich enger gefassten Vorgaben durch die CEC Guideline RF-06-03 sollte der Einfluss unterschiedlicher Kraftstoffchargen minimal sein, auch wenn er nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Dieser Umstand ist beim Vergleich von verschiedenen Messreihen unbedingt zu beachten. Innerhalb einer Messreihe erfolgten jedoch aus eben diesen Gründen keine Wechsel des DK.

Für die durchgeführten Messungen wurde auf Grund der großen Relevanz im europäischen Markt RME verwendet. Analysen der verwendeten Reinkraftstoffe finden sich in Tabelle 11-4 im Anhang. Auch beim RME wurden ähnlich dem DK drei unterschiedliche Chargen verwendet. Abgesehen von der Vergleichsmessreihe der Methylester kam RME als Blendkomponente mit unterschiedlichen Konzentrationen in fossilem Dieselmotorkraftstoff zum Einsatz. Dabei wurden Konzentrationen von 7%, 20%, 30% und 50% RME-Gehalt in Dieselmotorkraftstoff untersucht. Die entsprechenden Kraftstoffe sind als B7, B20, B30 und B50 bezeichnet.

Als zweite biogene Komponente wurde hydriertes Pflanzenöl verwendet, das von der Firma NesteOil bezogen wurde. Bei den Emissionsuntersuchungen kam HVO sowohl als Reinkraftstoff als auch als Blend mit 20% und 50% HVO in fossilem DK zum Einsatz. Die Blends werden im



weiteren Verlauf als HVO20 und HVO50 bezeichnet. Die Analysedaten zum verwendeten HVO finden sich in Tabelle 11-7 im Anhang.

Als dritte verwendete biogene Komponente wurde ein Metathesekraftstoff erprobt. Da dieser Kraftstoff im Gegensatz zu DK, HVO und RME im Rahmen der hier dargestellten Arbeiten erstmalig für Tests an Nutzfahrzeugmotoren verwendet wurde und somit noch nicht etabliert ist werden die Kraftstoffeigenschaften eingehender betrachtet als bei den anderen verwendeten Komponenten. Die Herstellung des Metathesekraftstoffs fand nur im Labormaßstab mit bis zu 20 Litern pro Charge statt und ist bei Montenegro und Meier (2012) und Munack et al. (2013) näher beschrieben. Sämtliche Metathesekraftstoffe sind durch die Arbeitsgruppe von Prof. Michael Meier am Karlsruhe Institute of Technology (KIT) synthetisiert und für die Untersuchungen geliefert worden. Da die Entwicklung der Kraftstoffe und die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Kraftstoffuntersuchungen parallel erfolgten, sind für die einzelnen Versuche unterschiedliche Kraftstoffchargen verwendet worden. Hauptbestandteil der Weiterentwicklungen in der Kraftstoffherstellung waren die Variation des für die Metathese zum RME hinzugefügten 1-Hexen-Anteils von 0 bis 100 mol%, die Vergrößerung der produzierten Kraftstoffmenge, die Reduktion des erforderlichen Katalysatoranteils und die Entwicklung eines Reinigungsverfahrens zur Entfernung des Katalysators. Ausführliche Informationen zu den Entwicklungsschritten finden sich bei Munack et al. (2013). Insgesamt wurden 14 Chargen von Metatheseprodukten hergestellt, die in Tabelle 6-8 aufgelistet sind. Diese Anzahl verschiedener Chargen macht eine differenzierte Betrachtung der Metathesekraftstoffe ebenfalls erforderlich.

Die ersten nicht aufgereinigten Produkte Metathese A bis Metathese C wurden im 100 mL-Maßstab geliefert, so dass sie für erste Versuche zur Gewährleistung der Mischbarkeit mit anderen Kraftstoffen und mit Motoröl, für die nur geringe Volumina erforderlich waren, verwendet werden konnten. Im nächsten Schritt wurde der Einfluss des 1-Hexen-Anteils betrachtet, der zur Erzeugung der Proben Metathese D und Metathese E führte, die jedoch nur zu einer ersten Abschätzung des Emissionsverhaltens am Einzylindermotor verwendet wurden und daher in Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet werden. Nach der endgültigen Wahl des Katalysators erfolgte eine erneut Betrachtung des 1-Hexen-Anteils mit einer feineren Abstufung durch die Erzeugung von Metathese F bis Metathese L, die zur Bestimmung des Einflusses auf das Siedeverhalten genutzt wurden. Die Untersuchung der Materialverträglichkeit zur Abschätzung der Funktionsfähigkeit der Metathesekraftstoffe für den motorischen Einsatz erfolgte am Metatheseprodukt L, da dieses zum entsprechenden Zeitpunkt im Projektablauf mit reduzierter Katalysatormenge hergestellt wurde und vor allem im für die Auslagerung der Proben erforderlichen Volumen von ca. 500 mL verfügbar war. Die mit Metathese M und Metathese N bezeichneten Produkte wurden als 20%-Blends in DK für die Emissionsuntersuchungen am Nutzfahrzeugmotor OM 904 LA und die Bestimmung der



Umsatzraten des Katalysators verwendet. Die Wahl eines 20%-Blends ergab sich aufgrund des herstellbaren Metathesekraftstoffvolumens im Vergleich zum für die Tests erforderlichen Volumen. Die Produktauswahl erfolgte wegen des hohen RME-Anteils (100% bei Metathese M) bzw. wegen der dem DK am nächsten liegenden Siedelinie (Metathese N) (siehe 7.1). Der genaue Auswahlvorgang der beiden Kraftstoffe ist bei Munack et al. (2013) anhand von Bewertungstabellen beschrieben.

Probenbezeichnung	Reinigung	Beschreibung	Katalysatormenge
Metathese A	nein	keine Angabe	k.A.
Metathese B	nein	60% Kreuz- 40% Selbstmetathese	k.A.
Metathese C	nein	71% Kreuz- 29% Selbstmetathese	k.A.
Metathese D	ja	1eq:1eq Biodiesel:1-Hexen	0,20% eq
Metathese E	ja	Selbstmetathese (reiner RME)	0,10% eq
Metathese F	ja	1 eq:1 eq RME:1-Hexen	0,05 mol%
Metathese G	ja	1 eq:0,5 eq RME:1-Hexen	0,05 mol%
Metathese H	ja	1 eq:0,2 eq RME:1-Hexen	0,05 mol%
Metathese I	ja	1 eq:0,4 eq RME:1-Hexen	0,05 mol%
Metathese J	ja	1 eq:0,6 eq RME:1-Hexen	0,05 mol%
Metathese K	ja	1 eq:0,8 eq RME:1-Hexen	0,05 mol%
Metathese L	ja	Selbstmetathese (reiner RME)	0,017 mol%
20 Liter-Chargen für Nutzfahrzeugmotor			
Metathese M	ja	Selbstmetathese (reiner RME)	0,02 mol%
Metathese N	ja	1 eq:0,8 eq RME:1-Hexen	0,05 mol%

Tabelle 6-8: Verwendete Metatheseprodukte mit RME:1-Hexen-Verhältnis

Zur Erhöhung der biogenen Anteile im Dieselmotorkraftstoff sollten in einer weiteren Messreihe die beiden am Markt verfügbaren Komponenten RME und HVO mit DK zu ternären Gemischen kombiniert werden. Neben den normgerechten Kraftstoffmischungen mit möglichst hohen biogenen Anteilen erfolgte im Rahmen der ternären Gemische die Untersuchung höherer Beimischungen.

Die für die Planung der Mischungen entscheidenden Faktoren waren die Normvorgaben für den FAME-Anteil und die Dichte sowie die Stickoxidemissionen, die laut Literatur bei Beimischung von RME ansteigen (Lapuerta et al., 2008, Hoekman und Robbins, 2012) und bei HVO-Beimischung zumindest bei Nutzfahrzeugmotoren leicht zurück gehen (Kuronen et al., 2007, Knothe, 2010).



HVO26 B7 bietet zudem den Vorteil, dass der Kraftstoff in einem weiteren Projekt als Diesel R33 im Einsatz an Pkw Motoren untersucht wird und somit einen Vergleich der Ergebnisse zulässt. Für die Emissionsmessungen wurden neben HVO26 B7 drei weitere ternäre Gemische ausgewählt. Die Zusammensetzung aller Gemische sowie die aus den Komponenten berechnete Dichte der Mischungen sind gemeinsam mit den verwendeten Reinkraftstoffen in Tabelle 6-9 aufgeführt.

Bezeichnung	Mischungsanteile [% (V/V)]			Dichte [g/cm ³]	FAME-Gehalt [% (V/V)]
	DK	HVO	RME		
HVO13 B7	80	13	7	0,830	7
HVO20 B10	70	20	10	0,828	10
HVO26 B7	67	26	7	0,823	7
HVO40 B20	40	40	20	0,821	20
DK				0,833	0
HVO				0,780	0
RME				0,884	100

Tabelle 6-9: Dichte und FAME-Gehalt der ausgewählten ternären Gemische

Die Bezeichnung der Mischungsanteile als % (V/V) stammt aus den Normvorgaben zur Kraftstoffzusammensetzung und wird daher auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Bezüglich der Dichte entsprachen alle vier Mischkraftstoffe der Norm DIN EN 590:2010. Lediglich bezüglich des FAME-Gehalts stimmten zwei der Mischungen mit RME-Anteilen von 10 bzw. 20% nicht mit der DIN EN 590:2010 überein. Die nicht normgerechten Eigenschaften sind in Tabelle 6-9 rot hinterlegt.

Für die Messungen mit gesteigerter AdBlue-Masse wurden vorwiegend Kraftstoffgemische aus DK und RME verwendet, da die Erhöhung der Dosierung auf die aus der Literatur bekannten erhöhten Stickoxidemissionen bei RME-Beimischung abzielt (Lapuerta et al., 2008; Knothe, 2010; Hoekman et al., 2012). Neben den B20- und B30-Blends wurden in der Messreihe HVO und HVO26 B7 untersucht. Aufgrund der Literaturergebnisse bezüglich der Stickoxidemissionen für HVO im Einsatz an Nfz-Motoren (Kuronen und Mikkonene, 2007; Hartikka et al. 2012) sind für diesen Kraftstoff minimale NO_x-Werte zu erwarten, so dass hier der Fall einer zu hohen Dosierung untersucht werden kann. Unter der Voraussetzung eines linearen Verhaltens der Stickoxidbeimischung sowohl für HVO als auch für RME und der Annahme, dass ternäre Gemische sich bezüglich der einzelnen Komponenten gleich verhalten, sollte sich für HVO26 B7 ein dem DK ähnliches Ergebnis zeigen, das ebenfalls den Vorteil der Vergleichbarkeit mit dem Projekt Diesel R33 bietet. Hintergrund dieser Annahme ist die Kompensation des Stickoxidanstiegs durch RME mit dem Rückgang durch die HVO-Beimischung.



7 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen vorgestellt und diskutiert werden. Zu Beginn erfolgen die Bestimmung der Eigenschaften der Metathesekraftstoffe sowie die Ermittlung der Zusammenhänge für die Dosierung der AdBlue-Lösung am SCR-System. Danach angegeben sind die Messungen der limitierten und nicht limitierten Emissionen. Dabei werden zuerst die unterschiedlichen Prüfzyklen betrachtet und anschließend folgen die Ergebnisse der binären Kraftstoffgemische. Der abschließende Vergleich betrachtet dann die ternären Kraftstoffgemische und eine Variation der AdBlue-Dosierung.

7.1 Charakterisierung des Siede- und Mischverhaltens sowie der Materialverträglichkeit der Metathesekraftstoffe

Da das Hauptziel der Verwendung der Metathesereaktion die Angleichung des Siedeverhaltens von Biodiesel an Dieselkraftstoff ist, erfolgt die entsprechende Betrachtung der Siedelinien vor den für die motorischen Untersuchungen erforderlichen Verträglichkeiten mit Kraftstoffen, Motoröl und Material.

Der Einfluss auf die Absenkung der Siedelinie ergibt sich wie in Kapitel 4.4 dargestellt aufgrund der Zusammensetzung der Metatheseprodukte, die sich durch das Verhältnis der Reaktionspartner RME und 1-Hexen beeinflussen lässt. Deutlicher wird der Einfluss in Abb. 7-1. Bei einer Erhöhung des 1-Hexen-Anteils entstehen durch die Rekombination der Kettenabschnitte von 1-Hexen, die aus einem bzw. fünf C-Atomen bestehen, mit den Molekülteilen des Biodiesels kürzere Molekülketten, die zu geringeren Siedetemperaturen führen. Da bei Umsatzraten $> 90\%$ das 1-Hexen nahezu vollständig an der Reaktion beteiligt ist, ist eine Absenkung der Siedelage durch steigende molare Verhältnisse nachvollziehbar. Durch 1-Hexen steigt der Anteil der Kreuzmetathese im Vergleich zur Selbstmetathese, an der nur die RME-Moleküle teilnehmen. Durch das für die Versuche nicht regenerativ hergestellte 1-Hexen sinkt jedoch auch der regenerative Anteil des Kraftstoffs. Aufgrund der Unterschiede in der molaren Masse zwischen RME (Ölsäure: 232 g/mol) und 1-Hexen (84 g/mol) beträgt der Anteil der regenerativ erzeugten Kraftstoffmasse auch bei einem molaren Mischungsverhältnis von 1:1 noch über 70%.

Weiterhin ist offensichtlich, dass der Siedeverlauf bei Einsatz von Selbstmetathese ohne 1-Hexen den des Biodiesels schon im Bereich von 30 bis 40% erreicht. Dieses Verhalten ergibt sich aus dem Umstand, dass bei der Selbstmetathese zu über 50% die auch im RME mit 60% als Hauptkomponente enthaltene Ölsäure (C18:1) gebildet wird (siehe Abb. 4-2). Aufgrund der mit ca. 15% ebenfalls gebildeten Selbstmetatheseprodukte SM5 und SM6 (siehe Abb. 4-1) übersteigt die Siedelage

die des RME. Dieses Verhalten repräsentiert das Produkt Metathese L in Abb. 7-1. Bei einem hohen 1-Hexen-Anteil von 1:1 erreicht die Siedelinie den RME-Wert erst bei ca. 75%, da in diesem Fall die Kreuzmetathese überwiegt und der Anteil der höher siedenden Selbstmetatheseprodukte zurück geht. Aus allen Produkten, deren Siedeverläufe in Abb. 7-1 dargestellt sind, wurde der Katalysator nach dem bei Munack et al. (2013) beschriebenen Verfahren entfernt.

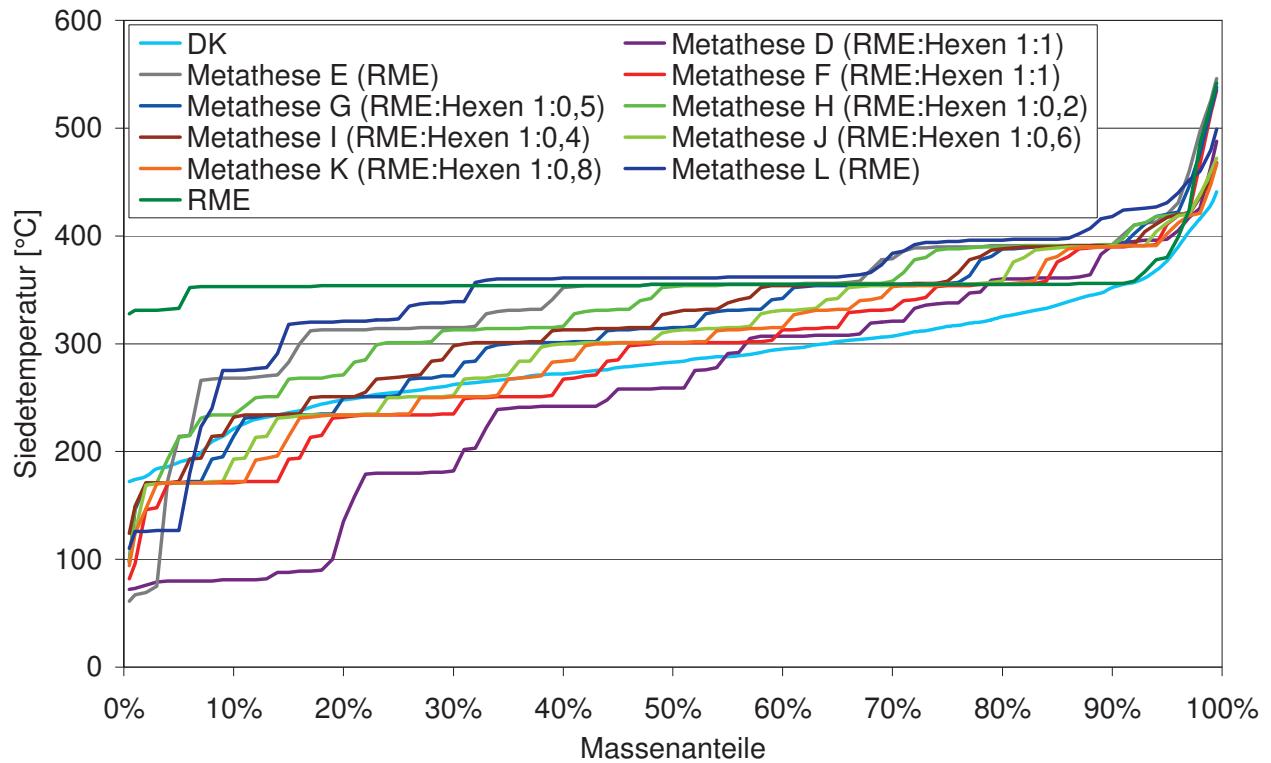


Abb. 7-1: Siedeverläufe der mit unterschiedlichen 1-Hexen-Anteilen erhaltenen Metatheseprodukte nach der Aufreinigung

Da die Kraftstoffe in den Motorversuchen als Blends mit 20% Metathesekraftstoff in fossilem Diesellokraftstoff verwendet wurden, erfolgten auch simulierte Destillationen mit diesem Mischungsverhältnis, um das erwartete Verhalten einer Vermischung der Siedelage von Diesellokraftstoff und Metatheseprodukt zu prüfen. Dabei wurde eine Abstufung des Verhältnisses von RME zu 1-Hexen in 0,2 mol%-Schritten gewählt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 7-2 zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Einfluss des hohen Diesellokraftstoffanteils den Siedeverlauf dominiert.

Je größer der 1-Hexen-Anteil bei der Reaktion gewesen ist, desto niedriger ist die Siedelage des entstandenen Produkts und des daraus resultierenden Blends. Dieses lässt sich verdeutlichen, wenn man das Erreichen der Siedelage des RME als Maß annimmt. So erreicht das Metatheseprodukt L die RME-Linie bei 34%. Bei dem RME zu 1-Hexen-Verhältnis von 1:0,2 wird die Siedelage des

RME erst bei 52% erreicht. Damit ist der Massenanteil am Produkt mit einer abgesenkten Siedetemperatur im Vergleich um 18% gestiegen. Durch die weitere Steigerung des 1-Hexen-Verhältnisses um jeweils 0,2 nimmt der Massenanteil, der unterhalb der RME-Linie siedet, schrittweise um 8%, 8% und 4% zu. Das macht deutlich, dass der Einfluss der 1-Hexen-Zugabe geringer wird, je näher man sich dem molaren Verhältnis von 1:1 nähert.

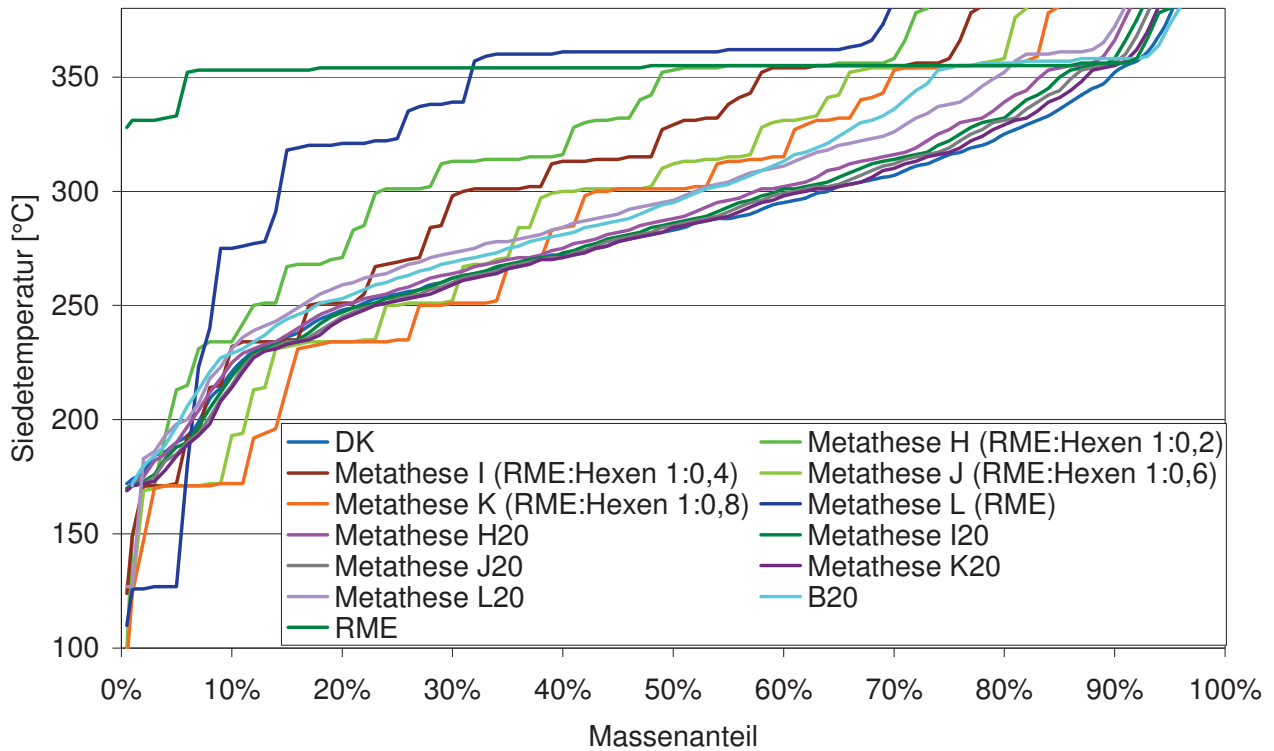


Abb. 7-2: Vergleich des Siedeverhaltens reiner Metatheseprodukte mit ihren Blends

Aufgrund dieser deutlichen Annäherung der einzelnen Siedelinien bei steigenden 1-Hexen-Anteilen ist bei den gemischten Kraftstoffen lediglich der Abstand zu dem durch reine Selbstmetathese entstandenen Produkt L deutlich erkennbar, wobei auch dieses noch unterhalb der Siedelinie des zum Vergleich gemessenen B20-Blends liegt. Alle anderen Produkte liegen sehr nah beieinander und weichen insbesondere im Bereich bis 60% kaum vom Verlauf des reinen Dieselkraftstoffs ab. Die Probe Metathese K20 lässt sich bezüglich des Siedeverlaufs kaum von reinem Dieselkraftstoff unterscheiden. Die ursprünglichen Bestandteile des Blends lassen sich nur an den leichten Stufen im Siedebereich über 300 °C erkennen. Um dennoch Unterschiede zwischen den einzelnen Produkten erkennen zu können, lässt sich in jedem der 100 Messpunkte die Temperaturdifferenz zwischen der Siedelinie des Produkts und der des Dieselkraftstoffs bilden. Durch Aufsummieren dieser Differenzen und Teilen durch die Anzahl der Messpunkte ergibt sich ein Maß für die Abweichung, die die Siedelage des Metatheseprodukts vom DK hat. Für das Selbstmetatheseprodukt Metathese L20

ergibt sich so eine durchschnittliche Abweichung von 16,2 °C, die auch in Abb. 7-2 noch deutlich zu erkennen ist. Mit steigendem 1-Hexen-Einsatz folgen dann die Produkte Metathese H20 mit 7,0 °C mittlerer Differenz, Metathese I20 mit 4,6 °C, Metathese J20 mit 3,9 °C und Metathese K20 mit 3,3 °C. Somit liegt der Mischkraftstoff aus Metathese K bezüglich der Siedelage dem DK im Mittel am nächsten.

Im weiteren Verlauf wurden zwei der Metatheseprodukte aufgrund des hohen RME-Anteils bzw. der dem DK nächsten Siedelage für eine Produktion von größeren Volumina zum Betrieb des Nutzfahrzeugmotors ausgewählt.

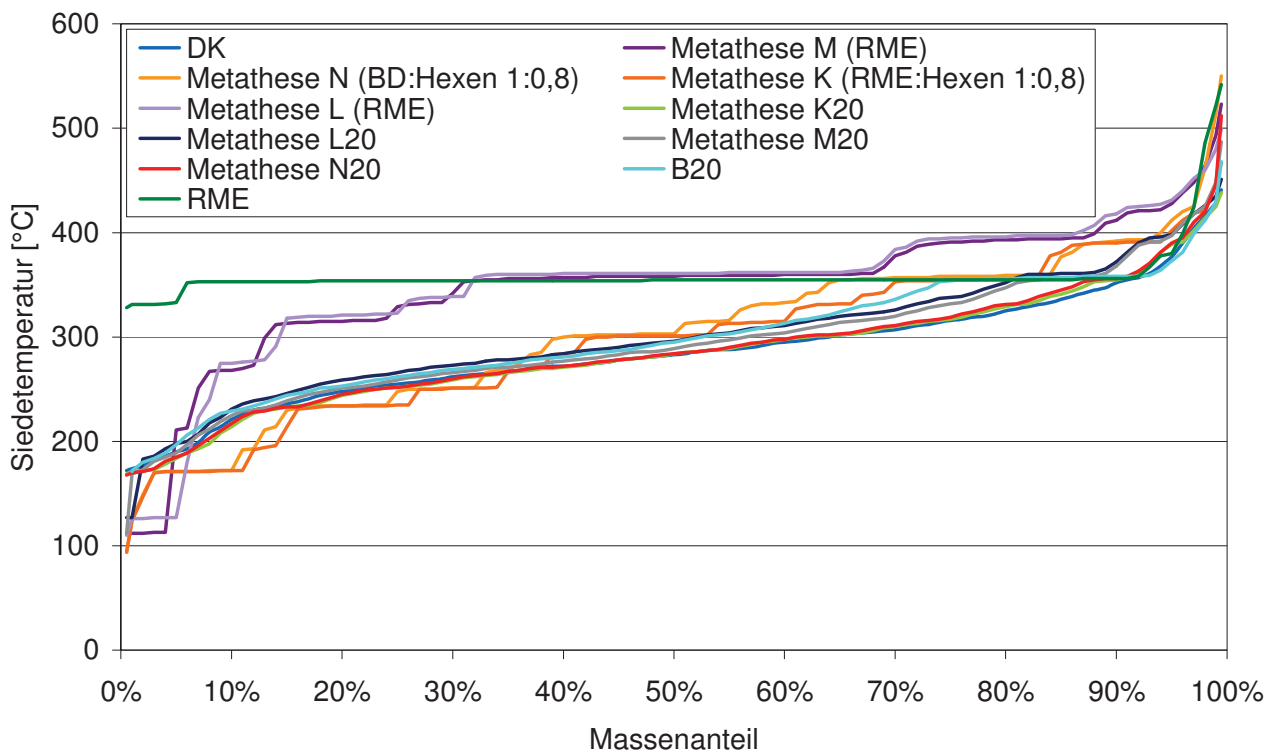


Abb. 7-3: Siedeverläufe der in Frage kommenden Metatheseprodukte zur Verwendung im Nfz-Motor

Auch von diesen Kraftstoffen sind wiederum Analysen der Siedeverläufe vorgenommen worden. Die entsprechenden Siedelinien sind in Abb. 7-3 zu finden. Neben den im 20-Liter-Maßstab erzeugten Produkten Metathese M und N sind auch die Komponenten Metathese K und L erneut abgebildet, da die neuen Chargen auf die gleiche Art hergestellt wurden. Weil die Anzahl der möglichen Bestandteile der Metatheseprodukte durch die verwendeten Ausgangsstoffe begrenzt ist und sich der Siedeverlauf aus der Zusammensetzung der Proben ergibt, lässt sich anhand des Siedeverlaufs erkennen, ob auch bei der erneuten Produktion der Metathesekraftstoffe ein nahezu gleiches Produktgemisch erstellt wurde und somit eine Wiederholbarkeit der Kraftstoffherstellung gewährleistet werden kann. In der Abbildung ist klar zu erkennen, dass die Proben Metathese L und M und die



Proben Metathese K und N einander entsprechen und somit die Reproduzierbarkeit in der Herstellung gewährleistet ist. Weiterhin finden sich die Siedeverläufe der Blends aus 20% Metatheseprodukt und 80% Dieselkraftstoff, da diese Kraftstoffe am Motor zum Einsatz kommen. Zusätzlich ist auch der Siedeverlauf eines B20-Blends aufgeführt, der zum Vergleich mit den Mischungen herangezogen wird. Es wird deutlich, dass für diesen Blend die Siedelinie des Biodiesels etwas früher erreicht wird als bei den Mischungen mit den beiden Metatheseprodukten.

Bei der Bestimmung der Mischbarkeit sind in Anlehnung an Krahl et al. (2011) unterschiedliche Kraftstoffkomponenten (DK, HVO, gealterter RME) auf ihr Verhalten in Verbindung mit Metathese A untersucht worden. Da die Mischbarkeit mit anderen Kraftstoffen eine Grundvoraussetzung für den motorischen Einsatz als Blendkomponente darstellt, wurde sie bereits an dem als erstes erzeugten Produkt Metathese A untersucht. Tabelle 7-1 zeigt die Matrix für die Mischversuche mit Dieselkraftstoff.

Probe	Ethanol [% (V/V)]	1-Butanol [% (V/V)]	RME gealtert [% (V/V)]	Ref. DK [% (V/V)]	Metathese A [% (V/V)]	Mischverhalten	Sedimentbildung
1	-	-	-	90	10	mischbar	-
2	-	-	-	80	20	mischbar	-
3	-	-	-	50	50	mischbar	-
4	-	-	-	20	80	mischbar	-
5	-	-	10	80	10	mischbar	Trübung
6	-	-	10	70	20	mischbar	Trübung
7	-	-	10	40	50	mischbar	-
8	5	5	10	70	10	mischbar	-
9	5	5	10	60	20	mischbar	-
10	5	5	10	30	50	mischbar	-

Tabelle 7-1: Wechselwirkungen von Metathese A mit DK, RME und Alkoholen

Bei der Mischung von DK und Metathese A ergeben sich weder sichtbare Trübungen noch zeigen sich zwei Phasen. Somit sind die beiden Komponenten problemlos miteinander mischbar. Schwierigkeiten treten erst bei der Beimischung von gealtertem Rapsölmethylester (Alterung für 40 Stunden unter Lufteinleitung bei 110 °C, Krahl et al., 2009) auf. In diesem Fall ist eine Trübung der Mischung sichtbar, solange der Metatheseanteil bei 10 bis 20% liegt. Durch eine Erhöhung des Anteils auf 50% oder durch Zugabe von 5% Ethanol oder 1-Butanol lässt sich die Trübung wieder



vollständig auflösen. Das hier ermittelte Verhalten zeigte sich in der Vergangenheit auch schon, wenn anstelle des Metatheseprodukts RME verwendet wurde (Krahl et al., 2011)

In einer weiteren Messreihe wurde der Dieselkraftstoffanteil der Mischungen durch HVO ersetzt, da HVO im Rahmen der aktuellen Kraftstoffnorm DIN EN 590 mit Anteilen von fast 30% eingesetzt werden könnte und dann einen Hauptbestandteil der Mischung darstellen würde. Die Ergebnisse des Mischversuchs finden sich in Tabelle 7-2.

Probe	Ethanol [% (V/V)]	1-Butanol [% (V/V)]	RME gealtert [% (V/V)]	Ref. DK [% (V/V)]	Metathese A [% (V/V)]	Misch- verhalten	Sediment- bildung
11	-	-	-	90	10	mischbar	-
12	-	-	-	80	20	mischbar	-
13	-	-	-	50	50	mischbar	-
14	-	-	-	20	80	mischbar	-
15	-	-	10	80	10	mischbar	Trübung
16	-	-	10	70	20	mischbar	Trübung
17	-	-	10	40	50	mischbar	-
18	5	5	10	70	10	mischbar	-
19	5	5	10	60	20	mischbar	-
20	5	5	10	30	50	mischbar	-

Tabelle 7-2: Wechselwirkungen der Metatheseprodukte mit HVO, RME und Alkoholen

Auch für die Mischungen mit HVO zeigt sich das bereits oben beschriebene Verhalten.

Den zweiten Abschnitt in Bezug auf die Untersuchung der Mischbarkeit stellte das Verhalten mit Motoröl dar. Diese Untersuchung sollte das Verhalten des Kraftstoffs beim Eintrag ins Motoröl simulieren. Aus diesem Grund wurden Mischungen aus 1 mL Kraftstoff und 9 mL Motoröl nach den in Tabelle 7-3 dargestellten Temperaturen für 24 bzw. 22,5 Stunden gelagert. Im Anschluss erfolgte eine optische Bewertung der Proben, die nach weiteren 144 Stunden bei Raumtemperatur wiederholt wurde. Für die Untersuchungen wurden die Produkte Metathese A, B und C verwendet, da diese Untersuchungen für den motorischen Betrieb erforderlich waren und somit frühzeitig durchgeführt wurden. Weitere Metatheseprodukte standen zu diesem Zeitpunkt nicht zur Verfügung.

Aufgrund des Verhaltens des Motoröls verändert sich die Viskosität der Mischung mit der Temperatur erwartungsgemäß: je höher die Temperatur, desto geringer die Viskosität, was sich auch durch



Viskositätsmessungen nachvollziehen lässt. Aufgrund dieser Viskositätsänderung lässt sich nach der Lagerung bei 90 °C eine bessere Durchmischung der beiden beteiligten Stoffe erkennen. Bei keinem der Zustände treten mit dem Auge sichtbare Trübungen oder Sedimente auf.

	Metathese A	Metathese B	Metathese C
Kraftstoff pro Probe	1 mL	1 mL	1 mL
Motoröl pro Probe	9 mL	9 mL	9 mL
Lagerung (24 h)	-18 °C	-18 °C	-18 °C
Veränderung nach Temperatureinwirkung	erhöhte Viskosität	erhöhte Viskosität	erhöhte Viskosität
Veränderung nach weiteren 144 h bei Raumtemperatur	optisch homogene Mischung	optisch homogene Mischung	optisch homogene Mischung
Lagerung (24 h)	RT	RT	RT
Veränderung nach Temperatureinwirkung	keine	keine	keine
Veränderung nach weiteren 144 h bei Raumtemperatur	augenscheinlich homogene Mischung	augenscheinlich homogene Mischung	augenscheinlich homogene Mischung
Lagerung (22,5 h)	90 °C	90 °C	90 °C
Veränderung nach Temperatureinwirkung	verringerte Viskosität; bessere Durchmischung	verringerte Viskosität; bessere Durchmischung	verringerte Viskosität; bessere Durchmischung
Veränderung nach weiteren 144 h bei Raumtemperatur	optisch homogene Mischung	optisch homogene Mischung	optisch homogene Mischung
Lagerung (22,5 h) offenes Probegefäß	90 °C	90 °C	90 °C
Masse vorher [g]	7,59	7,68	7,73
Masse nachher [g]	7,34	7,59	7,67

Tabelle 7-3: Ergebnisse des Verhaltens von Metathesekraftstoff in Motoröl

Bei einer Temperatur von 90 °C nimmt die Masse der Probe im Laufe des Versuchs je nach Metatheseprodukt um bis zu 3% ab. Dieser Rückgang ist auf ein Verdampfen der leichtflüchtigen Bestandteile des Metathesekraftstoffs zurückzuführen. Ähnlich wie bei diesem Versuch würden Kraftstoffbestandteile mit niedriger Siedelage nach Eintrag auch das Motoröl wieder verlassen. Zu diesen Bestandteilen gehören in jeden Fall die Komponenten mit einer Siedelage, die unterhalb von

100 °C liegt (vgl. Abb. 4-3). Nach Garbe et al. (2009) verdampfen auch Komponenten im unteren Siedebereich des Dieselkraftstoffs und somit in einem Temperaturbereich von 200 bis 250 °C wieder aus dem Motoröl. Ein analoges Verhalten sollte also auch mit dem entsprechenden Siedebereich der Metathesekraftstoffe auftreten, was abhängig vom 1-Hexen-Anteil zwischen 5 und 40% des Kraftstoffvolumens betrifft. Damit wären eine Reduzierung der Ölverdünnung und somit möglicherweise eine Verlängerung der Ölwechselintervalle denkbar, die aufgrund des Eintrags von Biodiesel und des nicht erfolgenden Austrags zu verkürzt sind. Geht man also von einem Austrag von 40% aus, so ließe sich das Wechselintervall im Vergleich zu Biodiesel um den gleichen Wert verlängern.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen lassen sich Probleme beim Zusammenspiel von Motoröl und Metathesekraftstoff über Zeiträume von mehreren Stunden ausschließen, da sich sämtliche Metathesekraftstoffe aus denselben Komponenten zusammensetzen und keine Reaktionen zwischen den untersuchten Kraftstoffen und dem Motoröl festzustellen waren. Langzeituntersuchungen sind im Rahmen des Projekts jedoch nicht durchgeführt worden.

Um einen ersten Eindruck zum Verhalten des neuen Kraftstoffs gegenüber Kunststoffen zu erhalten, wurde eine Beständigkeitsuntersuchung von zwei Polymerproben in unterschiedlichen Kraftstoffen durchgeführt. Dabei kam das Produkt Metathese L zum Einsatz.

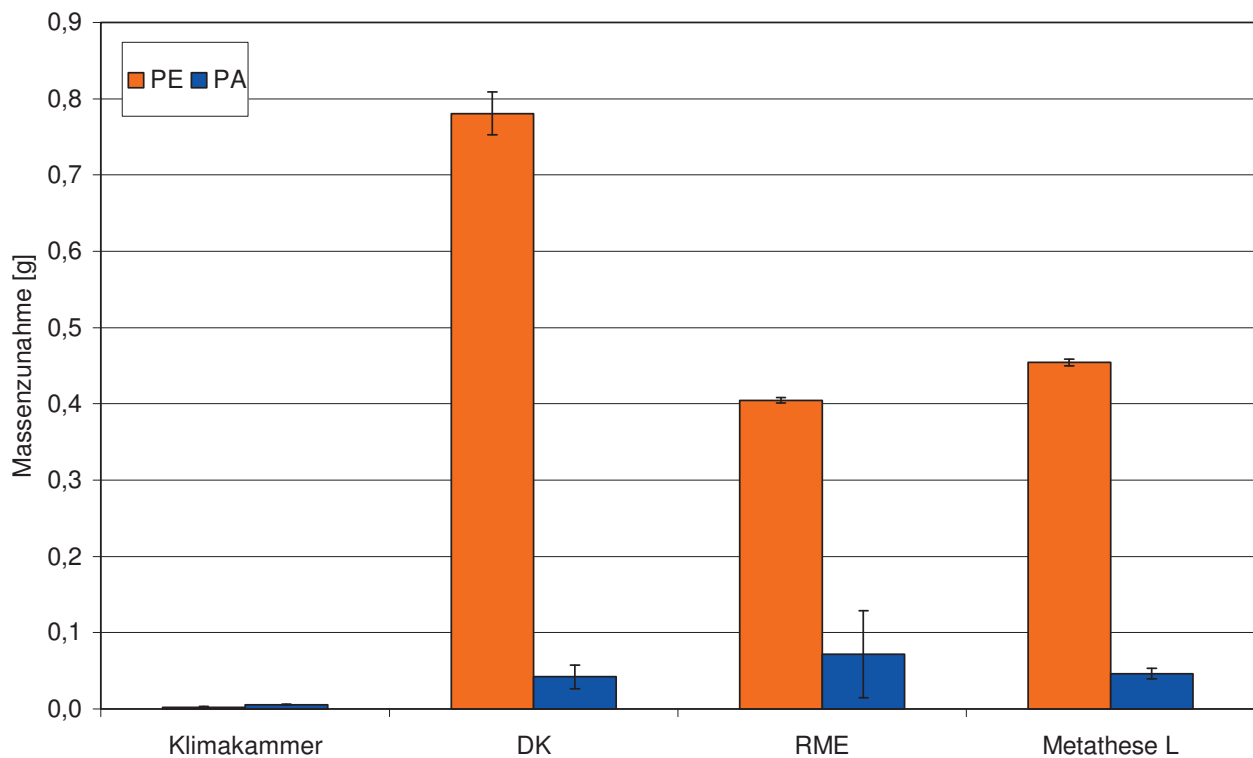


Abb. 7-4: Massenzunahme von Zugversuchsproben vom Typ 1A nach DIN EN ISO 527-2 nach 168 h Lagerung in Kraftstoffen bei einer Prüfkörpermasse von 8,8 g für PE und 11,2 g für PA

Wie bereits in Kapitel 6.4.5 beschrieben, liegt den Ergebnissen eine Dreifachbestimmung zu Grunde. Für die Polyamid-Proben (PA) in DK und RME führte jeweils eine der drei Proben aufgrund von Lunkern im Material zu unrealistischen Ergebnissen, so dass diese Angaben nur auf den beiden übrigen Messungen beruhen. In Abb. 7-4 ist die Massezunahme der Proben durch die Lagerung in den unterschiedlichen Kraftstoffen dargestellt. Bei den Referenzproben in der Klimakammer bleiben die Änderungen bei 22 °C und 45% Luftfeuchtigkeit im Rahmen der Standardabweichung. Für das Material Polyethylen (PE) kommt es in allen drei Kraftstoffen zu einer deutlichen Erhöhung der Probenmasse. Es ist klar ersichtlich, dass diese für fossilen Dieselmotorkraftstoff nahezu doppelt so groß ist wie für Rapsölmethylester und Metathesekraftstoff. Bezogen auf die Masse eines Prüfkörpers von ca. 8,8 g liegt die Zunahme knapp unterhalb von 10%. Die PA-Proben quellen deutlich weniger und mit einer Masse von 11,2 g und einer Kraftstoffeinlagerung von unter 0,1 g liegt das Ergebnis hier unterhalb von 0,1% der Ursprungsmasse.

Weiterhin wurden mit den Proben vom Werkstofftechniklabor der Hochschule Coburg Zugversuche zur Bestimmung von Elastizitäts-Modul und Zugfestigkeit durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Beprobung sind in den Abb. 7-5 und Abb. 7-6 zu finden.

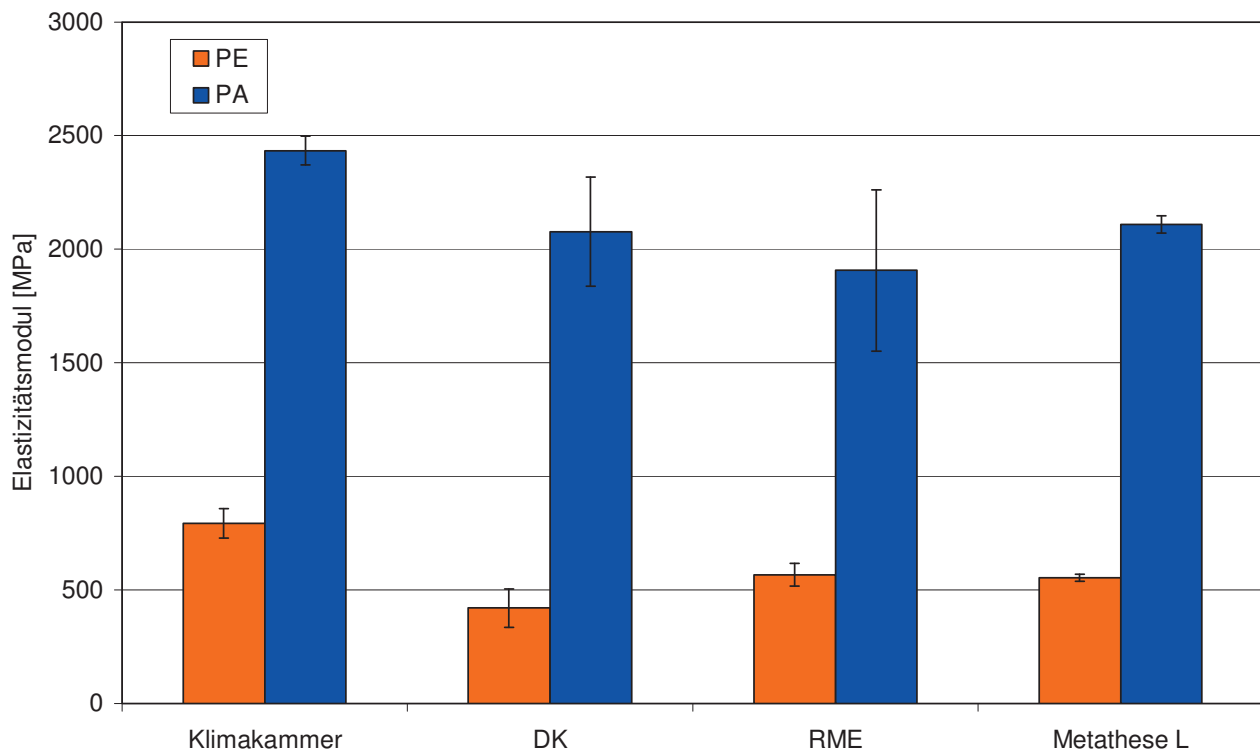


Abb. 7-5: Einfluss der Lagerung (168 h) in Kraftstoffen auf den Elastizitätsmodul von Zugversuchsproben vom Typ 1A nach DIN EN ISO 527-2 aus PA und PE

Der E-Modul geht nach der Lagerung im Kraftstoff leicht zurück. Dieser Trend lässt sich für beide Werkstoffe erkennen. Bei der Zugfestigkeit ergeben sich für PA keine signifikanten Änderungen. Auch bei Einsatz von PE ist der Rückgang der Zugfestigkeit minimal.

Die hier ermittelten Ergebnisse können in erster Linie auf die in RME gelagerte Probe bezogen werden, da für die verwendeten Materialien die Beständigkeit gegen FAME nach Aussage der Bundesanstalt für Materialforschung bereits nachgewiesen wurde. So lässt sich sagen, dass der Metathesekraftstoff die Materialeigenschaften nicht stärker beeinflusst als RME. Bezogen auf die in der Klimakammer gelagerten Prüfkörper kommt es zu Änderungen, die jedoch nicht ausschlaggebend für den Einsatz des neuen Kraftstoffs im Motor sind.

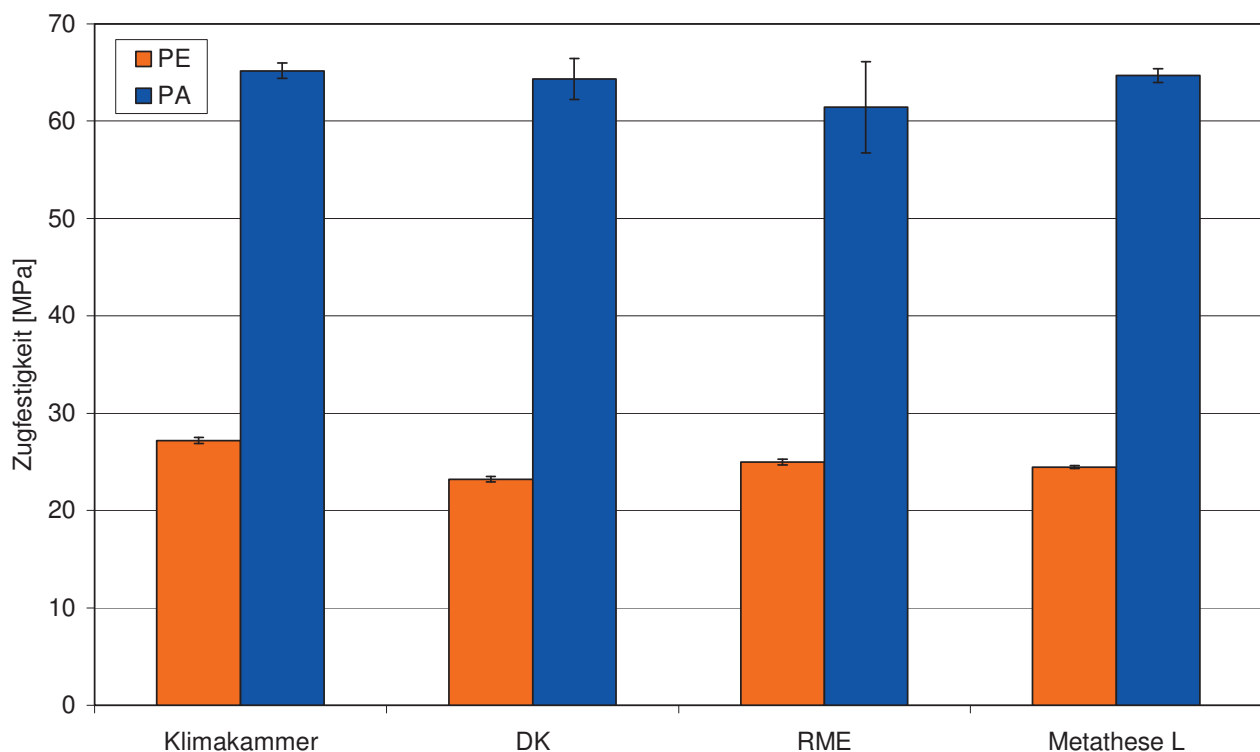


Abb. 7-6: Einfluss der Lagerung (168 h) in Kraftstoffen auf die Zugfestigkeit von Zugversuchsproben vom Typ 1A nach DIN EN ISO 527-2 aus PA und PE

Zur Bestimmung der Eigenschaften des erzeugten Metathesekraftstoffs bezüglich der Dieselmotornorm (DIN EN 590) erfolgte eine Kraftstoffuntersuchung von der Fa. ASG Analytik-Service GmbH. Da bei den Motorversuchen ein Blend aus 20% Metathesekraftstoff und 80% Referenzdieselmotorkraftstoff eingesetzt wurde, erfolgte die Analyse auch an diesem Blend. Die Resultate sind in Tabelle 7-4 zusammengestellt. In der Norm wird nicht der gesamte Siedeverlauf definiert. Es werden Volumenanteile genannt, die bei Erreichen der Temperaturen von 250 °C bzw. 350 °C in den gasförmigen Zustand übergegangen sein dürfen bzw. müssen. Der analysierte Blend erfüllt den



Großteil der in der Dieselkraftstoffnorm vorgeschriebenen Bedingungen. Insbesondere der Flammpunkt liegt mit 79 °C deutlich über dem geforderten Minimalwert von 55 °C. Somit wirken sich die schon bei geringen Temperaturen siedenden Bestandteile des Metathesekraftstoffs nicht negativ auf den Flammpunkt aus.

Der Wassergehalt liegt knapp außerhalb der Vorgaben. Eine Optimierung wäre sicherlich durch Veränderungen in der Kraftstoffherstellung und Aufreinigung möglich. Auch die Oxidationsstabilität stellt wie erwartet ein Problem dar, da die natürlichen und künstlichen Oxidationsstabilisatoren während der Kraftstoffherstellung abgebaut oder entfernt werden. Dieses Problem ließe sich aber durch eine spätere Zugabe von Antioxidantien beheben. Verständlicherweise liegt der FAME-Gehalt bei Zugabe von 20% des Metatheseprodukts zum DK im erstellten Blend mit 18,1% oberhalb von 7%.

Eigenschaft	Methode DIN EN	Einheit	Grenzwerte		Prüfergebnis
			Min.	Max.	
Cetanzahl	ISO 15195	-	51,0	-	55,7
Cetanindex	ISO 4264	-	46,0	-	55,1
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m ³	820	845	838,8
PAK	ISO 12916	% (m/m)	-	8,0	3,5
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10	1,0
Flammpunkt	ISO 2719	°C	> 55	-	79,0
Koksrückstand	ISO 10370	% (m/m)	-	0,30	0,25
Aschegehalt	ISO 6245	% (m/m)	-	0,01	< 0,005
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	200	233
Gesamtverschmutzung	12662	mg/kg	-	24	8
Korrosionswirkung auf Kupfer	ISO 2160	Kor. grad	Klasse 1		1
Oxidationsstabilität	15751	h	20	-	<0,5
HFRR (bei 60 °C)	ISO 12156-1	µm	-	460	266
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm ² /s	2,0	4,5	3,051
CFPP	116	°C	-	0/-10/-20	-17
Destillationsverlauf					
% (V/V) 250 °C	ISO 3405	% (V/V)	-	< 65	20,8
% (V/V) 350 °C	ISO 3405	% (V/V)	85	-	94,3
95%-Punkt	ISO 3405	°C	-	360	353,7
FAME-Gehalt	ISO 14078	% (V/V)	-	7,0	18,1

Tabelle 7-4: Analyse des Metathesekraftstoffblends M20 (Fa. ASG)

Anhand dieser Erkenntnisse konnte der Metathesekraftstoff als 20%-Blend mit 80% Referenzdieselkraftstoff CEC RF-06-03 gemischt und für die Motorversuche verwendet werden.

7.2 Abhängigkeiten der Ammoniakdosierung

Bei der Reduzierung der Stickoxide zeigten sich in ersten Tests zwischen Dieselmotorkraftstoff und Rapsölmethylester deutliche Unterschiede im dosierten mittleren AdBlue-Massenstrom. Aus dieser Größe ergab sich durch die Umwandlung von Harnstoff zu Ammoniak die maximal verfügbare Masse des Reduktionsmittels. Der dosierte Harnstoffmassenstrom wurde während des Betriebs vom Motorsteuergerät aufgezeichnet und konnte nach den Prüfläufen ausgewertet werden. In Abb. 7-7 ist die AdBlue-Dosierung aus den ETC-Tests für DK, B20 und RME dargestellt.

Hier wird klar, dass den Testläufen des RME ein um 12% geringerer mittlerer Harnstoffmassenstrom zugrunde lag.

Wie in Kapitel 6.1 bereits aufgeführt, gab es zwei Kriterien, die für die Freigabe der Dosiereinheit seitens des Steuergeräts erfüllt sein mussten. Zum einen ist das die aktuelle Motorlast, die jedoch von der verwendeten Bremse unabhängig vom Kraftstoff entsprechend des Testzyklus auf das gleiche Lastprofil eingestellt wurde. Zum anderen musste der Katalysator sowohl am Eingang als auch am Ausgang die Temperaturgrenzen überschreiten. Diese Grenzwerte für die Dosierung führten dazu, dass schon geringe Temperaturunterschiede große Auswirkungen auf das Nachbehandlungssystem hatten.

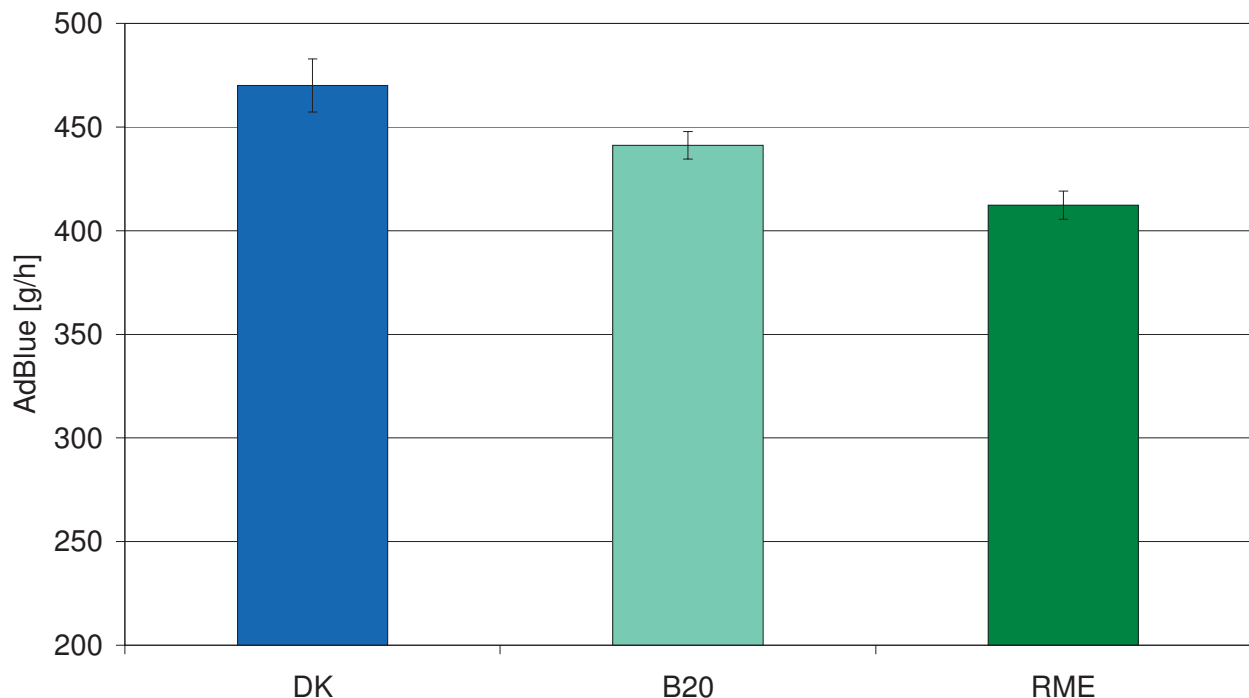


Abb. 7-7: AdBlue-Dosierung des OM 904 LA im ETC-Test bei Betrieb mit DK, B20 und RME

Bei einer kurzen Warmlaufphase mit geringer Last ergab sich die in Abb. 7-8 zu Testbeginn sichtbare Differenz von ca. 10 °C zwischen RME und DK bezüglich der Temperatur am Eingang zum

Katalysator. Dargestellt sind hier die Temperaturen und die Ammoniakdosierung der ersten sechs Minuten des ETC-Tests. Daraus folgten zu Beginn des Tests große Unterschiede in der dosierten Harnstoffmasse.

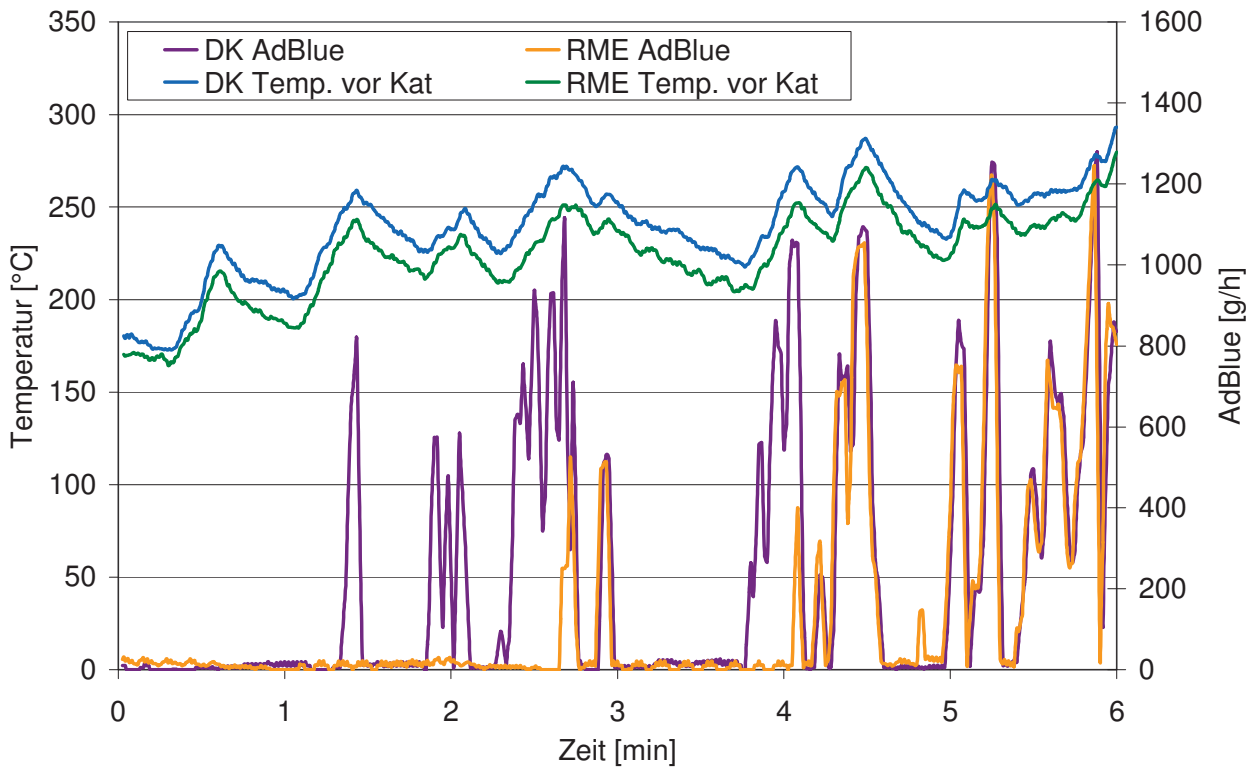


Abb. 7-8: Harnstoffmassenstrom und Katalysatortemperatur des OM 904 LA in den ersten sechs Minuten des ETC-Tests

In der Abbildung wird deutlich, dass in der Messung mit DK die Temperatur von 250 °C für die Freigabe der Dosierung schon nach gut einer Minute erreicht und somit auch zu diesem Zeitpunkt zum ersten Mal AdBlue eingespritzt wurde. Bei der Messung mit RME wurde die Temperaturgrenze erst kurz vor Minute drei überschritten und etwa 60 Sekunden später wurde die Freigabe der Dosierung aufgrund von zu geringen Temperaturen nochmals zurückgenommen. Somit führten die etwas geringeren Temperaturen zu einer deutlich geringeren verfügbaren Ammoniakmasse im Katalysator. In der letzten Phase des Zyklus kam es durch die geringer werdenden Lasten erneut zu einer Sperrung der Dosierung in der RME-Messung. Aufgrund dieses Einflusses war für weitere Messungen darauf zu achten, dass die Katalysatortemperaturen im Rahmen der Steuergeräteinformationen, die eine Schrittweite von 4 °C aufweisen, gleich waren. Die Aufwärmung des Katalysators vor Testbeginn erfolgt durch das heiße Abgas, das bei Motorbetrieb mit einem konstanten Lastpunkt den Abgasstrang durchströmt. Durch die Veränderung des Lastpunkts, der für den Warmlauf verwendet wurde, zu einer höheren Drehzahl von 1530 1/min und einem höheren Drehmoment von

284 Nm steigt die Abgastemperatur, so dass sich eine Katalysatortemperatur von 274 °C am Katalysatoreingang realisieren ließ. Bei Erreichen dieser Temperatur wurde der Testlauf gestartet. Diese Temperaturwahl führt trotz der für den Testbeginn erforderlichen Absenkung der Last in den Leerlauf nicht zu einer temperaturbedingten Sperrung der Ammoniakdosierung. Auf diese Art ließ sich das Dosierverhalten durch Angleichung der Temperaturen verbessern. Die optimierte Dosierung wird in Abb. 7-9 deutlich. Da die Temperatur am Katalysatoreingang zu Testbeginn oberhalb der Grenze von 250 °C lag, setzte die Dosierung bei beiden Kraftstoffen ein, sobald die erforderliche Motorlast im Prüfzyklus erreicht war. Somit wurde dem Abgas nun zu exakt gleichen Zeiten AdBlue zugefügt.

Bei genauerer Betrachtung der Massenströme fällt jedoch auf, dass die Maxima in Abb. 7-9 bei ungefähr 1200 g/h liegen und bei erhöhter Temperatur sogar ein Wert von 1400 g/h überschritten wird. Daher schien noch ein weiterer Parameter für die AdBlue-Dosierung mitverantwortlich.

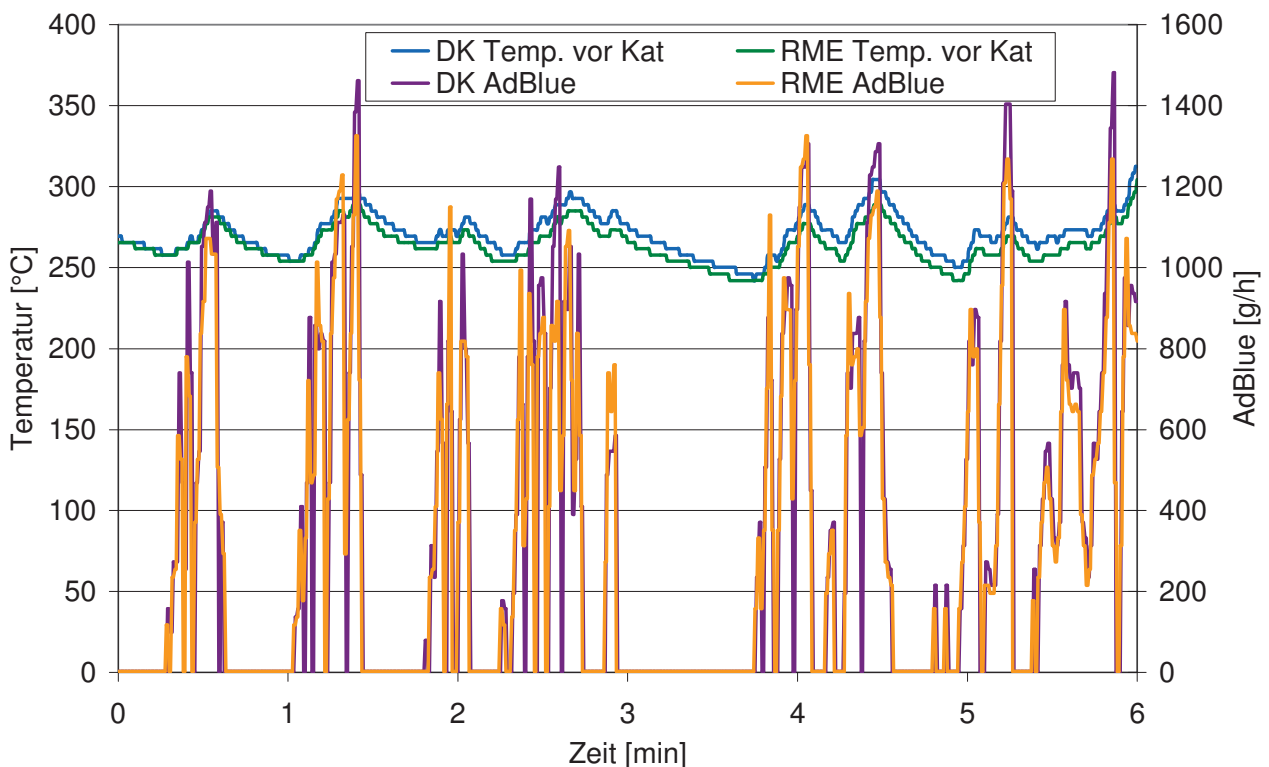


Abb. 7-9: Harnstoffmassenstrom und Katalysatortemperatur des OM 904 LA in den ersten sechs Minuten des ETC-Tests (erhöhte Katalysatortemperatur zu Testbeginn)

Bei weiteren Tests wurde die Temperatur am Ausgang des Katalysators als eben diese Einflussgröße ermittelt. Wie in Abb. 7-10 erkennbar, setzte die Dosierung bei Erreichen der Grenztemperatur von 200 °C am Katalysatorausgang ein. Eine weitere Erwärmung führte dann zu einem Anstieg des AdBlue-Massenstroms von ca. 580 g/h auf bis zu 720 g/h. Die Darstellung ergibt sich aus einer

Messung mit Dieselkraftstoff. Sie ließ sich jedoch auch mit RME auf gleiche Art nachvollziehen, wobei die Endtemperatur am Katalysatorausgang in dem Fall nach 15 Minuten mit 283 °C um ca. 4,5 °C niedriger ausfiel als beim DK.

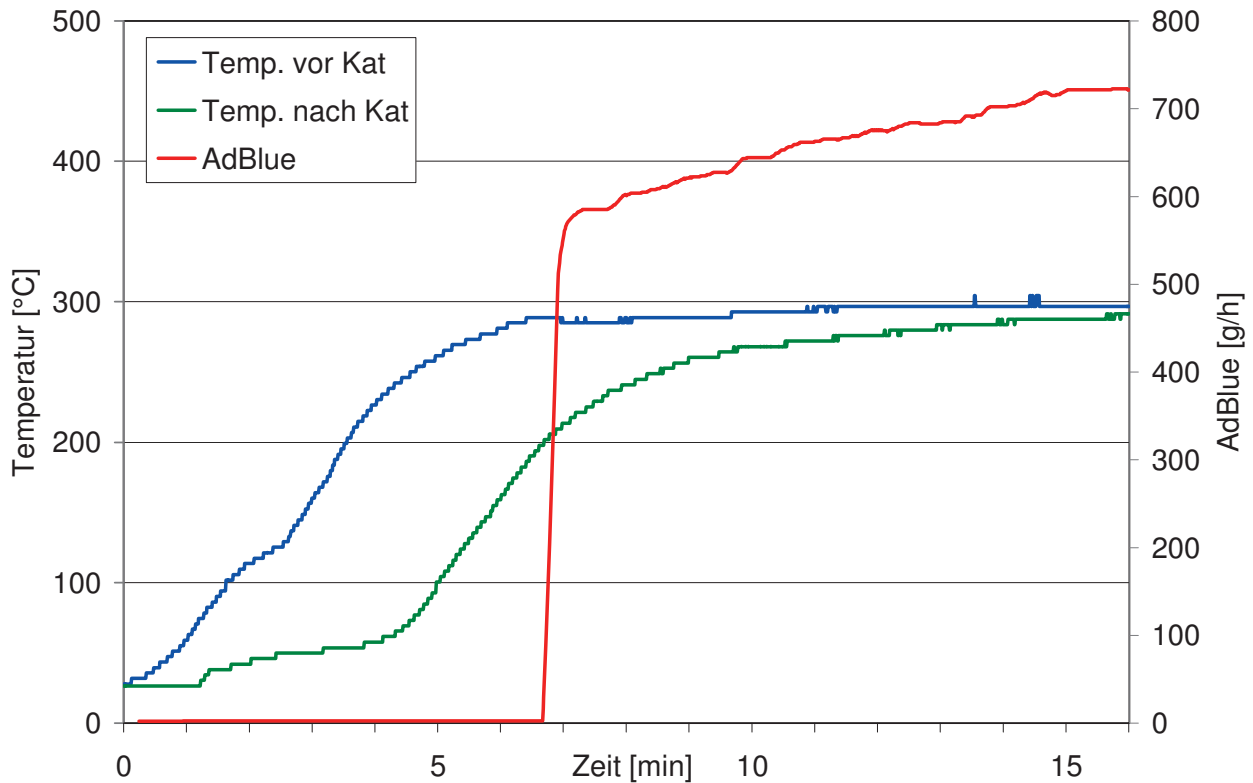


Abb. 7-10: Einfluss der Temperatur am Katalysatorausgang auf die AdBlue-Dosierung des OM 904 LA

Derartige Unterschiede in den Katalysatortemperaturen finden sich auch in der Literatur und nehmen über die Reaktionsbedingungen und die Steuerung des Nachbehandlungssystems Einfluss auf die Umsetzraten (Williams et al., 2008). Dieser kraftstoffbedingte Einfluss lässt sich nicht vermeiden und ist in der Motorapplikation auf den jeweiligen Kraftstoff zu berücksichtigen. Auch bei einer Absenkung der Grenztemperaturen bliebe der Unterschied bestehen, da ja auch ein niedrigerer Temperaturpunkt bei verlangsamtem Aufheizverhalten des Kraftstoffs später erreicht würde. Eine Anhebung der Katalysatortemperatur durch innermotorische Maßnahmen wie z.B. eine späte Nachspritzung oder durch äußere Maßnahmen wie die Beheizung des Katalysators würde das Temperaturniveau anheben und damit bei entsprechender Dimensionierung auch den früheren Beginn der Nachbehandlung gewährleisten. Das eigentliche Problem der geringeren Abgastemperatur wäre dadurch jedoch nicht behoben, so dass im Motorbetrieb auf jeden Fall eine Anpassung der Applikation auf den verwendeten Kraftstoff nötig wäre. Dieses Problem lässt sich nur durch eine eng gefasste Kraftstoffnorm lösen, in der die Zusammensetzung des am Markt verfügbaren Kraftstoffs vorgegeben ist. Solange diese Norm Gültigkeit hat und auch mit einem entsprechenden Referenz-



kraftstoff zertifiziert wird, treten diesbezüglich keine Schwierigkeiten auf. Auch eine Beimischung von 7% FAME dürfte nur minimale Auswirkungen auf die Temperaturen zeigen, da der Temperaturunterschied zwischen den Reinkraftstoffen DK und RME im Testzyklus nur wenige °C beträgt. Entscheidend ist allerdings die Prüfung des Verhaltens von vorherigen Motorgenerationen bei einer Änderung der Kraftstoffnorm, da die Motoren in diesem Fall nicht für den neuen Kraftstoff ausgelegt und appliziert sind.

7.3 Vergleich der Emissionen in unterschiedlichen Testzyklen

Für die Abgasnorm des verwendeten Motors sind sowohl der stationäre europäische Zyklus (ESC) als auch der europäische transiente Zyklus (ETC) vorgesehen. Mit Einführung der Euro VI-Norm werden diese beiden Zyklen durch die weltweit harmonisierten Zyklen abgelöst. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen und die Funktion des Katalysators im stationären und im transienten Betrieb zu untersuchen, werden hier die beiden europäischen Testzyklen mit dem zukünftigen weltweit harmonisierten stationären Zyklus (WHSC) verglichen. Da bei diesen Messungen der Vergleich der Prüfzyklen im Vordergrund stand, wurden sämtliche Messungen mit Referenzdieselmotorkraftstoff durchgeführt und die Analysen beschränken sich auf die limitierten gasförmigen Emissionen. Eine Messung der Partikelmasse war zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich, da sich der erforderliche Bypass für das Rohabgas noch im Bau befand. Die weiteren Untersuchungen mit den anderen Kraftstoffen wurden dann ausschließlich im ETC-Test vorgenommen.

Die Durchführung der Messungen erfolgte immer vor und nach dem SCR-Katalysator. Da die Messgeräte für die einzelnen Substanzen jedoch nur einmal vorhanden waren, sind die Messungen in aufeinander folgenden Prüfläufen durchgeführt worden. Dabei beruhen die hier dargestellten Ergebnisse jeweils auf vier Wiederholungsmessungen. Die Ammoniakdosierung wurde auch bei den Messungen des Rohabgases vor dem Katalysator nicht ausgeschaltet.

In Abb. 7-11 sind die Emissionen des Vergleichs der Testzyklen dargestellt. Die Stickoxidemissionen der Testzyklen zeigen deutlich, dass die Last einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung hat. Aus dem WHSC-Test mit der niedrigsten mittleren Leistung und den daraus folgenden niedrigsten Abgastemperaturen resultieren auch die geringsten Stickoxidemissionen. Bei steigender mittlerer Leistung nehmen dann auch die Stickoxidemissionen deutlich zu.

Im nachbehandelten Abgas sind die Verhältnisse zwischen den Zyklen verändert, da für die Umsetzung der Stickoxide und die Freigabe der Dosierung insbesondere auch die Katalysatortemperatur eine entscheidende Rolle spielt (siehe Kapitel 7.2). Trotz dieser Unterschiede wird der Euro IV-Grenzwert von 3,5 g/kWh mit allen Zyklen eingehalten. Bezüglich der CO- und HC-Messung wird deutlich, dass der im WHSC-Test im Gegensatz zum ESC-Test bei der Analyse mitberücksichtigte

Lastwechsel zu einem Anstieg der Emissionen führt. Im von Lastwechseln geprägten ETC-Test ergeben sich dann nochmals gesteigerte Messwerte. Jedoch sind hier auch die Grenzwerte höher als im ESC-Test. So liegt der Grenzwert für CO im ETC-Test bei 4 g/kWh (ESC: 1,5 g/kWh) und für HC bei 0,55 g/kWh (ESC: 0,46 g/kWh).

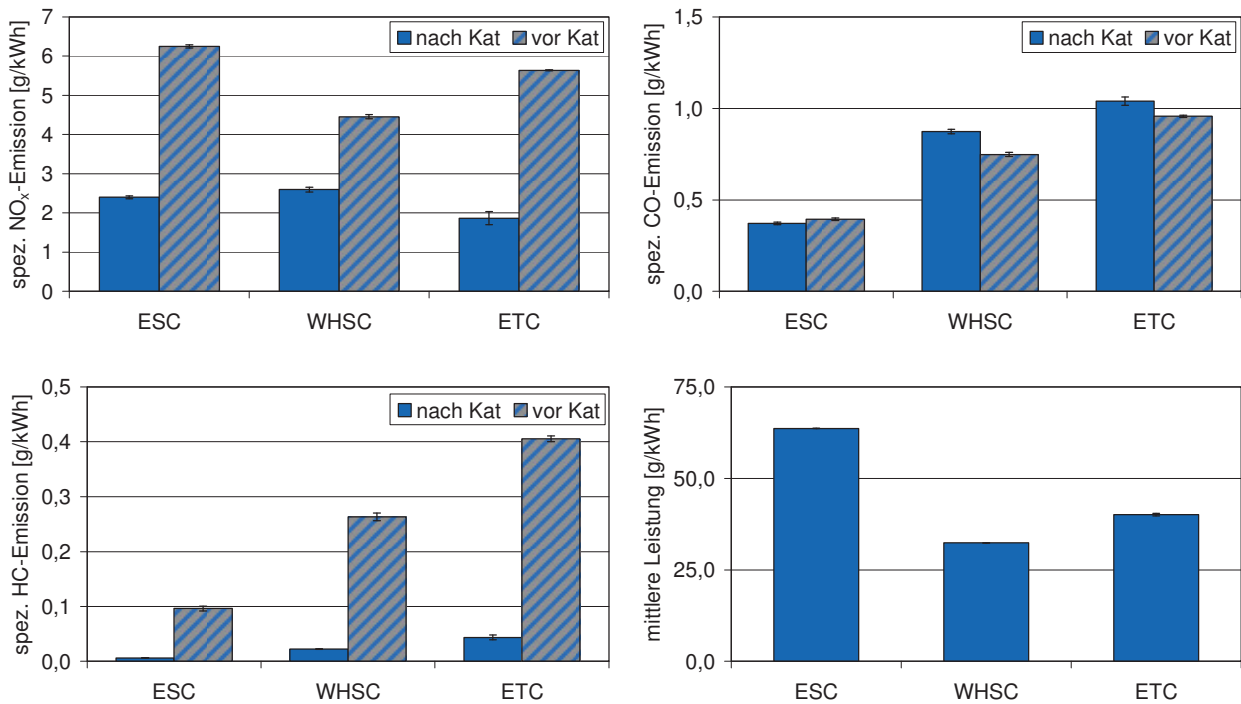


Abb. 7-11: Vergleich der limitierten gasförmigen Emissionen des OM 904 LA im ESC-, WHSC- und ETC-Test: Stickoxidemissionen (oben links), Kohlenmonoxidemissionen (oben rechts), Kohlenwasserstoffemissionen (unten links), mittlere Leistung (unten rechts)

Für einen Vergleich des Zusammenspiels von Testzyklus und SCR-Katalysator ist die Konvertierung der einzelnen Abgasbestandteile von besonderem Interesse. Daher sind die Umsatzraten in den drei verglichenen Testzyklen in Abb. 7-12 nochmals dargestellt. Im Bereich der Stickoxide lässt sich hier deutlich die Herausforderung im Bereich der Entwicklung von Motoren und Abgasnachbehandlungssystemen aufgrund der geringeren mittleren Leistung der neuen Testzyklen erkennen. Durch die aus der geringen Last resultierenden geringeren Katalysatortemperaturen werden die Harnstoffdosierung und damit auch die Umwandlung der Stickoxide deutlich verringert. So liegt hier der Stickoxidumsatz bei gerade einmal 41%. Im ETC-Test hingegen werden fast 70% der im Rohabgas enthaltenen Stickoxide vom Katalysator umgewandelt. Weiterhin lässt sich das bereits bekannte Verhalten bezüglich der CO- und HC-Werte in allen Testzyklen feststellen (Gekas et al., 2002 und 2009; Ruschel et al., 2006). So zeigt der SCR-Katalysator nur einen minimalen Einfluss auf die CO-Emissionen, wohingegen die Kohlenwasserstoffe für alle Prüfläufe mit 89 bis 94% na-

hezu vollständig umgesetzt werden. Insbesondere bezüglich der Kohlenwasserstoffe sind die Abweichungen zwischen den Testzyklen sehr gering.

Abschließend ist noch anzumerken, dass bei der Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Stickoxidemissionen im ESC-Test ein starkes Schwanken bei Wechsel des Lastpunkts auffällt. Da an diesen Punkten im Zyklus auch die Ammoniakdosierung verändert wird und die Einregelung auf konstante Werte durch die temperaturabhängige Veränderung der NH_3 -Adsorption am Katalysator mit bis zu 90 Sekunden sehr lange dauert, ist die Zeitspanne von 60 Sekunden in einigen Lastpunkten nicht ausreichend, um konstante NO_x -Werte zu erreichen. Somit unterliegen die Emissionen anders als die Lastpunkte im ESC-Test nicht mehr einem vollständig stationären Verhalten.

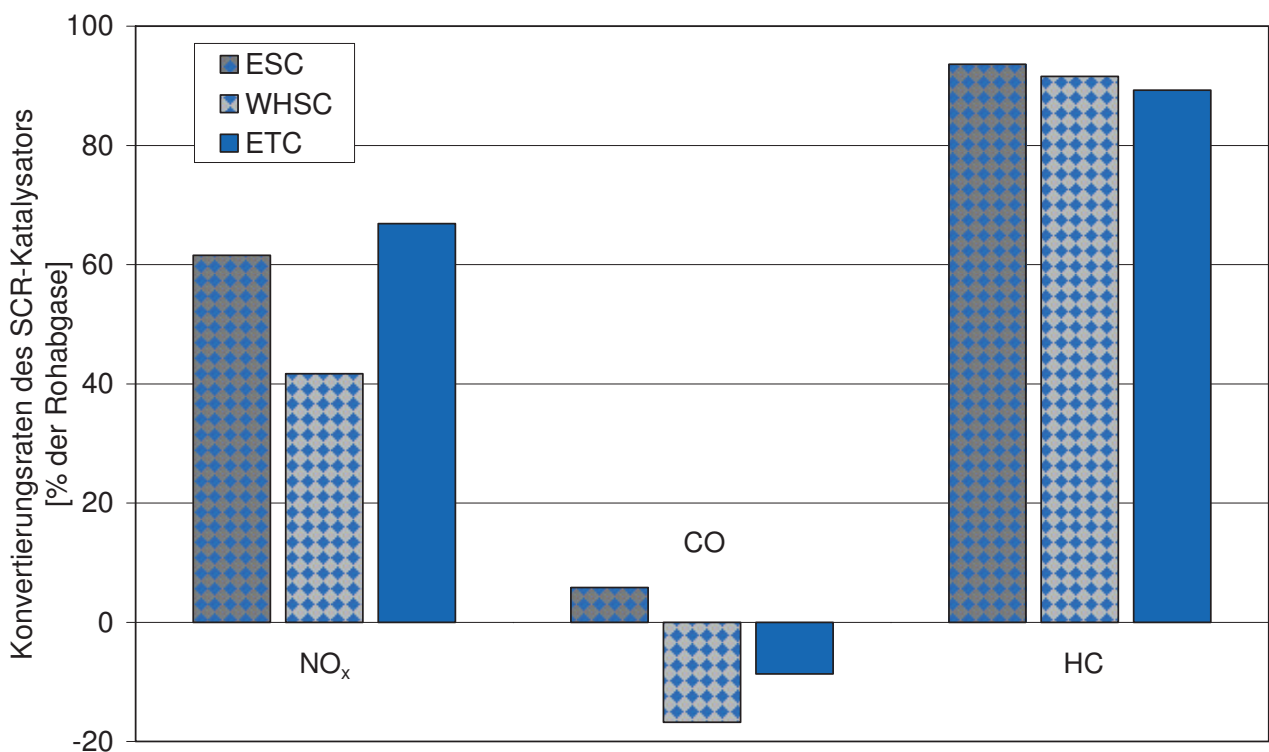


Abb. 7-12: Konvertierungsraten des SCR-Katalysators des OM 904 LA in den drei verwendeten Testzyklen

7.4 Emissionen von Kraftstoffblends aus RME und DK

Die aktuelle Beimischung von RME zum Dieseldieselkraftstoff liegt in Deutschland bei bis zu 7% (DIN EN 590:2010). Im folgenden Abschnitt werden höhere RME-Konzentrationen im fossilen Dieseldieselkraftstoff untersucht. Es werden sowohl limitierte als auch nicht limitierte Emissionen betrachtet und die Einflüsse der Biokraftstoffbeimischung auf die Umsatzraten des SCR-Katalysators analysiert. Falls nicht anders angegeben, stellen die Messergebnisse den Mittelwert aus sechs Einzelmessungen dar. Bei den Untersuchungen kamen die Kraftstoffe B7, B20 und B50 mit den entsprechen-

den Beimischmengen und die Reinkraftstoffe zum Einsatz. Im Folgenden werden jeweils die Emissionen des Rohabgases und des nachbehandelten Abgases dargestellt, wobei die Messung des Rohabgases ohne SCR-Katalysator erfolgte, was zu Änderungen in der vom Steuergerät vorgenommenen Parametrierung führte. Da diese Unterschiede jedoch für alle Kraftstoffe in gleichem Maße auftreten, sind die Ergebnisse untereinander vergleichbar. Lediglich auf die Umsatzraten ergab sich ein Einfluss der Parametrierung, da bei inaktivem SCR-Katalysator Betriebszustände mit geringeren NO_x - und erhöhten PM-Emissionen gefahren werden.

Da die limitierten Emissionen bei Nutzfahrzeugmotoren immer auf die Leistung im Testzyklus bezogen werden, finden sich die Leistungsangaben mit den Werten der einzelnen Kraftstoffe in Abb. 7-13. Hier sind sowohl Ergebnisse für den Betrieb mit SCR-Katalysator als auch ohne SCR-Katalysator dargestellt. Da sich die Leistung aus den Drehmoment- und Drehzahlvorgaben der dynamischen Bremse ergibt, sind keine Abhängigkeiten vom Katalysator zu erwarten. Die Werte werden nur der Vollständigkeit halber mit aufgeführt. Die mittlere Leistung im ETC-Test liegt für den verwendeten Nutzfahrzeugmotor mit DK bei 41,4 kW mit einer Standardabweichung von 0,7 kW. Für die weiteren Kraftstoffe liegt die mittlere Leistung innerhalb dieser Schwankungsbreite. Der aufgrund des geringeren Energieinhalts des RME erforderliche zusätzliche Kraftstoffbedarf wird also offensichtlich durch eine Mehreinspritzung ausgeglichen.

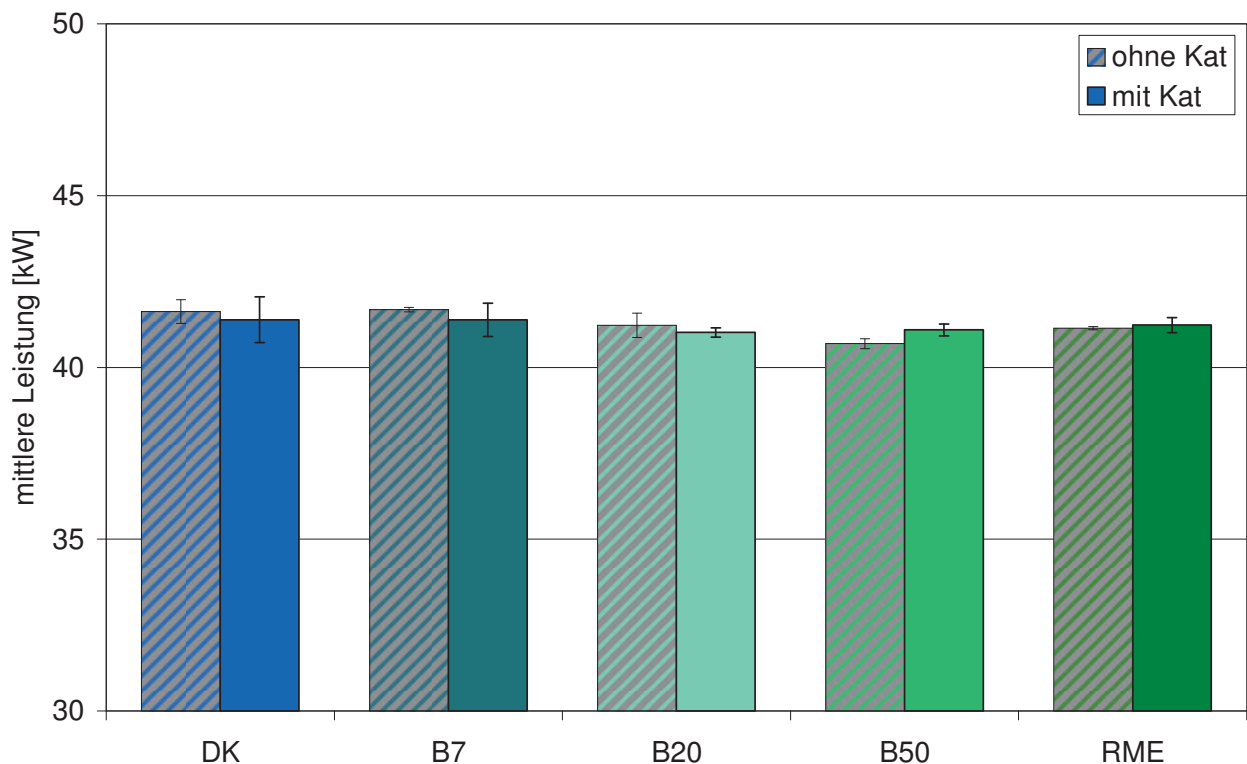


Abb. 7-13: Mittlere Leistung des OM 904 LA im ETC-Test bei Betrieb mit RME-Blends

Die erforderliche größere Kraftstoffmasse lässt sich in der Darstellung des spezifischen Kraftstoffverbrauchs erkennen (Abb. 7-14). So liegt der mittlere Verbrauch für RME gut 10% über dem des fossilen Diesekraftstoffs. Dieser Unterschied ergibt sich aufgrund der verschiedenen Heizwerte der Kraftstoffe. Für DK liegt er bei 43,2 MJ/kg, wohingegen RME nur einen Heizwert von 37,4 MJ/kg aufweist. Nach der Korrektur mit diesen Heizwerten lassen sich rechts in der Abbildung nur minimale Unterschiede, die kaum größer sind als die Standardabweichung, erkennen. Somit sind die Verbrauchsunterschiede vollständig durch den geringeren Heizwert des beigemischten RME zu erklären.

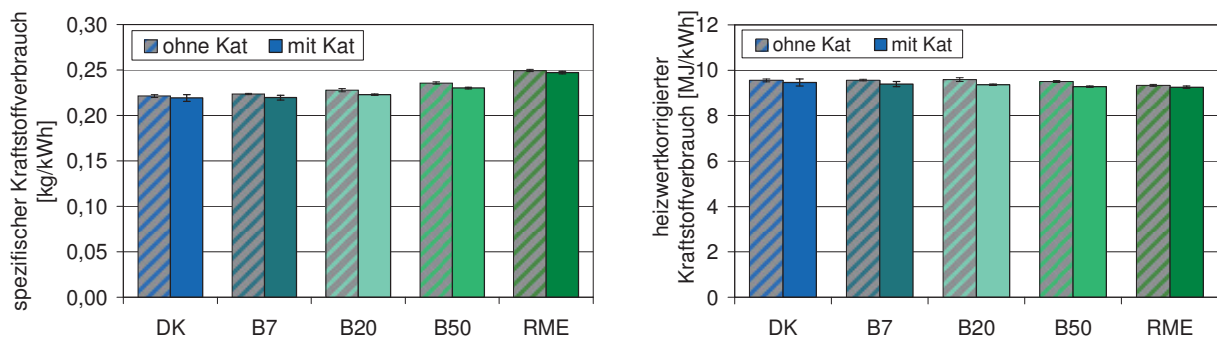


Abb. 7-14: Mittlerer (links) und heizwertkorrigierter mittlerer (rechts) spezifischer Kraftstoffverbrauch des OM 904 LA im ETC-Test bei Betrieb mit RME-Blends

Unabhängig vom Heizwert lässt sich in der Tendenz bei allen Kraftstoffen ein leichter Verbrauchsnachteil beim Betrieb ohne SCR-Katalysator erkennen. Dies ergibt sich aus der mit der nicht aktiven AdBlue-Dosierung einhergehenden automatischen Änderung der Motorparametrierung hin zu geringeren Stickoxidemissionen. Auf die exakten zur Anpassung im Steuergerät hinterlegten Daten bestand kein Zugriff. Anhand der vom Steuergerät gelieferten Daten wird aber eine Veränderung des Einspritzzeitpunkts deutlich. Die Verschiebung unterscheidet sich je nach Lastpunkt und erfolgte um wenige °KW in Richtung des oberen Totpunkts. Die daraus resultierende niedrigere Verbrennungstemperatur führt zu einem Anstieg der Partikelemissionen und zu einem erhöhten Kraftstoffverbrauch (MAN, 2008). Die Differenz im Verbrauch ist jedoch so gering, dass sie keine signifikante Abweichung darstellt. Da sich der Trend aber für alle untersuchten Kraftstoffe gleichermaßen findet, ist der Einfluss offensichtlich.

7.4.1 Limitierte Emissionen

Aufgrund der gesetzlichen Relevanz erfolgt als erstes die Betrachtung der limitierten Emissionen. Bezüglich der Stickoxidemissionen in Abb. 7-15 lässt sich der nach den Ausführungen zur Stickoxidemission bei Einsatz von Biodiesel (siehe Kapitel 5.5) bereits erwartete Trend einer NO_x-Zunahme im Rohabgas deutlich erkennen.

Die Werte nehmen vom Dieseldraftstoff mit 6,3 g/kWh bis hin zum RME mit 7,7 g/kWh stetig zu. Der Anstieg scheint dabei linear mit der Steigerung der RME-Anteile zu verlaufen. Auch für das nachbehandelte Abgas findet sich ein analoges Verhalten, wobei der Unterschied zwischen der minimalen Emission für DK und dem Maximum für RME hier 1,6 g/kWh beträgt. Im Rohabgas beläuft sich die Differenz auf nur 1,4 g/kWh. Somit führt der Einsatz des SCR-Katalysators zu einer Vergrößerung der Emissionsunterschiede zwischen DK und RME.

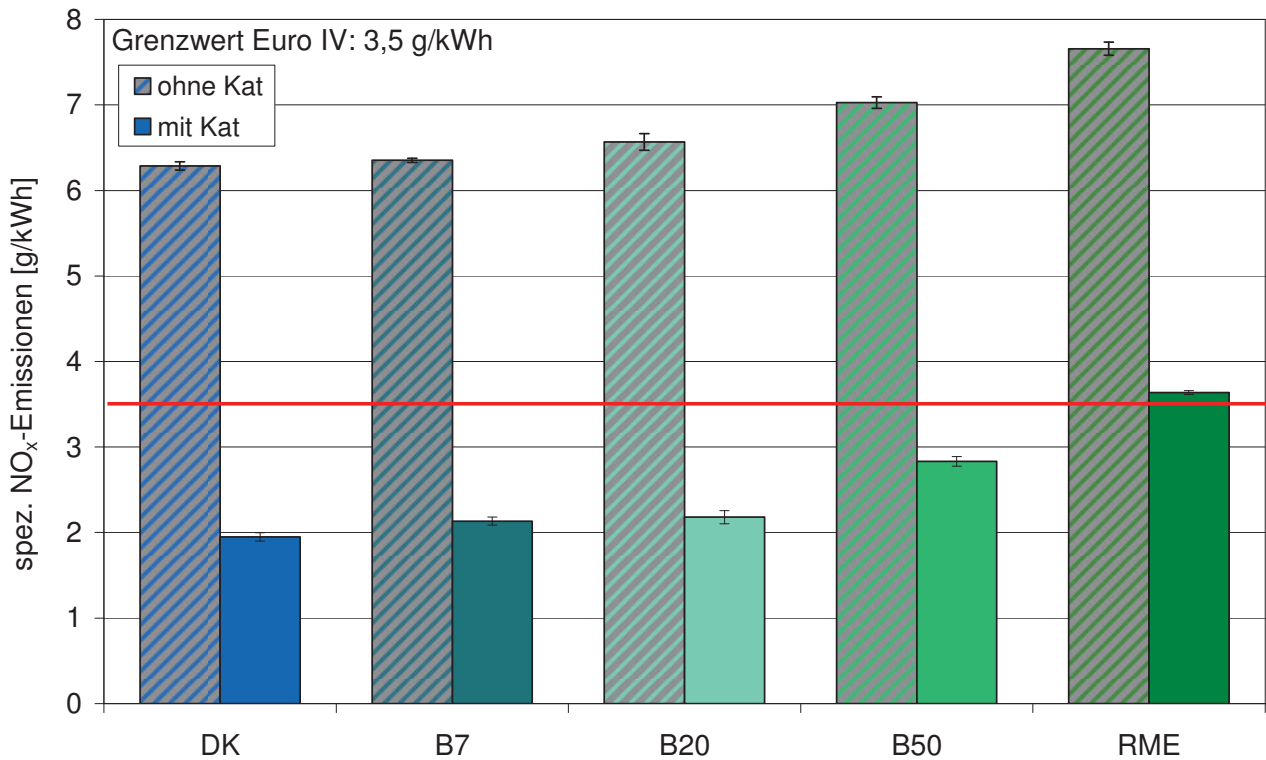


Abb. 7-15: Spezifische NO_x-Emissionen des OM 904 LA im ETC-Test bei Betrieb mit RME-Blends

Dieser Umstand der veränderten Umsatzraten in Abhängigkeit von den Rohemissionen wird in Kapitel 7.6 genauer analysiert. Dieser geringere Umsatz und die gesteigerten Rohemissionen des RME führen dazu, dass der Kraftstoff die Normvorgabe von 3,5 g/kWh leicht überschreitet.

Bezüglich der Partikelmasse zeigt die Beimischung von RME in Konzentrationen von 7% bzw. 20% Vorteile im Rohabgas. Für eine höhere Beimischung von 50% und für reinen RME ist die PM-Emission gegenüber dem DK leicht erhöht (Abb. 7-16). Dieses Verhalten widerspricht den aus der Literatur bekannten Trends (Hoekman und Robbins, 2012). Ein möglicher Grund könnte die schlechtere Zerstäubung der Kraftstoffe sein, da bei einer höheren Biodieselskonzentration der Einfluss der größeren Viskosität überwiegt. Daraus resultiert eine unvollständige Verbrennung aufgrund von großen Kraftstofftropfen, die sich dann zu großen Teilen als unverbrannter Kraftstoff auf dem Partikelmassefilter wiederfinden. Bei einer unvollständigen Verbrennung sollten jedoch auch

CO- und HC-Emissionen ansteigen. Ein Anstieg findet, wie in den Abb. 7-18 und Abb. 7-19 dargestellt, nicht statt. Auf diesen Umstand wird bei der Betrachtung der Kraftstoffviskositäten (Abb. 7-17) näher eingegangen.

Die PM-Zunahme von RME gegenüber DK ist mit 0,001 g/kWh jedoch minimal. Aufgrund der vorhandenen Standardabweichungen sind die Unterschiede im Rohabgas nicht als signifikant einzustufen und daher kann hier nur von Tendenzen gesprochen werden. Alle Werte der Rohemissionen liegen außerhalb der für den Motor vorgesehen Euro IV-Norm. Im nachbehandelten Abgas findet sich eine veränderte Situation. Hier liefern der B50-Blend und RME mit 0,008 g/kWh die niedrigsten Emissionswerte. Doch auch der DK liegt mit 0,016 g/kWh noch deutlich unterhalb der von der Norm vorgesehenen 0,03 g/kWh.

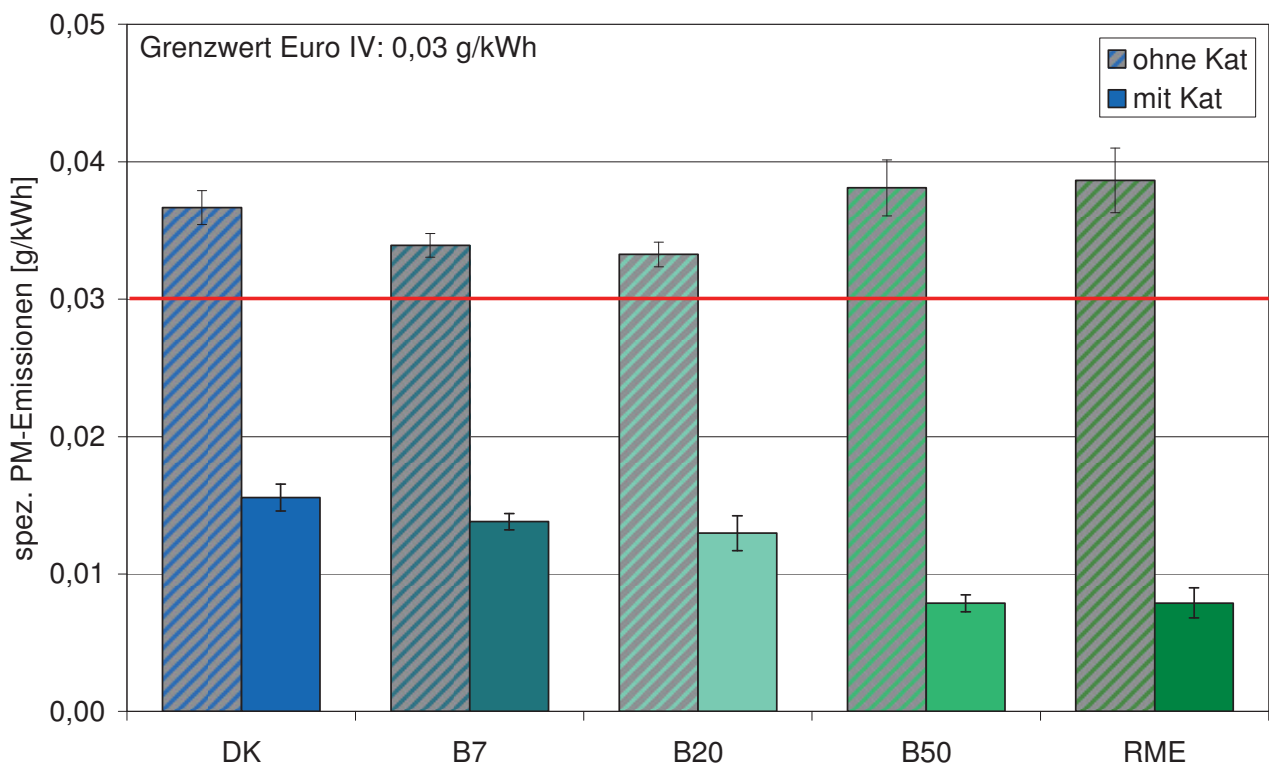


Abb. 7-16: Spezifische PM-Emissionen des OM 904 LA im ETC-Test bei Betrieb mit RME-Blends

Durch die geänderten Trends wird deutlich, dass der SCR-Katalysator die gesteigerten PM-Emissionen von B50 und RME im Rohabgas überkompensiert und hier somit höhere Umsatzraten liefert als beispielsweise beim DK.

Einen Anhaltspunkt für die erhöhten Partikelemissionen von B50 und RME im Rohabgas könnte die Verbrennung aufgrund einer gesteigerten Kraftstoffviskosität liefern. Aus diesem Grund erfolgte eine Bestimmung der Viskosität für unterschiedliche Kraftstoffblends. Die Viskositätsverläufe in Abhängigkeit der Temperatur und in Abhängigkeit des RME-Anteils sind in Abb. 7-17 dargestellt.

Die zugehörigen Messdaten finden sich in Tabelle 11-2 im Anhang. Wie zu erwarten sinkt die Viskosität bei steigenden Temperaturen ab. Außerdem führt eine Erhöhung des RME-Anteils zu einem Anstieg der Viskosität, der sich aufgrund der Viskositäten der beiden Reinkraftstoffe auch nachvollziehen lässt. Im rechten Abbildungsteil wird deutlich, dass es sich um ein annähernd lineares Verhalten zwischen kinematischer Viskosität und dem RME-Gehalt handelt. Auch für B7 und B20 zeigt sich eine leichte Erhöhung, obwohl sie deutlich geringer ausfällt und offensichtlich nicht in einem Anstieg der Partikelmasse resultiert. Somit überwiegen für B50 und RME offensichtlich die negativen Einflüsse des RME und führen zu Partikeln, die zu einem deutlich gesteigerten Anteil aus organisch löslichen Verbindungen bestehen (Abb. 7-42).

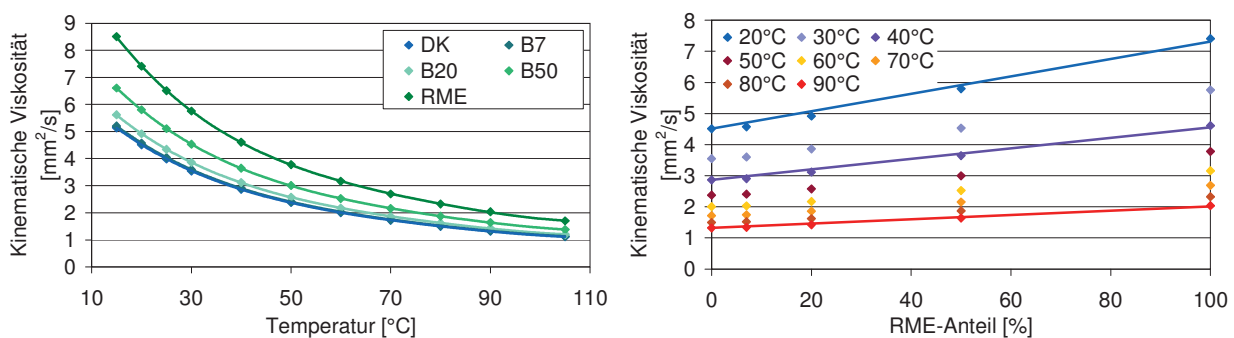


Abb. 7-17: Kinematische Viskosität von RME-Blends: Temperaturabhängiger Viskositätsverlauf (links) und RME-Anteil-abhängiger Viskositätsverlauf (rechts)

Im Gegensatz zu den nicht organisch löslichen Bestandteilen der Partikelmasse, die mit steigendem Biodieselanteil annähernd linear zurückgehen, zeigt sich für B50 und reinen RME im Vergleich zu B7 und B20 ein verhältnismäßig großer Anstieg der SOF. Diese Fraktion der Partikelmasse setzt sich aus unverbrannten Bestandteilen des Kraftstoffs und des Motoröls zusammen (Ruschel, 2010). Da ein Einfluss des Motoröls, das für alle Prüfläufe das gleiche war, an dieser Stelle auszuschließen ist, muss der gesteigerte Anteil der SOF aus unverbranntem Kraftstoff resultieren. Das ist ebenfalls ein Anzeichen für die schlechtere Verbrennung aufgrund der veränderten Kraftstoffeigenschaften. In der SOF können auch Verbindungen enthalten sein, die als gasförmige Komponenten zu einem Anstieg der Kohlenwasserstoffemissionen führen würden, aufgrund der Temperaturbedingungen jedoch partikelgebunden vorliegen und somit nicht als HC bestimmt werden können. Einen weiteren Bestandteil des gemessenen Verhaltens könnte die Motorlast darstellen. Insbesondere bei Betrieb nahe der Vollast (> 80%) steigen die Partikelemissionen stark an. Die HC-Emissionen liegen hingegen im Teillastbereich (< 25%) besonders hoch (van Basshuysen und Schäfer, 2010). Damit scheint es sehr wahrscheinlich, dass die gesteigerten Partikelemissionen bei Betrieb mit B50 und RME aus hohen Lastzuständen resultieren, bei denen die maximale Kraftstoffmenge eingespritzt

wird und die Zerstäubung aufgrund der veränderten Kraftstoffeigenschaften nicht mehr optimal erfolgt. Auch eine Wandanhaftung des Kraftstoffs bei maximaler Einspritzmenge ist nicht auszuschließen, so dass eine anschließende Abdampfung der Kohlenwasserstoffe und eine Kondensation an der Partikelmasse zu einem PM-Anstieg führen würde, ohne dass die HC-Emissionen betroffen sind. In früheren Untersuchungen fand sich bezüglich der Emissionen und Umsätze am SCR-Katalysator bereits ein ähnliches Verhalten für den Vergleich von DK und RME. So berichten Ruschel et al. (2006) von einer gesteigerten Partikelmasse von 0,022 g/kWh bei RME-Betrieb im Vergleich zu 0,02 g/kWh bei DK. Auch die Daten bezüglich der HC- und CO-Emissionen zeigen ein analoges Verhalten zu den hier dargestellten Ergebnissen. In der Literaturstudie von Giakoumis (2012) zu den limitierten Emissionen bei Einsatz von Biodieselblends findet sich insbesondere bei modernen Motoren ab dem Jahr 2005 ein Minimum für die Partikelemissionen bei ca. 65% RME-Beimischung und anschließend ein erneuter Anstieg, der jedoch im Vergleich zum DK bei um 15% geringeren PM-Emissionen für reinen Biodiesel endet.

Bei den in Abb. 7-18 aufgeführten Kohlenwasserstoffemissionen zeigt sich der aus der Literatur bekannte Vorteil der Biodieselbeimischung (Lapuerta et al., 2008; Hoekman und Robbins, 2012).

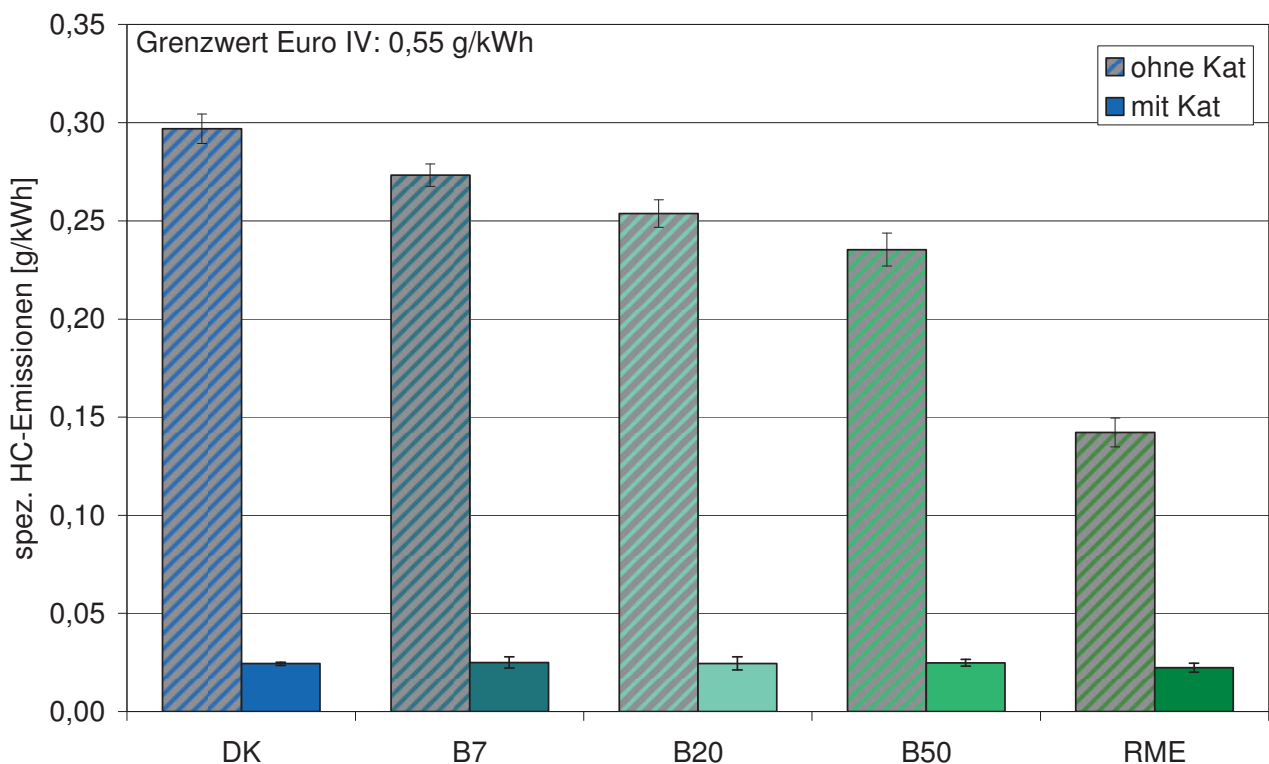


Abb. 7-18: Spezifische HC-Emissionen von RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

Hier gehen die Emissionen im Rohabgas von knapp 0,3 g/kWh bis hin zum RME um über 50% zurück. Für alle Kraftstoffe liegen auch die Ergebnisse der Messung im Rohabgas bereits unterhalb

des Grenzwertes von 0,55 g/kWh. Dieser Grenzwert bezieht sich laut Norm nur auf die Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe, wobei hier Messungen der Gesamtkohlenwasserstoffe vorliegen. Durch den Katalysator werden die Kohlenwasserstoffe im Abgas noch deutlich verringert. Der SCR-Katalysator liefert hier Umsatzraten von bis zu 92% für DK. Die verbleibenden Restemissionen von ca. 0,025 g/kWh liegen in der Größenordnung von 1 bis 2 ppm und lassen damit keine Unterscheidung der einzelnen Kraftstoffe im Rahmen der Messgenauigkeit mehr zu.

Somit lässt sich der aus der Literatur bekannte Trend eines deutlichen Rückgangs der HC-Emissionen durch RME-Beimischung nur im Rohabgas und nicht bei Verwendung des Gesamtsystems wiederfinden. Die Emission der Gesamtkohlenwasserstoffe nach der Nachbehandlung ist damit geringer als 5% des vorgegebenen Grenzwerts.

Auch die CO-Emissionen in Abb. 7-19 liegen für alle verwendeten Kraftstoffe unterhalb der Normvorgabe von 4,0 g/kWh. Hier finden sich wiederum deutliche Einflüsse der RME-Beimischung. Der CO-Wert geht selbst bei einer geringen Biodieselskonzentration von 7% schon um 0,19 g/kWh zurück, was einer Abnahme von mehr als 10% entspricht. Beim reinen RME beträgt der Emissionsrückgang dann nahezu 50%.

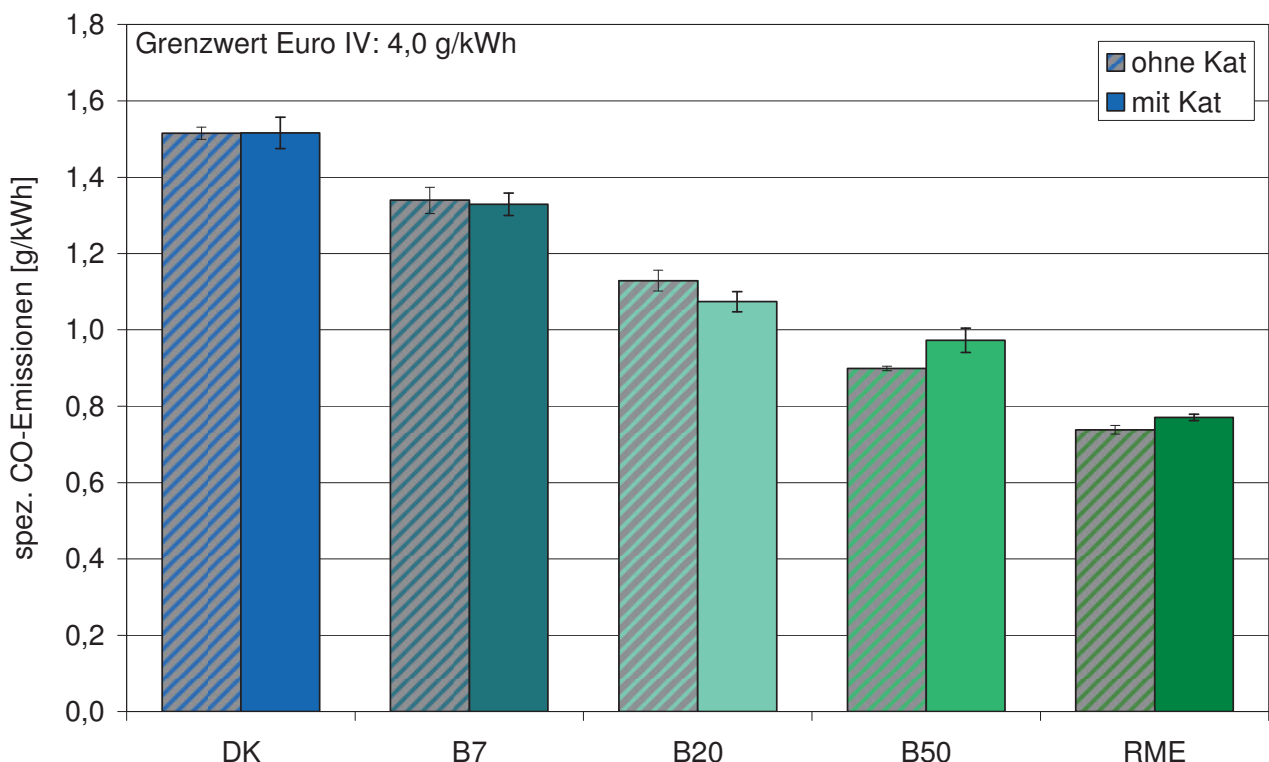


Abb. 7-19: Spezifische CO-Emissionen von RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

Anders als die Beimischung des Biokraftstoffs zeigt der SCR-Katalysator kaum einen Einfluss. Zwischen den Emissionen im Rohabgas und im nachbehandelten Abgas finden sich für keinen der

geprüften Kraftstoffe signifikante Unterschiede. Erst in Verbindung mit einem Oxidationskatalysator, der häufig in Verbindung mit dem SCR-Katalysator zur Verringerung des Ammoniakslupfes eingesetzt wird, würde sich dieses Verhalten ändern (Gekas et al., 2002 und 2009). Bei zukünftigen Nachbehandlungssystemen ist ein Oxidationskatalysator zur Einstellung des NO:NO₂-Verhältnisses und zur Vermeidung von Ammoniakslupf erforderlich und dieser führt dann gleichzeitig zu einem Rückgang der CO-Emissionen (Mollenhauer und Tschöke, 2007).

7.4.2 Nicht limitierte Emissionen

Da die nicht limitierten Emissionen, wie auch der Name schon verdeutlicht, keiner gesetzlichen Richtlinie unterliegen, ist in diesem Bereich die Datenbasis deutlich geringer als bei den Komponenten, die gesetzlichen Vorgaben unterliegen. Bezüglich der nicht limitierten Abgasbestandteile wurden die Partikelgrößenverteilung, die Ammoniakemission, die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Mutagenität des Abgases bestimmt. Genau wie auch bei den limitierten Komponenten erfolgte die Bestimmung sowohl im Rohabgas als auch im nachbehandelten Abgas als Mittelwert aus sechs Messungen. Weil die AdBlue-Dosierung bei Betrieb ohne Katalysator ausgeschaltet war, wurde für Ammoniak auf eine Bestimmung im Rohabgas verzichtet.

Auch mit aktiver Dosierung finden sich im nachbehandelten Abgas am Ausgang des SCR-Katalysators nur Spuren von Ammoniak (Abb. 7-20).

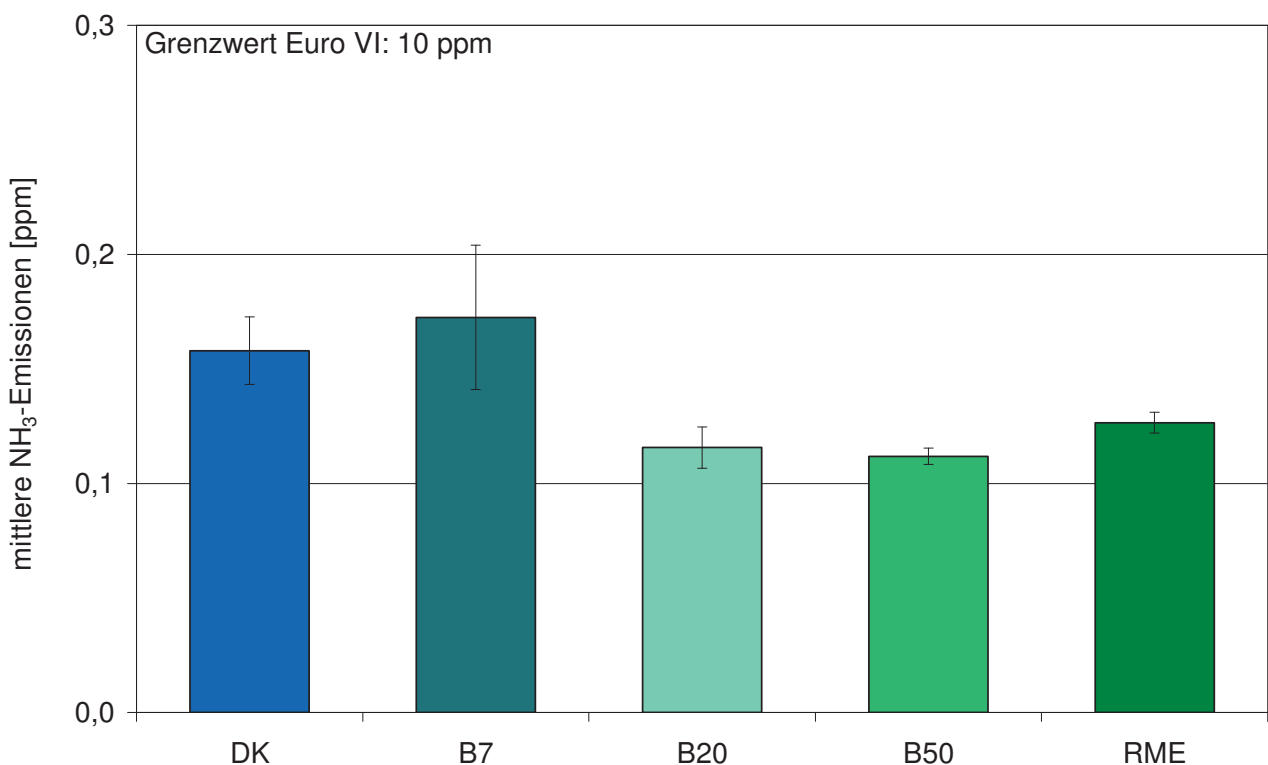


Abb. 7-20: Mittlere NH₃-Emissionen von RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test



Mit Einführung der Euro VI-Abgasnorm wird für Ammoniak ein Grenzwert von 10 ppm verpflichtend. Die hier dargestellten Emissionen liegen deutlich unterhalb von 5% dieses zukünftigen Grenzwerts. Dieser Umstand lässt sich durch die Freigabetemperaturen von 250 °C am Eingang und 200 °C am Ausgang des Katalysators und die unterstöchiometrische Ammoniakdosierung erklären, wobei das Dosierverhältnis vom Steuergerät vorgegeben wird und somit die exakten stöchiometrischen Bedingungen nicht bekannt waren. Eine genauere Betrachtung der stöchiometrischen Verhältnisse bei unterschiedlichen Kraftstoffen erfolgt in Tabelle 7-5. Bei den hohen Temperaturen von mehr als 200 °C erreichen Vanadiumoxid-SCR-Katalysatoren Wirkungsgrade > 80% und bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 250 °C sogar Umsatzraten größer 95% (Cavataio et al., 2009). Damit kann auf Grund des NO_x-Überschusses, der durch die Stickoxidemissionen im nachbehandelten Abgas von minimal 2 g/kWh deutlich wird, das dosierte NH₃ nahezu vollständig für die Stickoxidreduktion genutzt werden.

Mit zukünftigen Motorengenerationen müssen deutlich höhere Umsatzraten von über 90% Stickoxidreduktion erreicht werden. Damit werden ein Betrieb des SCR-Systems auch bei geringeren Abgastemperaturen und eine erhöhte Ammoniakdosierung erforderlich. Diese Faktoren erhöhen auch den Ammoniakschlupf, der wiederum durch einen Oxidationskatalysator auf Werte unterhalb des 10 ppm-Limits zu begrenzen ist. Deswegen ergeben sich die Herausforderungen des Limits erst mit der Euro VI-Motorengeneration.

Neben den Ammoniakemissionen wird mit der Euro VI-Norm auch ein Grenzwert für die Partikelanzahl von $6 \cdot 10^{11}$ 1/kWh eingeführt (EG Verordnung 582/2011). Daher erfolgte für die RME-Blends eine Analyse der Partikelgrößenverteilung. Somit ist nicht nur die Anzahl der Partikel sondern auch das Auftreten unterschiedlicher Größenklassen auswertbar.

Für DK, B7 und B20 zeigen die ermittelten Partikelzahlen, die in Abhängigkeit des aerodynamischen Durchmessers in Abb. 7-21 aufgetragen sind, ein analoges Verhalten zur gemessenen Partikelmasse. So geht die Partikelmasse durch die Biodieselbeimischung über den gesamten Größenbereich zurück. Für B50 und RME hingegen ergibt sich bei der Bestimmung der Partikelmasse und der Partikelanzahl aus dem Rohabgas ein gegenläufiges Verhalten. So liegen die PM-Werte sehr nah an denen des DK, wohingegen die Partikelanzahlmessung sowohl für B50 als auch für RME niedrigere Ergebnisse liefert. Anhaltspunkte für eine mögliche Erklärung gibt der hohe Anteil an organisch löslichen Bestandteilen an der Partikelmasse. Da der Impaktor des ELPI mit Unterdruck arbeitet und für die Partikelstufe von 28 bis 55 nm einen Druck von 100 mbar erreicht, ist es sehr wahrscheinlich, dass unverbrannte Kraftstoffbestandteile in die Gasphase übergehen, die jedoch bei der Bestimmung der Partikelmasse bei Umgebungsdruck und Temperaturen um 40 °C flüssig vorliegen und daher auf dem Filter abgeschieden werden können.

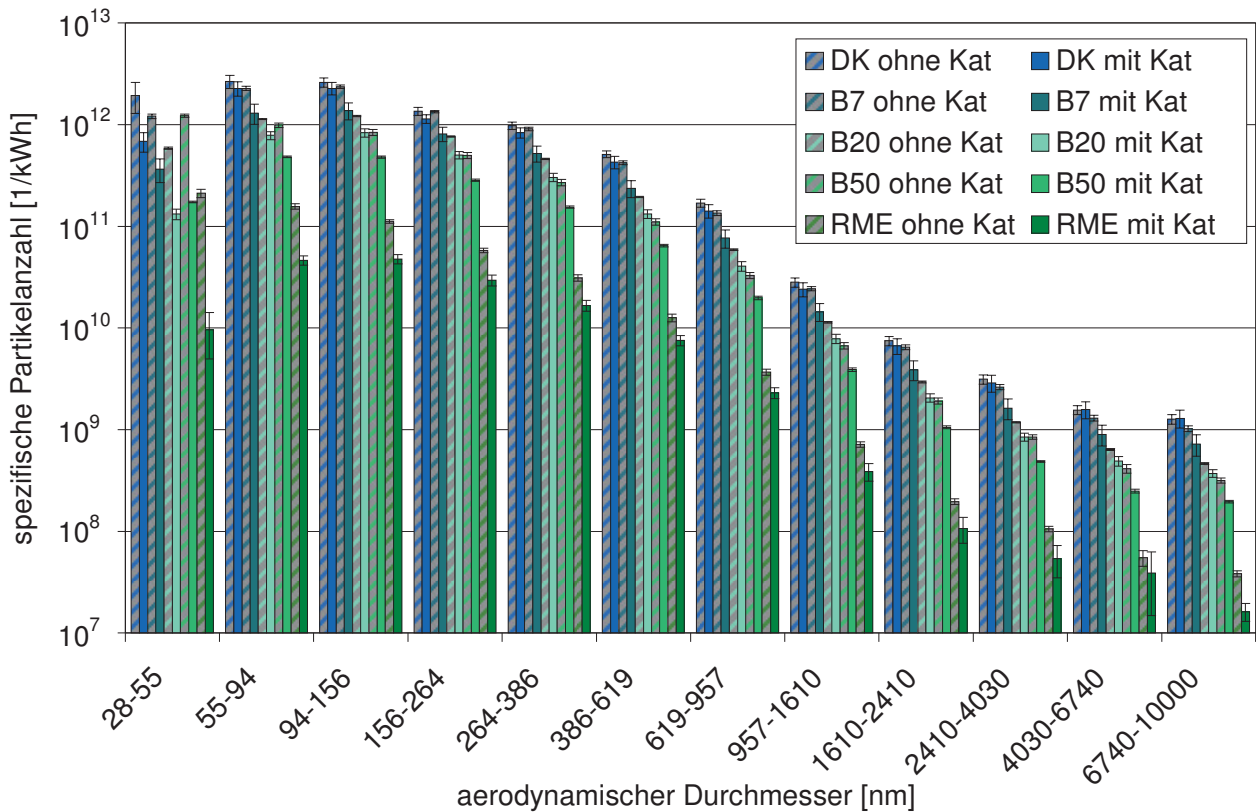


Abb. 7-21: Partikelgrößenverteilung von RME-Blends des OM 904 LA im ETC-Test, gemessen mittels ELPI

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der Bestimmung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, beginnend mit den Emissionen aus dem Rohabgas, dargestellt. Aufgrund der Vielzahl der Messwerte und der Unterschiede in der Größenordnung erfolgt kein Vergleich von Rohabgas und nachbehandeltem Abgas in einer Darstellung.

In Abb. 7-22 sind die mit der roten Linie markierten PAK-Werte zur besseren Lesbarkeit der Graphik mit dem Faktor 10 multipliziert worden. Die der Messung zugrunde liegenden Partikulate wurden nach dem in Kapitel 6.3.4 beschriebenen Verfahren aus dem Rohabgas abgeschieden und unterscheiden sich damit von der nach Normvorgabe ermittelten Partikelmasse. Im Rahmen der Standardabweichungen lassen sich keine klaren Unterschiede zwischen den verwendeten Kraftstoffen ausmachen. Für den Großteil der untersuchten PAK findet sich aber ein Trend in Richtung eines Emissionsrückgangs bei Erhöhung der RME-Beimischung.

Bei den Untersuchungen des nachbehandelten Abgases, die die Abgabe der Verbindungen in die Umgebungsluft charakterisieren, sind deutlich verringerte PAK-Massen ermittelt worden. Hier sind die PAK im Partikulat und Kondensat zunächst getrennt voneinander aufgeführt. Bei der Darstellung der Ergebnisse der Filterextraktionen in Abb. 7-23 fällt auf, dass die Emissionen im Vergleich zu den Extrakten der Kondensate in Abb. 7-24 deutlich mehr große PAK mit fünf oder mehr Ringen

enthalten. So ließen sich beispielsweise für Indeno[1,2,3-cd]pyren mit der verwendeten Messmethode keine Emissionen im Kondensat mehr nachweisen.

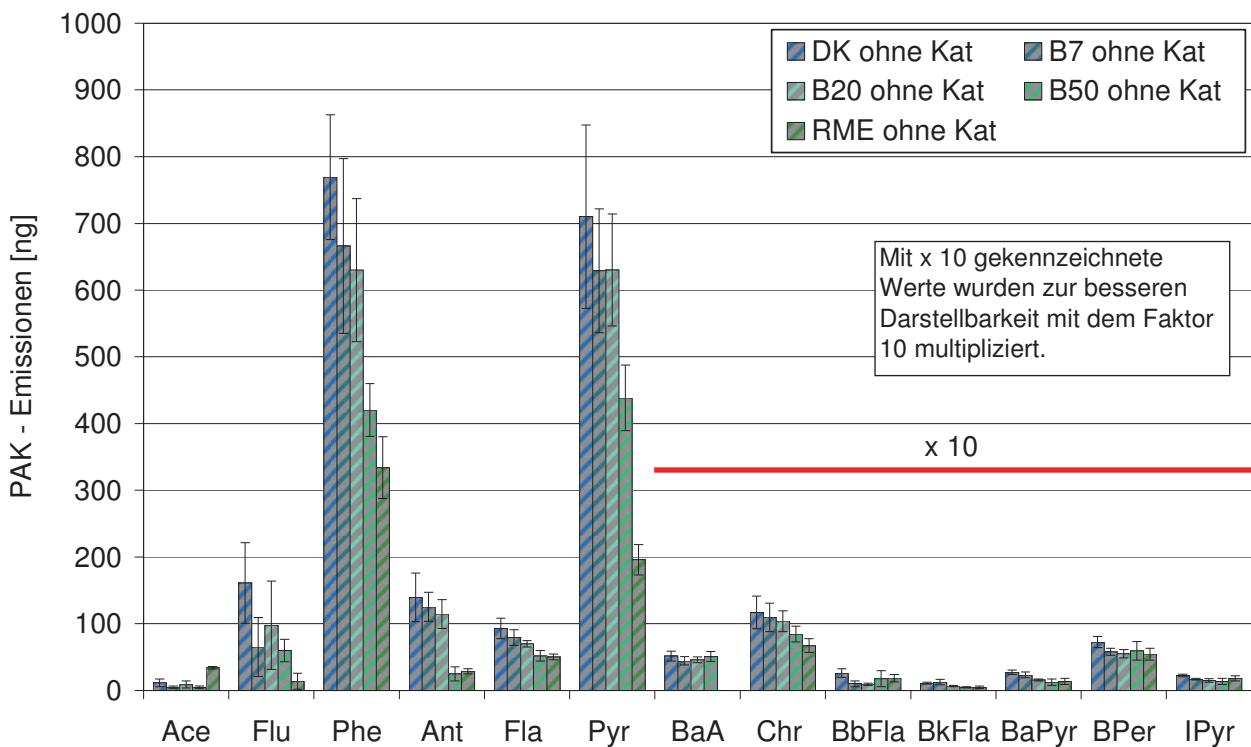


Abb. 7-22: Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat aus dem Rohabgas der RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

Dieses Verhalten ließ sich auch bei anderen Untersuchungen, die nach demselben Verfahren beprobt wurden, erkennen (Schaak, 2012, Krahl et al., 2012). Begründen lässt sich der Einfluss der Ringanzahl auf die Abscheidung in Kondensat oder Partikulat mit den unterschiedlichen Siedepunkten der PAK. Insgesamt waren die im Kondensat gefundenen Massen etwas niedriger. Auch die Trends zwischen den einzelnen Kraftstoffen sind im nachbehandelten Abgas nicht mehr eindeutig zu erkennen, da die Schwankungsbreiten aufgrund der sehr kleinen Messwerte im unteren ng-Bereich häufig in der gleichen Größenordnung liegen wie die Messwerte. Dennoch scheinen die PAK-Emissionen auch am Ausgang des Katalysators mit steigenden Biokraftstoffanteilen leicht zurück zu gehen. Beim Vergleich der Summendarstellung aus dem Rohabgas (Abb. 7-22) mit bis zu 750 ng und der Summendarstellung des nachbehandelten Abgases (Abb. 7-25) mit weniger als 20 ng wird aber deutlich, dass der Einfluss des Katalysators die kraftstoffbedingten Auswirkungen klar übersteigt. Auch in der Summendarstellung lassen sich für die großen PAK eher Tendenzen von Kraftstoffeinflüssen erkennen als für die kleineren wie beispielsweise das Fluoren und das Phenanthren. Der Einfluss des SCR-Katalysators ist jedoch offensichtlich.

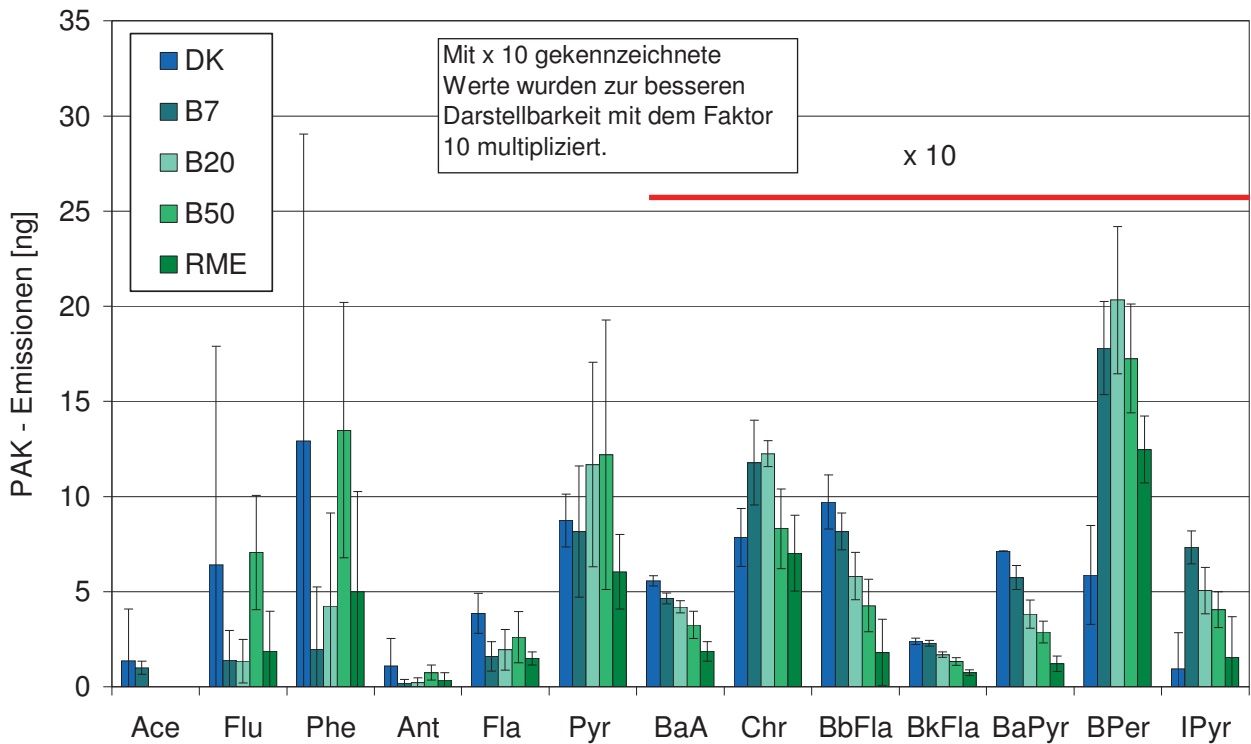


Abb. 7-23: PAK-Emissionen im Partikulat der RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

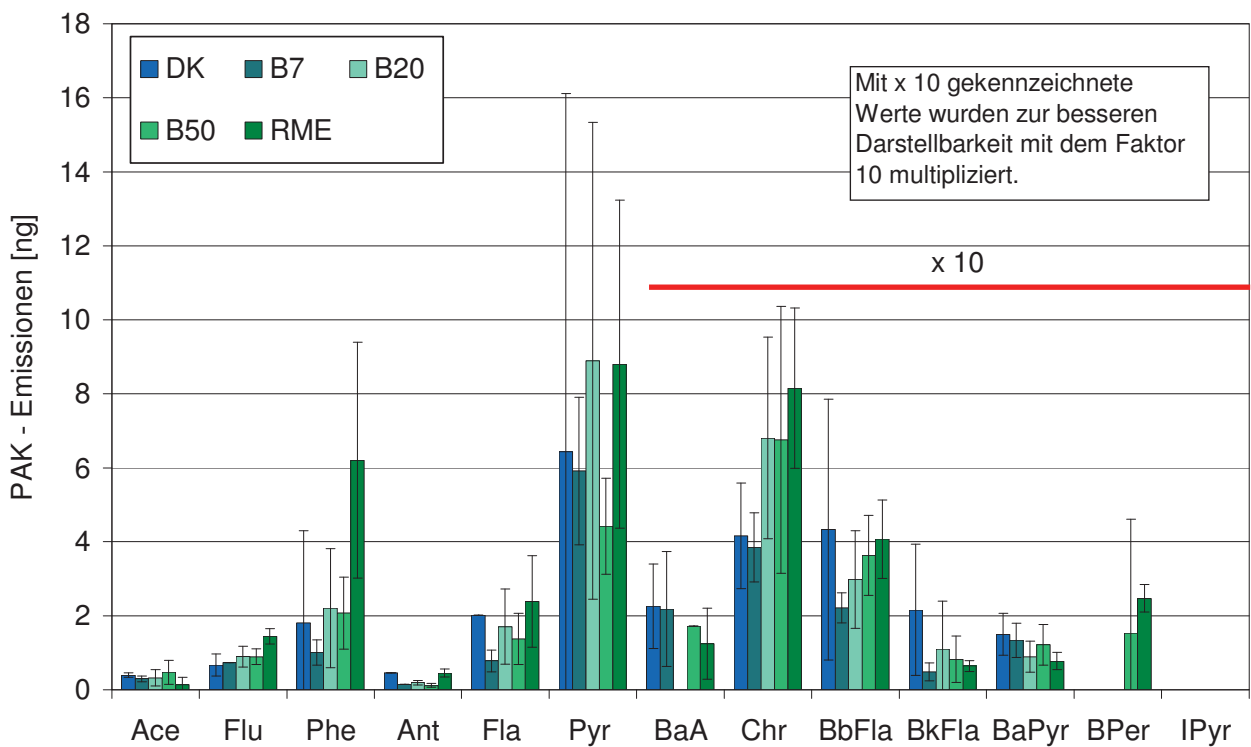


Abb. 7-24: PAK-Emissionen im Kondensat der RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

Auch Schaak (2012) berichtet von einer Tendenz hin zu geringeren PAK-Emissionen bei Motorbetrieb mit PME, SME und RME. Doch auch die Messreihen zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Kraftstoffen. Allerdings liegen die hier dargestellten Ergebnisse mit SCR-Katalysator ungefähr um den Faktor 10 niedriger als die Messwerte am Euro IV-Motor mit Partikelfilter zur Abgasnachbehandlung.

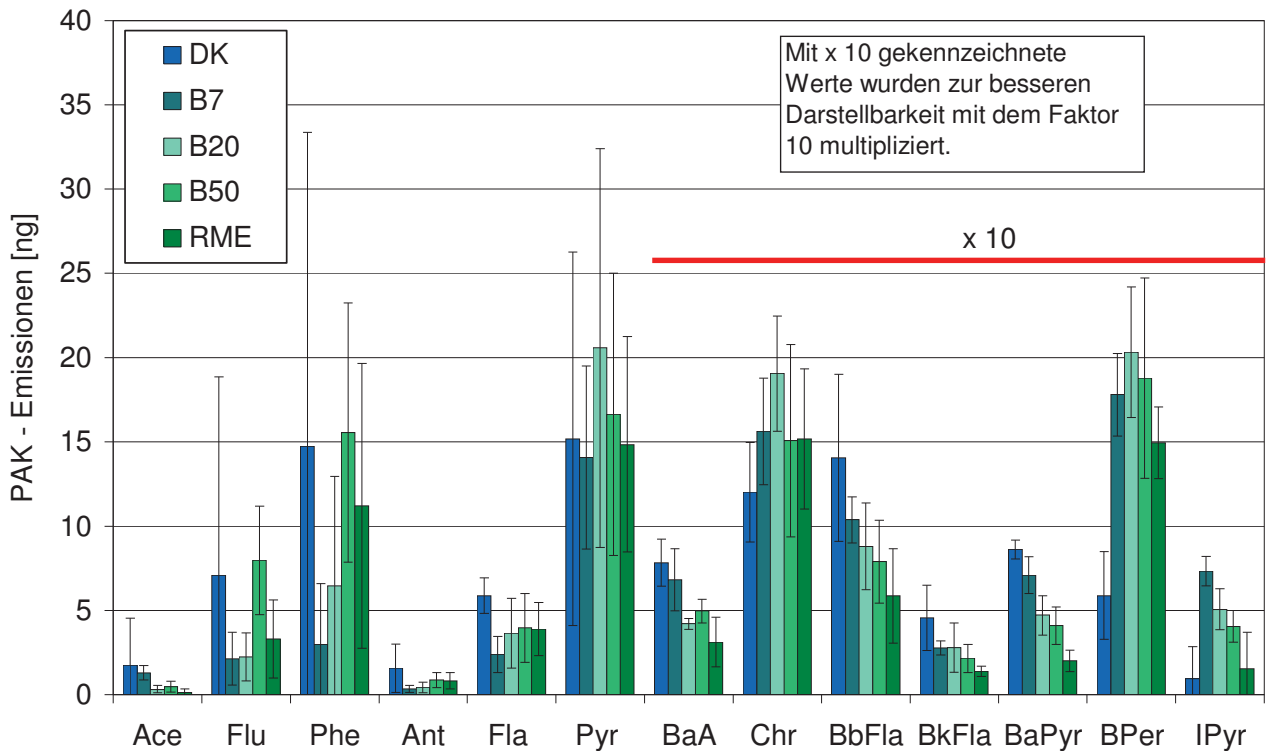


Abb. 7-25: Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat der RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

Auch Shah et al. (2012) finden Umsatzraten für PAK bei der Verwendung eines SCR-Katalysators von bis zu 65%, wobei der Effekt für PAK in der Gasphase deutlich größer ist als für die partikelgebundenen. Beim Vergleich der Umwandlung von Fluoren mit ca. 95% und Benzo[a]pyren mit ca. 70% wird dieser Effekt auch bei den hier dargestellten Ergebnissen deutlich. Begründet wird das Verhalten durch die Adsorptionsmöglichkeit der in der Gasphase vorliegenden PAK an die Oberfläche des Katalysators (Shah et al., 2012).

Neben der Darstellung der einzelnen PAK ermöglicht insbesondere die wirkungsbezogene Auswertung eine Bewertung der unterschiedlichen Kraftstoffe. Dazu werden alle gemessenen PAK wie in Kapitel 6.3.4 beschrieben mit Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) (Schaak, 2012) belegt, wobei die Toxizität relativ zu Benzo[a]pyren angegeben wird. Durch die Multiplikation mit diesen Faktoren lässt sich ein Summenparameter für die Wirkung der in den Proben bestimmten Substanzen ermit-

teln. Daraus ergeben sich die in Abb. 7-26 aufgeführten Ergebnisse der Messungen mit und ohne Katalysator.

Die Standardabweichungen sind sowohl bei den Messwerten des Rohabgases als auch bei denen des nachbehandelten Abgases so groß, dass sich keine signifikanten Unterschiede ergeben. Betrachtet man jedoch die Absolutwerte, so ist das Wirkpotenzial für RME um mehr als den Faktor zwei geringer als das von DK. Auch in der Literatur wird von Rückgängen des Wirkpotentials von Biodiesel gegenüber fossilem Dieselkraftstoff berichtet (Schaak, 2012; He, 2010). Außerdem lässt sich auch hier wiederum der klare Trend sinkender PAK-Emissionen und damit auch sinkender Wirkpotenziale durch steigende RME-Beimischung erkennen. Weiterhin liegen die Werte des nachbehandelten Abgases bei ca. 25% der Messung aus dem Rohabgas. Damit wird der starke Einfluss des SCR-Katalysators deutlich. Auch der große Einfluss der Fünf- und Sechs-Ring-PAK auf das Wirkäquivalent wird deutlich, da diese nur zu ca. 70% vom Katalysator umgewandelt werden. Der Einfluss der in der Größenordnung von 95% reduzierten kleineren PAK mit zwei und drei aromatischen Ringen auf die hier ermittelten Werte ist damit fast vernachlässigbar und liegt für alle untersuchten Kraftstoffe unterhalb von 1%.

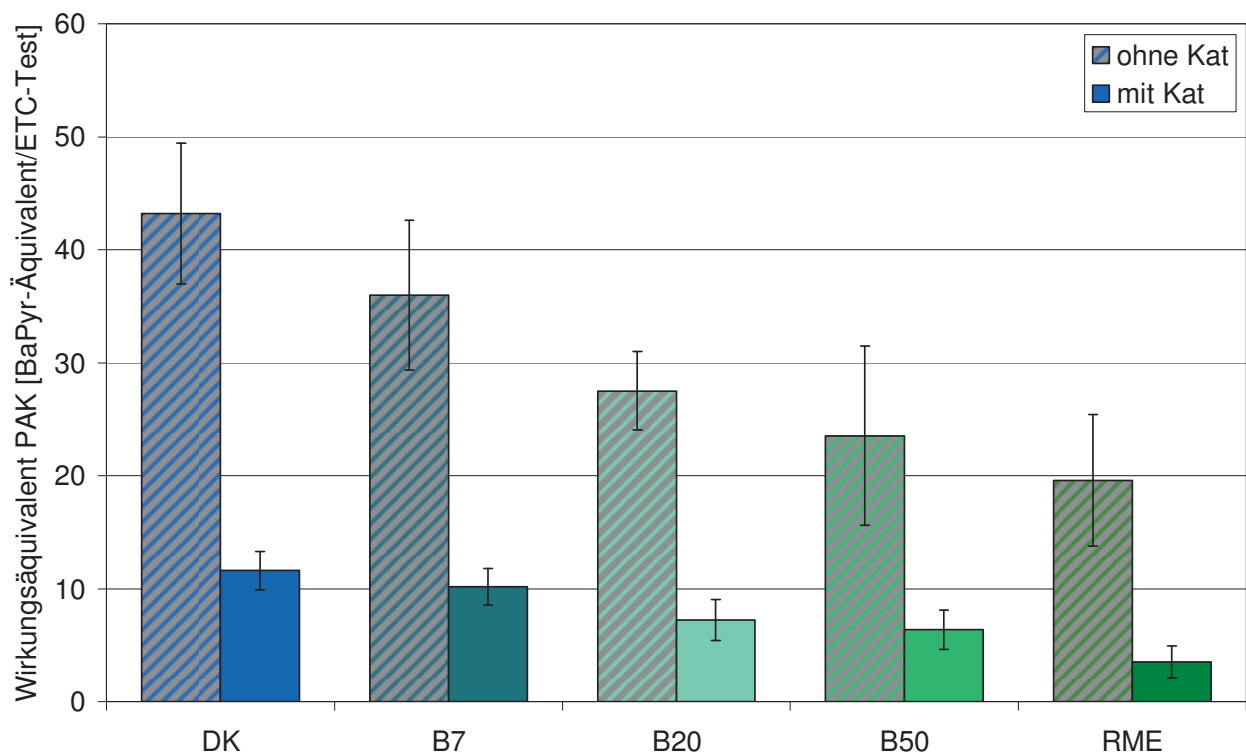


Abb. 7-26: Wirkungsäquivalent der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat der RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

Die Analyse der Mutagenität für B20 und RME erfolgte im Rahmen der Messungen der Metathesekraftstoffblends in Kapitel 7.7 und wird an entsprechender Stelle näher erläutert. Die



Analyse zeigt einen Rückgang der Mutationen im Rohabgas durch Biodieselbeimischung. Im nachbehandelten Abgas ergeben sich derart niedrige Werte, dass eine Mutagenität des Abgases kaum noch nachgewiesen werden kann.

7.4.3 Ergebniszusammenfassung der Emissionsmessung von RME-Blends

Bei den Untersuchungen der Emissionen von RME-Blends beim Betrieb im OM 904 LA mit SCR-Katalysator ist deutlich geworden, dass die aus der Literatur (EPA, 2002; Lapuerta et al., 2008; Giakoumis, 2012; Hoekman und Robbins, 2012) bekannten Trends eines NO_x -Anstiegs und eines PM-, CO-, und HC-Rückgangs fast vollständig zutreffen. Der Effekt der RME-Beimischung auf den Anstieg der Stickoxidemissionen im nachbehandelten Abgas ist deutlich stärker als im Rohabgas, so dass der Wert für RME nach Katalysator fast um den Faktor zwei größer ist als für DK. Dieser Effekt wird in Kapitel 7.6 näher betrachtet. Bezüglich der Partikelmasse zeigt sich im Rohabgas für B50 und RME ein nicht den bekannten Trends entsprechendes Verhalten. Die PM-Emissionen für beide Kraftstoffe steigen im Vergleich zum DK leicht an, unterscheiden sich aber nicht signifikant. Ein ähnliches Verhalten bei Versuchen mit SCR-Katalysator zeigte sich bereits bei Ruschel et al. (2006) und auch Geakumis (2012) berichtet in seinem Literaturüberblick für Motoren mit Baujahr nach 2005 von einem Partikelminimum, das im Mittel bei ca. 50% RME-Beimischung liegt. Allerdings bleiben die gemittelten Werte aller verwendeten Datensätze für RME um ca. 10% unterhalb vom DK. Ausschlaggebend für das ermittelte Verhalten eines Partikelmasseanstiegs mit gleichzeitigem Rückgang der CO- und HC-Emissionen bei einer Steigerung der RME-Anteile scheinen die Betriebszustände nahe der Vollast zu sein. Bei diesen Lastpunkten steigen die Partikelemissionen stark an, ohne eine Zunahme der HC-Emissionen nach sich zu ziehen (van Basshuysen und Schäfer, 2010).

Bei den nicht limitierten Emissionen liegen die NH_3 -Messwerte deutlich unterhalb von 5% des zukünftigen Grenzwerts von 10 ppm. Grund dafür sind die unterstöchiometrische Dosierung der AdBlue-Lösung und die für die Freigabe der Dosierung erforderlichen hohen Katalysatortemperaturen von 250 °C am Katalysatoreingang und 200 °C am Ausgang. Bei Temperaturen von 250 °C ermöglichen Vanadiumoxidkatalysatoren Umsätze oberhalb von 95%.

Bei der Messung der Partikelgrößenverteilung zeigt sich das erwartete Verhalten eines Emissionsrückgangs bei steigenden RME-Anteilen, das aufgrund der ermittelten PM-Emissionen auch realistisch ist. Auch für die beiden Kraftstoffe, die einen PM-Anstieg im Rohabgas zeigen, gehen die Emissionen in der Größenverteilung zurück. Dieser Umstand lässt sich mit dem Messverfahren und der Partikelzusammensetzung erklären. Die Partikel enthalten, wie in Abb. 7-42 dargestellt, den höchsten Anteil an organisch löslichen Bestandteilen, die bei dem verwendeten Messverfahren mit



Unterdrücken bis 100 mbar in die Gasphase wechseln und dann nicht mehr registriert werden können.

Analog zu den PAK-Ergebnissen von Schaak (2012) zeigt sich mit RME-Beimischung die Tendenz eines Emissionsrückgangs. Es lassen sich jedoch nur selten signifikante Unterschiede zwischen den Messwerten erkennen, so dass keine sichere Aussage zu diesem Trend getroffen werden kann. Deutlich zeigt sich aber der PAK-Rückgang durch den Einsatz des Katalysators, den beispielsweise auch Shae et al. (2012) mit bis zu 65% Umsatzrate finden. Der Umsatz des für die Untersuchungen verwendeten Katalysators ist mit bis zu 95% jedoch deutlich größer. Bei der Betrachtung der Wirkpotenziale der gemessenen PAK zeigt sich genau wie bei Schaak (2012) und He et al. (2010) ein klarer Trend zu verringerten Wirkungen mit Erhöhung des RME-Anteils.

7.5 Emissionen von Kraftstoffblends aus HVO und DK

Ein weiterer in marktrelevanten Mengen von mehr als zwei Millionen Tonnen pro Jahr produzierter biogener Kraftstoff ist HVO. Aufgrund der daraus resultierenden Relevanz als Beimischkomponente wurden auch Untersuchungen von Blends aus HVO und DK durchgeführt. Da es sich bei HVO um einen aliphatischen Kraftstoff handelt, gibt die DIN EN 590:2010 kein Maximum für die Beimischung vor, wie es beispielsweise für FAME mit 7% der Fall ist. Da HVO jedoch mit 780 kg/m^3 eine deutlich geringere Dichte als fossiler Dieseldieselkraftstoff aufweist, ergibt sich eine maximale Beimischung in der Größenordnung von 25% bei Einhaltung der Norm. Somit erfolgten die Messungen mit einem Anteil von 20% HVO im DK (bezeichnet als HVO20). Da sich durch eine leichte Absenkung der Dichtevorgabe auch deutlich höhere Beimischungen realisieren ließen, wurde auch ein 50%-Blend einbezogen, der im Folgenden als HVO50 bezeichnet wird.

Auch bei den Messungen der HVO-Blends ergaben sich zwischen den verschiedenen Kraftstoffen, wie bereits für die RME-Blends in Kapitel 7.4 aufgeführt, in Bezug auf die mittlere Leistung im ETC-Test Abweichungen in der Größenordnung der Schwankungsbreite der Standardabweichungen der Messungen eines Kraftstoffs, wobei die HVO-Beimischung tendenziell zu etwas geringeren mittleren Drehmomenten und somit auch zu einer etwas geringeren mittleren Leistung führt. Bezüglich des Kraftstoffverbrauchs ergeben sich Verbrauchsvorteile von ca. 4 g/kWh beim Vergleich von HVO und DK, die sich jedoch wiederum aus dem gegenüber dem Dieseldieselkraftstoff leicht erhöhten Heizwert von 44,1 MJ/kg ergeben.

Die Unterschiede sind im Gegensatz zum Verbrauchsnachteil von RME gegenüber DK, der bei ca. 14 g/kWh liegt, aber deutlich geringer, so dass bei den Messwerten, die in Abb. 7-27 dargestellt sind, keine signifikanten Unterschiede zwischen den Kraftstoffen auftreten. Der zu erwartende

Trend hin zu um etwa 2% erhöhten Verbräuchen bei Motorbetrieb ohne Katalysator findet sich auch bei allen hier untersuchten Kraftstoffen.

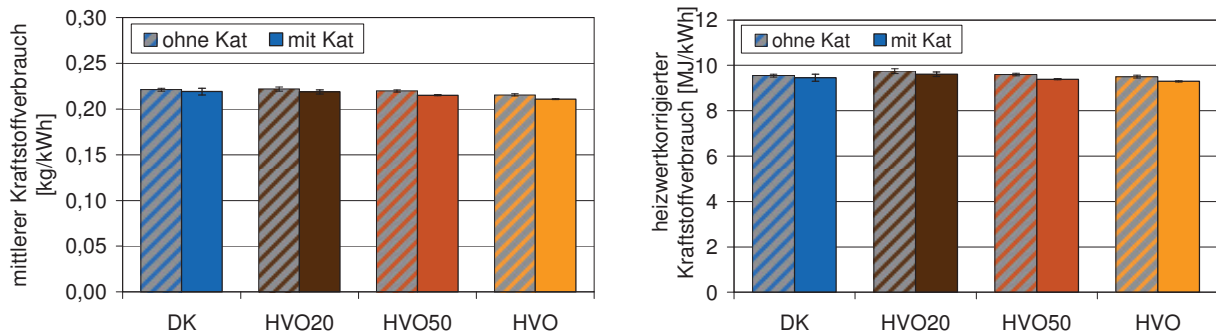


Abb. 7-27: Mittlerer (links) und heizwertkorrigierter mittlerer (rechts) Kraftstoffverbrauch des OM 904 LA in ETC-Test bei Betrieb mit HVO-Blends

7.5.1 Limitierte Emissionen

In Abb. 7-28 finden sich die Stickoxidemissionen der untersuchten HVO-Blends und der beiden für die Mischungen verwendeten Reinkraftstoffe. Es ist zu erkennen, dass die Stickoxidemissionen sowohl im Rohabgas als auch im nachbehandelten Abgas zurückgehen. Dabei liegt der Rückgang im Rohabgas zwischen DK und HVO mit ca. 0,7 g/kWh bei ungefähr 11%.

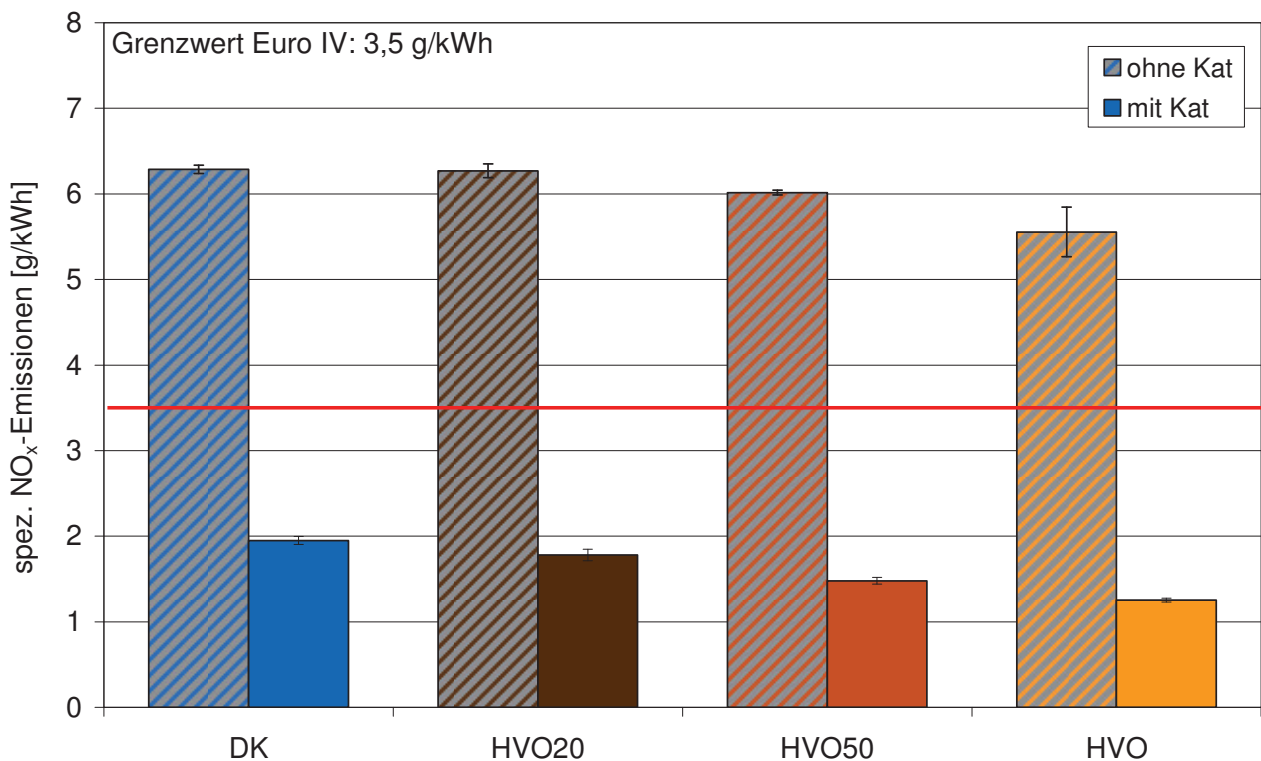


Abb. 7-28: Spezifische NO_x-Emissionen von HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test



Nach dem SCR-Katalysator beträgt der Unterschied zwischen maximaler und minimaler Emission ca. 35% und ist damit deutlich größer.

Der Umstand erhöhter Stickoxidumsätze bei HVO-Beimischung ist in den sinkenden Rohemissionen begründet und wird in Kapitel 7.6 näher betrachtet. Der Emissionsrückgang bei Einsatz von HVO lässt sich für Nutzfahrzeugmotoren auch in mehreren Veröffentlichungen wiederfinden (Kuronen et al., 2007; Munack et al., 2010). Der Rückgang des Aromatengehalts im Kraftstoff durch das nahezu aromatenfreie HVO wird als Hauptgrund für die Senkung der NO_x-Emissionen angeführt, da Aromaten eine höhere adiabatische Flammentemperatur aufweisen (Hartikka et al., 2012). Unterstützt wird diese Annahme durch die Angaben von Knothe (2010), der für Dodecan und Hexadecan als Kraftstoff von um 16% sinkenden Stickoxidemissionen im Vergleich zu fossilem Dieselkraftstoff berichtet. Hexadecan ist mit 13,2% einer der Hauptbestandteile von HVO, das vollständig aus Paraffinen besteht (Lapuerta et al., 2011).

Die hohe Cetanzahl von 79,9 (vgl. Tabelle 11-7), die eine hohe Zündwilligkeit des HVO kennzeichnet, führt insbesondere bei Teillast zu einem geringeren Zündverzug (Hartikka et al., 2012). Dieser geringere Zündverzug resultiert aufgrund der reduzierten adiabatischen Flammentemperatur analog zu Kuronen et al. (2007) und Munack et al. (2010) nicht in einem Anstieg der Stickoxidemissionen.

Bei der genauen Betrachtung von Abb. 7-28 fällt auf, dass für die Rohemissionen von HVO eine erhöhte Standardabweichung auftritt. Der Grund für die Schwankungen in der betreffenden Messreihe ließ sich nicht ermitteln. Da sich bei den sechs Prüfläufen kein einzelner Ausreißer zeigte und die Messwerte im Vergleich zu denen in Kapitel 7.8, wo erneut DK und HVO gemessen wurden, plausibel erscheinen, sind sie aussagekräftig und damit hier trotz der erhöhten Abweichungen aufgeführt.

Entgegen des hier dargestellten Trends für Nfz-Motoren finden sich jedoch auch Ergebnisse von Messungen an Pkw-Motoren, die einen leichten Anstieg der Stickoxidemissionen zeigen (Krahl et al., 2012). Eine Abhängigkeit der Stickoxidemissionen vom verwendeten Motor, der Parametrierung des Steuergeräts und dem Testzyklus liegt also offensichtlich auch bei der Stickoxidbildung mit HVO-Blends vor (für Biodiesel bereits unter 5.5 beschrieben). Somit lassen sich bei dem verwendeten Motor im ETC-Test zwar Emissionsminderungen durch HVO erzielen, die jedoch nicht auf Pkw-Motoren übertragbar sind. Einen möglichen Ansatz zur Erklärung der Unterschiede zwischen Pkw- und Nfz-Motoren könnte der Einfluss des veränderten Zündverzugs darstellen, da eine geänderte Zündverzugszeit bei höheren Drehzahlen von Pkw-Motoren größere Auswirkungen zeigt als bei niedrigen Drehzahlen.

Auch bezüglich der emittierten Partikelmasse zeigt sich ein Rückgang mit steigenden Anteilen von HVO im Kraftstoff. Dieser Umstand lässt sich auf den verringerten Aromatengehalt zurückführen, da diese Verbindungen eine wichtige Vorläuferfunktion in der Partikelentstehung einnehmen.

Auch die hohe Cetanzahl und der damit verringerte Zündverzug und frühere Verbrennungsbeginn wirken sich positiv auf die Partikelemissionen aus (Hartikka et al., 2012). Weiterhin wird in Abb. 7-29 deutlich, dass die Umsatzraten des Katalysators mit knapp 60% für alle vier vermessenen Kraftstoffe konstant bleiben. Dies lässt sich durch den Einfluss der SOF erklären, die für DK und HVO ähnliche Anteile an der Partikelmasse hat (siehe Abb. 7-42). Die Analyse der Partikelzusammensetzung erfolgt im Bereich der nicht limitierten Emissionen und ihr Einfluss auf die Konvertierungsraten des SCR-Katalysators wird in Kapitel 7.6 näher betrachtet. Bei Einsatz von reinem HVO als Kraftstoff wird der vorgegebene Grenzwert von 0,3 g/kWh aufgrund der Emissionsabsenkung schon im Rohabgas eingehalten. Für alle vier Kraftstoffe liegen die Ergebnisse deutlich unterhalb der Gesetzesvorgabe, die für HVO50 und reines HVO auch bereits ohne den Einsatz des Katalysators eingehalten wird.

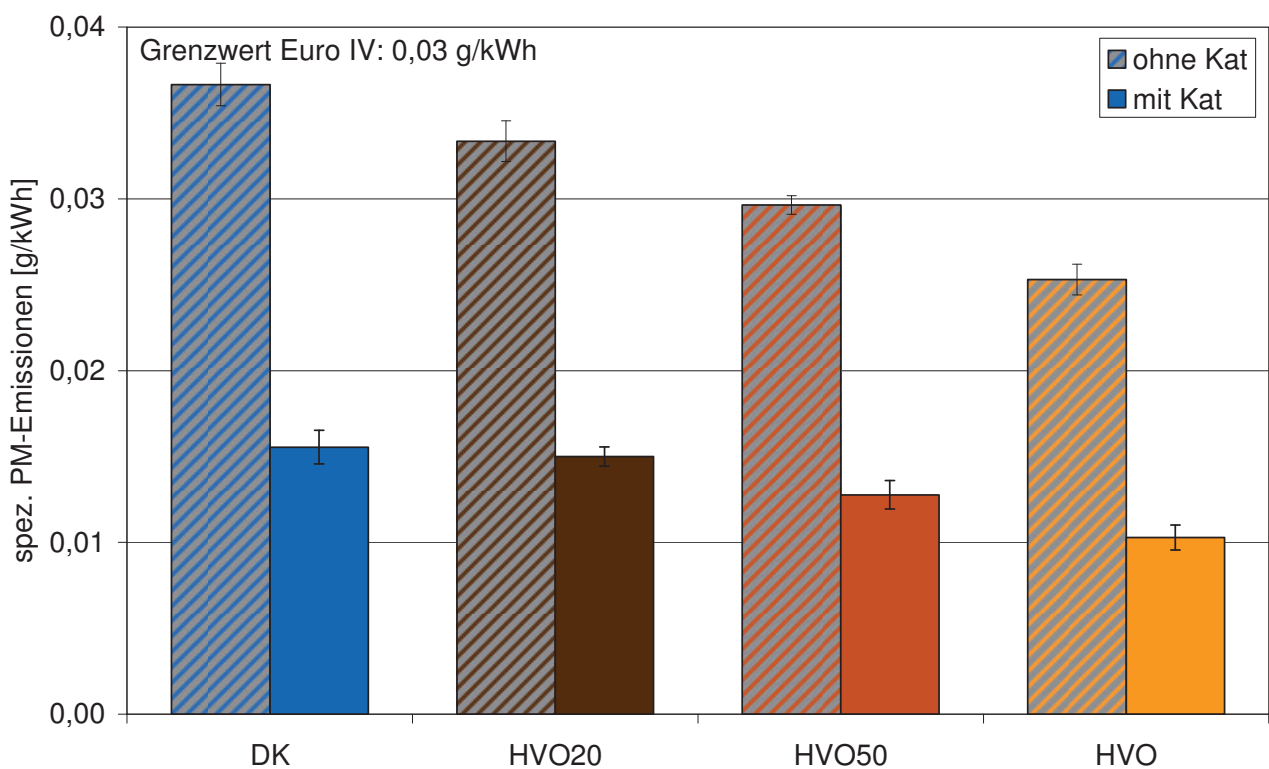


Abb. 7-29: Spezifische PM-Emissionen von HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

Anders als bei den Stickoxidemissionen findet sich bei Krahl et al. (2012) für die Partikelmasse auch bei Pkw-Motoren ein Rückgang von ca. 25% und damit zeigen sich die Auswirkungen von früherem Zündzeitpunkt und geringerem Aromatengehalt.

Bezüglich der Kohlenwasserstoffemissionen zeigen sich in Abb. 7-30 die anhand der bisherigen Ergebnisse und der Literatur (Gekas et al., 2002 und 2009; Hoekman und Robbins, 2012) erwartet hohen Umsatzraten des Katalysators. Neben dem Katalysatoreinfluss zeigt sich auch ein deutlicher Emissionsrückgang durch die Beimischung von HVO. So gehen die HC-Emissionen im Rohabgas von fast 0,3 g/kWh für DK mit steigenden HVO-Anteilen bis auf 0,23 g/kWh zurück. Von diesem Effekt wird mit Rückgängen von bis zu 48% auch in bereits vorhandenen Untersuchungen berichtet (Kuronen und Mikkonen, 2007). Dieser Trend lässt sich im nachbehandelten Abgas nicht wiederfinden, da im nachbehandelten Abgas wiederum die schon aus den RME-Messungen bekannten Restemissionen auftreten und eine Unterscheidung bei Absolutwerten um 1 ppm nicht mehr möglich ist.

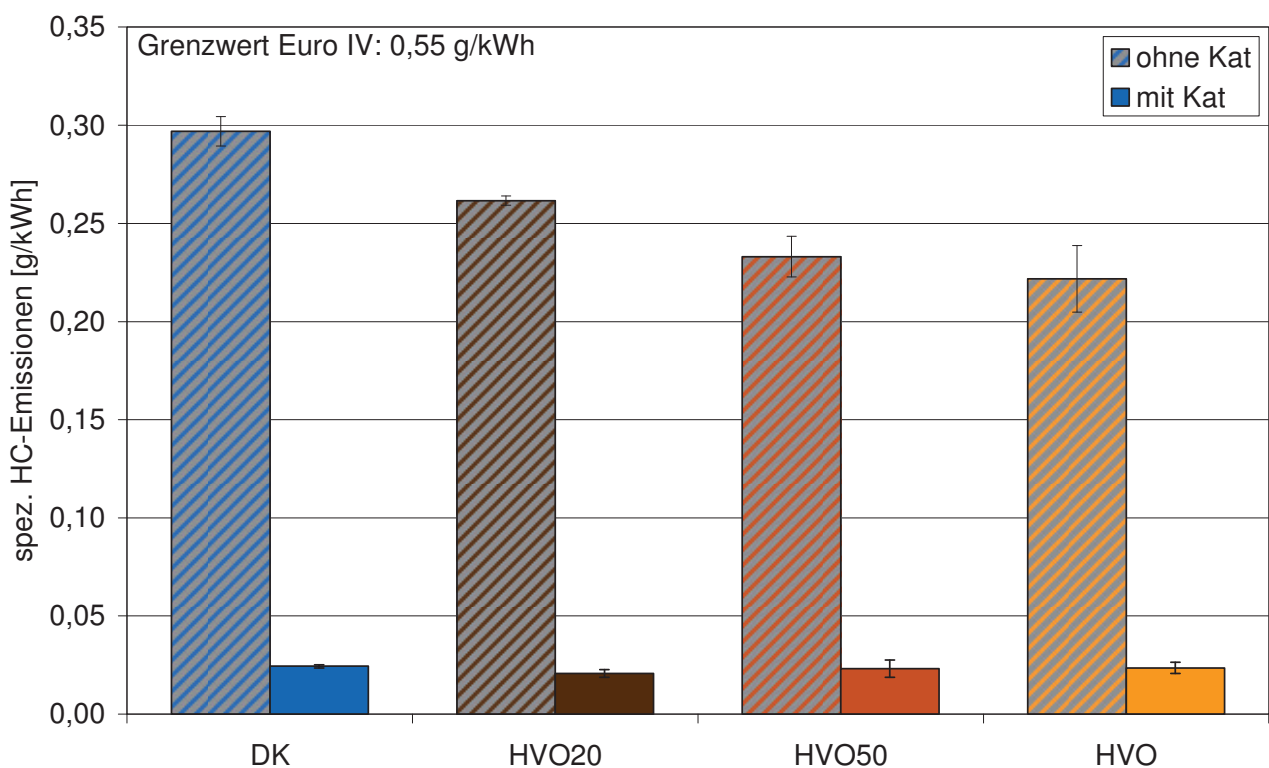


Abb. 7-30: Spezifische HC-Emissionen von HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

Auch für die Kohlenmonoxidemissionen (Abb. 7-31) führt die Beimischung zu einem deutlichen Rückgang von bis zu 35% für HVO. Aufgrund der Berichte von Hartikka et al. (2012) mit Rückgängen von 16% bis 37% für 29 Nutzfahrzeugmotoren mit unterschiedlichen Emissionsklassen und Kuronen und Mikkonen (2007) mit Reduktionswerten von fast 30% im ETC-Test war ein derartiges Verhalten zu erwarten. Im Rahmen der ermittelten Standardabweichungen lassen sich jedoch keine Auswirkungen des Katalysators erkennen. Damit zeigt sich auch für HVO kein Einfluss des SCR-Katalysators bezüglich CO, was bereits für DK und RME aus den Veröffentlichungen von Gekas et al. (2002) und Ruschel et al. (2007) bekannt war.

Im Rohabgas von HVO konnten aufgrund eines Fehlers des Messgeräts keine Emissionen im Abgas ohne Katalysator gemessen werden. Anhand des Verhaltens bei den übrigen untersuchten Kraftstoffen ist jedoch nicht mit einem Einfluss des Katalysators in diesem Bereich zu rechnen. Daher wurden keine Nachmessungen für die CO-Emissionen im Rohabgas bei Betrieb mit HVO durchgeführt.

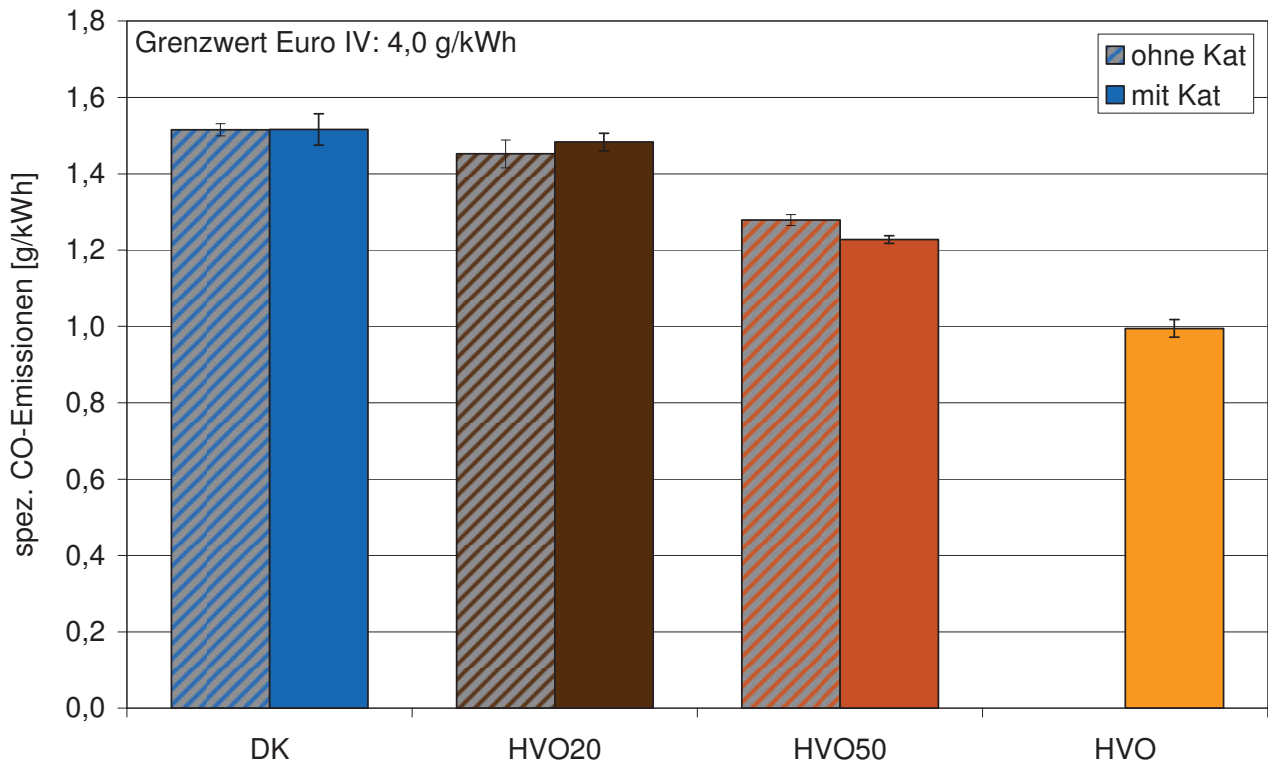


Abb. 7-31: Spezifische CO-Emissionen von HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

7.5.2 Nicht limitierte Emissionen

Ähnlich wie auch bei Blends aus RME und DK liegen die Ammoniakemissionen der HVO-Blends bei sehr niedrigen Werten zwischen 0,1 ppm und 0,2 ppm (Abb. 7-32). Hier wird deutlich, dass die Dosiervorgabe des Steuergeräts derart geringe Ammoniakmassen beifügt, dass selbst bei den verringerten NO_x -Emissionen von reinem HVO nur Spuren des Reduktionsmittels im Abgas nachweisbar sind. Dementsprechend ist die Einhaltung des zukünftigen Grenzwerts problemlos möglich. Aus dem Ergebnis für HVO mit den ca. 0,5 g/kWh niedrigeren Rohemissionen von NO_x resultiert, dass selbst bei DK noch Spielraum für eine Erhöhung der Dosiermenge besteht, da der Grenzbereich der Ammoniakkonzentration, die zu einem Durchbruch am Katalysator führt, noch nicht erreicht ist. Damit könnte beispielsweise eine Anpassung der Applikation hin zu geringeren Partikelemissionen und steigenden NO_x -Emissionen erfolgen, die Verbrauchsvorteile ermöglicht. Somit könnte die Umsetzungsrate des Systems gesteigert werden, ohne dass weitere Kosten durch zusätzliche Komponenten wie einen Oxidationskatalysator zur Vermeidung von NH_3 -Emissionen

erforderlich sind. Die Grenzen einer Dosierungssteigerung werden mit deutlichen NH_3 -Durchbrüchen des SCR-Katalysators in Kapitel 7.9 aufgezeigt.

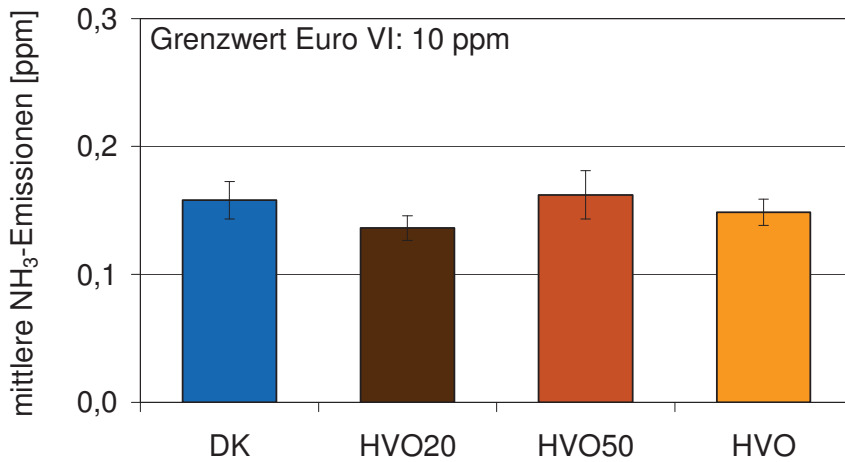


Abb. 7-32: Mittlere NH_3 -Emissionen von HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

Bei der Messung der Partikelgrößenverteilung (Abb. 7-33) zeigt sich für die Beimischung von HVO ein Trend hin zu sinkenden Partikelanzahlen.

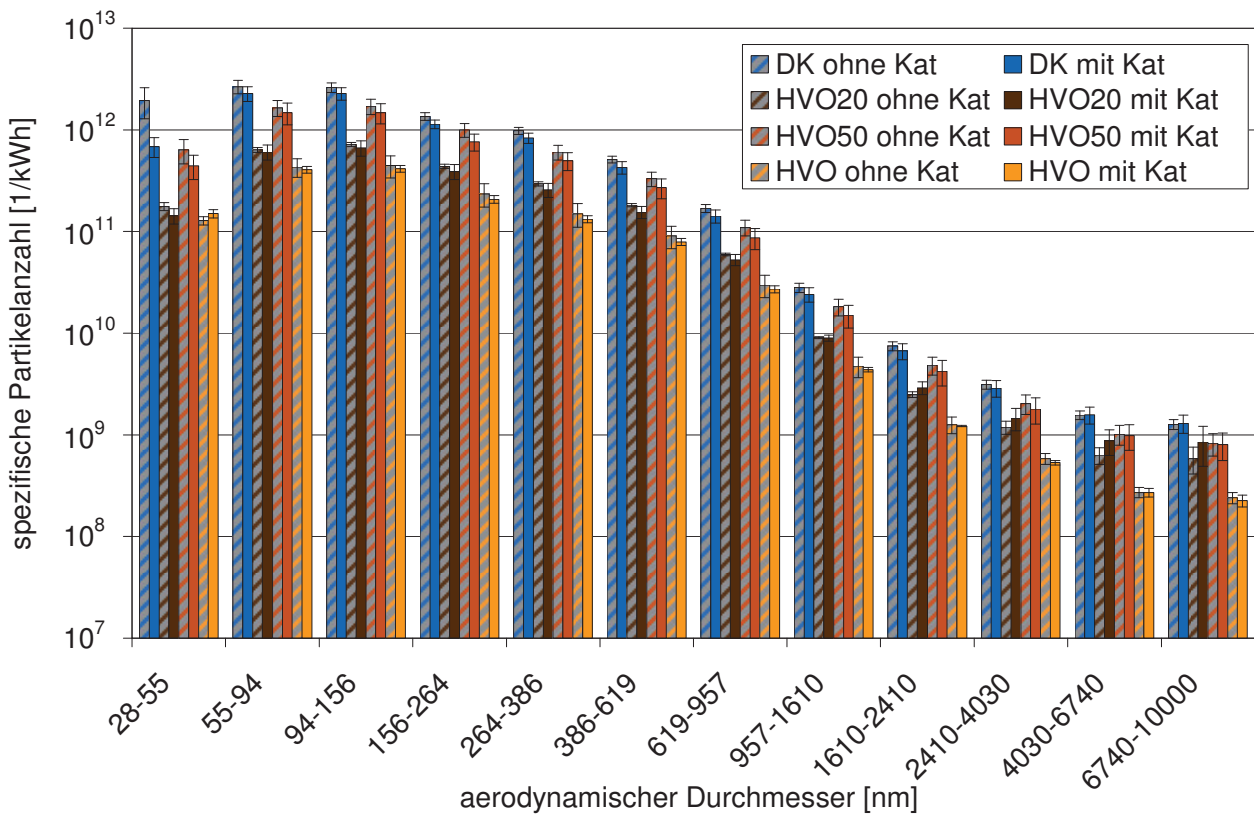


Abb. 7-33: Partikelgrößenverteilung von HVO-Blends des OM 904 LA im ETC-Test, gemessen mittels ELPI

Diese Tendenz ergibt sich analog zum Verhalten der Partikelmasse. Beim Vergleich der Messergebnisse wird jedoch ein Unterschied zwischen DK und HVO50 auf der einen und HVO20 und reinem HVO auf der anderen Seite deutlich. Dieser Sprung von DK zu HVO20 mit einem Emissionsrückgang um einen Faktor je nach Größenklasse zwischen zwei und vier, der auch beim Vergleich von HVO50 zu HVO auftritt, lässt sich nur durch einen Messfehler erklären. Ein Rückgang der Emissionen bei 20% HVO-Beimischung gefolgt von einem Anstieg bei 50% HVO und einem erneuten Rückgang für den Reinkraftstoff steht in klarem Widerspruch zu den übrigen Messergebnissen. Leider konnte der exakte Grund für die fehlerhafte Messung nicht ermittelt werden. Eine mögliche Erklärung könnte beispielsweise eine Undichtigkeit im Messgerät sein, die zu einer Minderbestimmung für die Prüfläufe mit HVO20 und HVO geführt hat. Im Vergleich der Ergebnisse aus Rohabgas und nachbehandeltem Abgas ist ein leichter Rückgang für das nachbehandelte Abgas über den gesamten Größenbereich zu verzeichnen, der für alle untersuchten Kraftstoffe unabhängig von der absoluten Größe der Messwerte auftritt und sich auch in den Partikelmasseemissionen widerspiegelt.

Bei der Analyse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe lässt sich im Rohabgas ein Einfluss der HVO-Beimischung als Rückgang der Emissionen durch die Steigerung des HVO-Anteils erkennen (Abb. 7-34).

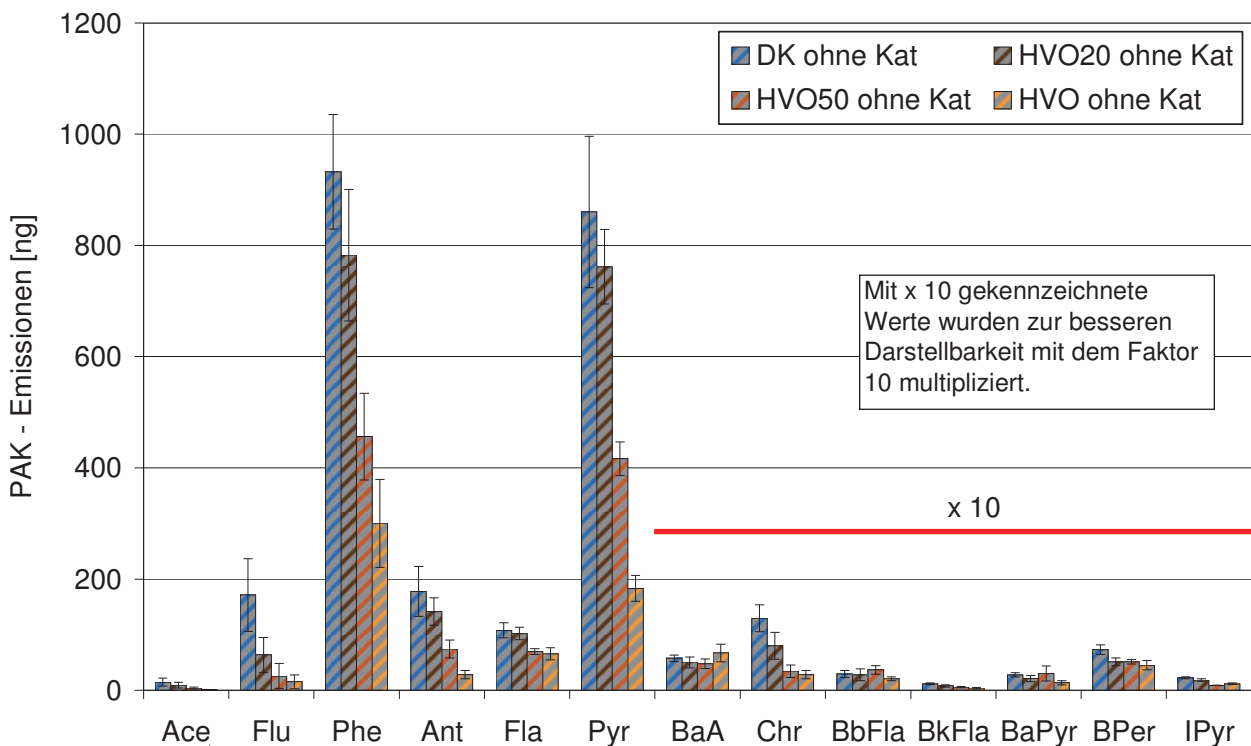


Abb. 7-34: Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat aus dem Rohabgas der HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

Dieser Trend tritt je nach bestimmtem Molekül unterschiedlich stark auf, ist aber bei 12 der 13 untersuchten PAK in gleicher Weise zu erkennen. Die einzige Ausnahme bildet das Benz[a]anthracen, wobei die Emissionszunahme für HVO gegenüber dem DK bei 15% liegt und die Standardabweichung 22% beträgt. Im Kontext der Messungen der übrigen PAK ist hier von einer Abweichung im Rahmen der für die Messung vorhandenen Streuung auszugehen. Der Effekt der sinkenden PAK-Emissionen für HVO im Vergleich zu DK trat auch bei Munack et al. (2010) und Kuronen und Mikkonen (2007) auf. Die der Messung zugrunde liegenden Partikulate wurden nach dem in Kapitel 6.3.4 beschriebenen Verfahren aus dem Rohabgas abgeschieden und unterscheiden sich damit von der nach Normvorgabe ermittelten Partikelmasse. Dabei wurden die Partikulate aus drei Prüfläufen für die Analyse der Mutagenität vereinigt und mit dem so gewonnenen Extrakt jeweils mindestens drei Rückmutationstests durchgeführt, deren Werte dann zu den dargestellten Standardabweichungen führten.

Anders sieht das Ergebnis bei Verwendung des SCR-Katalysators aus. In Abb. 7-35 findet sich die vergleichbare Darstellung der Summe der PAK-Emissionen im nachbehandelten Abgas. Wie anhand der bisherigen Messungen zu erwarten, erfolgte durch den Katalysatoreinsatz ein Emissionsrückgang, wobei die Reduzierung bei den kleineren PAK wie Phenanthren und Pyren stärker ausgeprägt ist. Entgegen der Messung des Rohabgases ließ sich auch kein klarer Trend bezüglich der Biokraftstoffbeimischung mehr identifizieren.

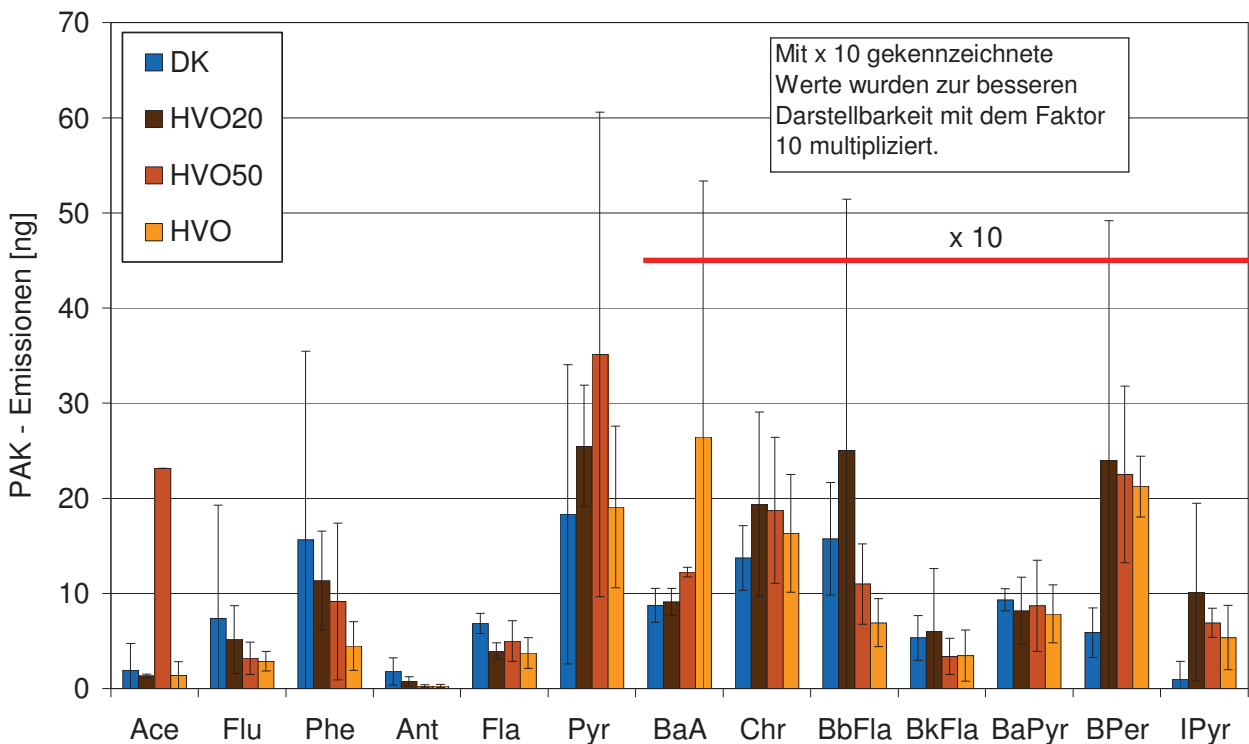


Abb. 7-35: Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat aus dem Rohabgas der HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

Neben der Darstellung der einzelnen PAK ermöglicht insbesondere die wirkungsbezogene Auswertung eine Bewertung der unterschiedlichen Kraftstoffe. Dazu werden alle gemessenen PAK wie in Kapitel 6.3.4 beschrieben mit Toxizitätsäquivalenzfaktoren (Schaak, 2012) belegt, wobei die Toxizität relativ zu Benzo[a]pyren angegeben wird. Durch die Multiplikation mit diesen Faktoren lässt sich ein Summenparameter für die Wirkung der in den Proben bestimmten Substanzen ermitteln. Die Ergebnisse werden wie auch die Massen der einzelnen PAK für die in Abb. 7-36 dargestellten emittierten PAK-Gesamtmassen aufsummiert.

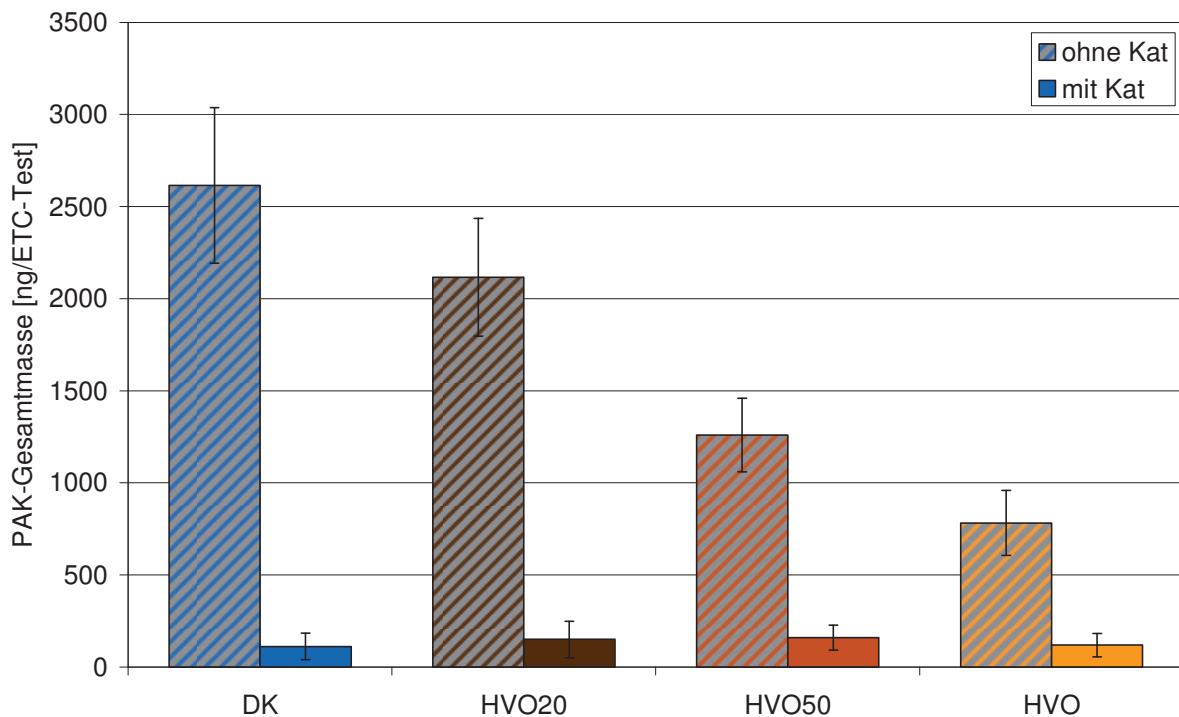


Abb. 7-36: Gesamtmasse der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat der HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

Bei der Betrachtung der Gesamtmassen der PAK zeigt sich im Rohabgas ein deutlicher Trend zu einem PAK-Rückgang mit steigender HVO-Beimischung, der aus den in Abb. 7-34 dargestellten Ergebnissen der einzeln untersuchten PAK resultiert, die überwiegend einen analogen Trend aufweisen. Entsprechend den Ergebnissen der PAK-Messung und der ermittelten Gesamtmasse lässt sich auch in den Wirkungsäquivalenten in Abb. 7-37 kein signifikanter Unterschied zwischen den Kraftstoffen bei den Messungen des nachbehandelten Abgases mehr ausmachen. Für die Ergebnisse des Rohabgases ist ein leichter Trend auch bei den Wirkungsäquivalenten erkennbar, wobei der HVO50-Blend hier oberhalb des HVO20-Blends liegt. Dieser Umstand ist allerdings allein auf den Benzo[a]pyren-Messwert zurückzuführen, der aufgrund der höchsten Gewichtung eine entscheidende Funktion bei der Ermittlung der Wirkpotenziale übernimmt. Für alle übrigen PAK gehen die

Emissionen mit weiterer HVO-Beimischung zurück, so dass für HVO50 im Rahmen der Schwankungsbreite von einem zu hohen Benzo[a]pyren-Messwert auszugehen ist.

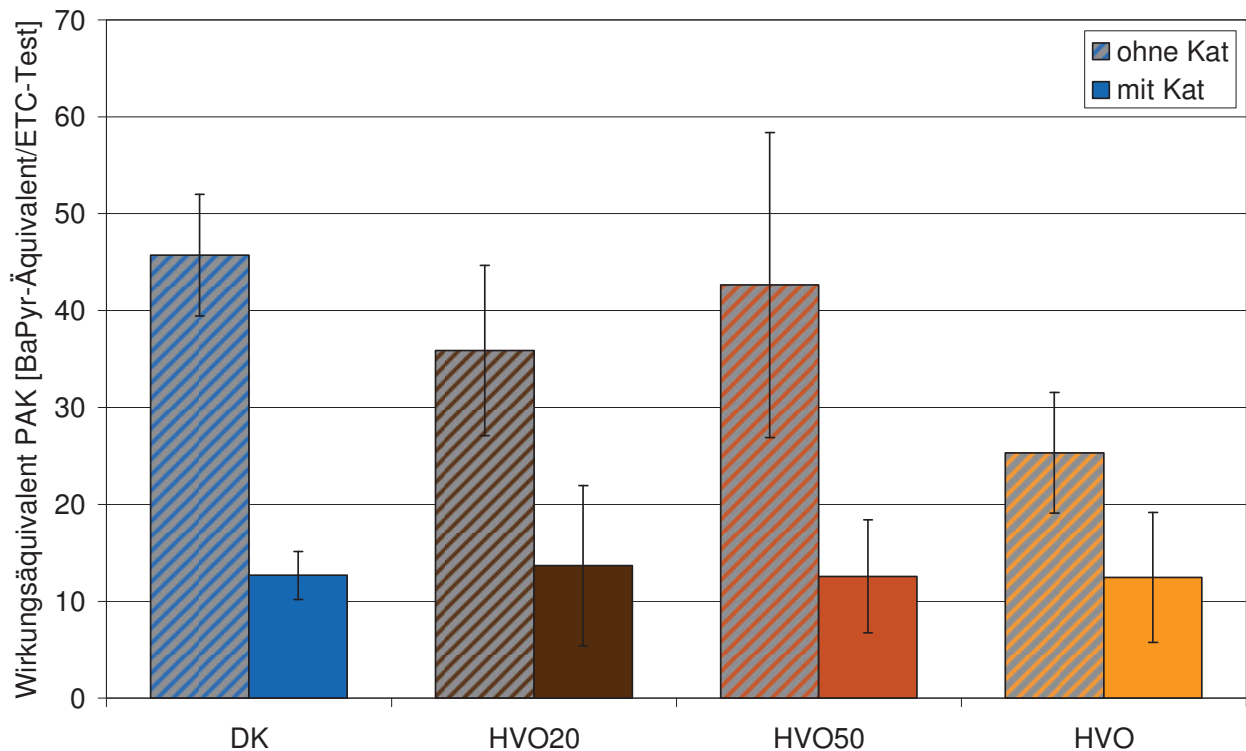


Abb. 7-37: Wirkungsäquivalent der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat der HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

Neben der Zusammensetzung des Abgases wurden in Form einer Mutagenitätsbestimmung von Kondensat und Partikulat des Motorabgases auch die Auswirkungen auf den menschlichen Organismus untersucht. Die hier dargestellten Ergebnisse wurden im Ames-Test mit zwei unterschiedlichen Bakterienstämmen ermittelt. In Abb. 7-38 und Abb. 7-39 lassen sich für beide Bakterienstämme im Rohabgas deutliche Rückgänge der Mutationen pro Test durch die Beimischung von HVO zum Dieselkraftstoff nachweisen. Sowohl für das Partikulat als auch für das Kondensat zeigen sich die gleichen Trends. Außerdem wird deutlich, dass auch die Absolutwerte in Partikulat und Kondensat in der gleichen Größenordnung liegen. Bei früheren Messungen an anderen Motoren war das nicht immer der Fall (Schaak, 2012). Unterschiede zwischen diesen beiden Bestandteilen können beispielsweise die Partikelfracht und der Wassergehalt im Abgas erzeugen. Ein erhöhter Wassergehalt führt dabei zu einem verstärkten Ausfrieren von Abgasbestandteilen im Kühler, so dass auch Partikelanteile bereits in der Fraktion verbleiben.

Sowohl die direkte Mutagenität, die ohne die Aktivierung durch die S9-Fraktion auftritt, als auch die indirekte Mutagenität mit Aktivierung führen zu den genannten Trends. Auch wenn das Verhal-

ten aufgrund der sehr geringen Mutationszahlen und großen Standardabweichungen beispielsweise für das Kondensat mit Bakterienstamm *Salmonella typhimurium* TA 98 und S9-Fraktion nicht eindeutig bestätigt werden kann, so ist der Einfluss bei Betrachtung der Gesamtheit der Ergebnisse doch klar ersichtlich.

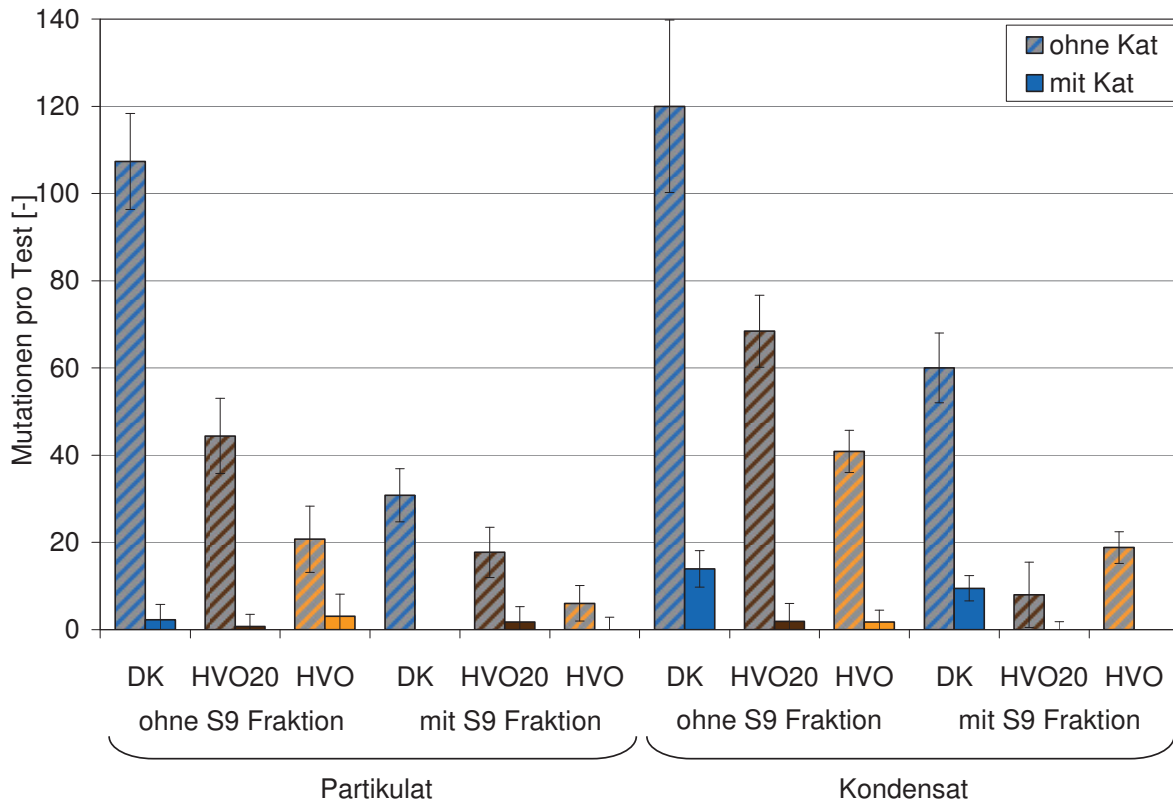


Abb. 7-38: Vergleich der Mutagenität im Partikulat und Kondensat von DK, HVO20 und HVO am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm *Salmonella typhimurium* TA98

Neben dem Einfluss der HVO-Beimischung zeigen sich noch die deutlich gravierenderen Auswirkungen des SCR-Katalysators, der die Mutagenität bis an die Nachweisgrenze senkt. So lassen sich im nachbehandelten Abgas lediglich im Kondensat der Motorläufe mit fossilem Dieselkraftstoff noch minimale mutagene Tendenzen erkennen. Die Messungen mit den Kraftstoffblends und HVO lassen sich im Rahmen der Standardabweichung nicht von der Nulllinie unterscheiden und liefern somit keine signifikant erhöhten Mutationen bezogen auf die Bakterienkolonien, die ohne Zugabe von mutagenen Stoffen zu wenigen spontanen Mutationen führen.

Dieser Effekt der deutlichen Reduzierung der Mutagenität des Abgases hängt mit der Eigenschaft des Katalysators zusammen, organische Abgasbestandteile umzuwandeln. Dies trifft sowohl auf die gasförmigen Kohlenwasserstoffe zu (Abb. 7-30) als auch auf die organisch löslichen Anteile an der Partikelfraktion, der beispielsweise die mutagenen Stoffe wie PAK oder nitrierte PAK angehören.

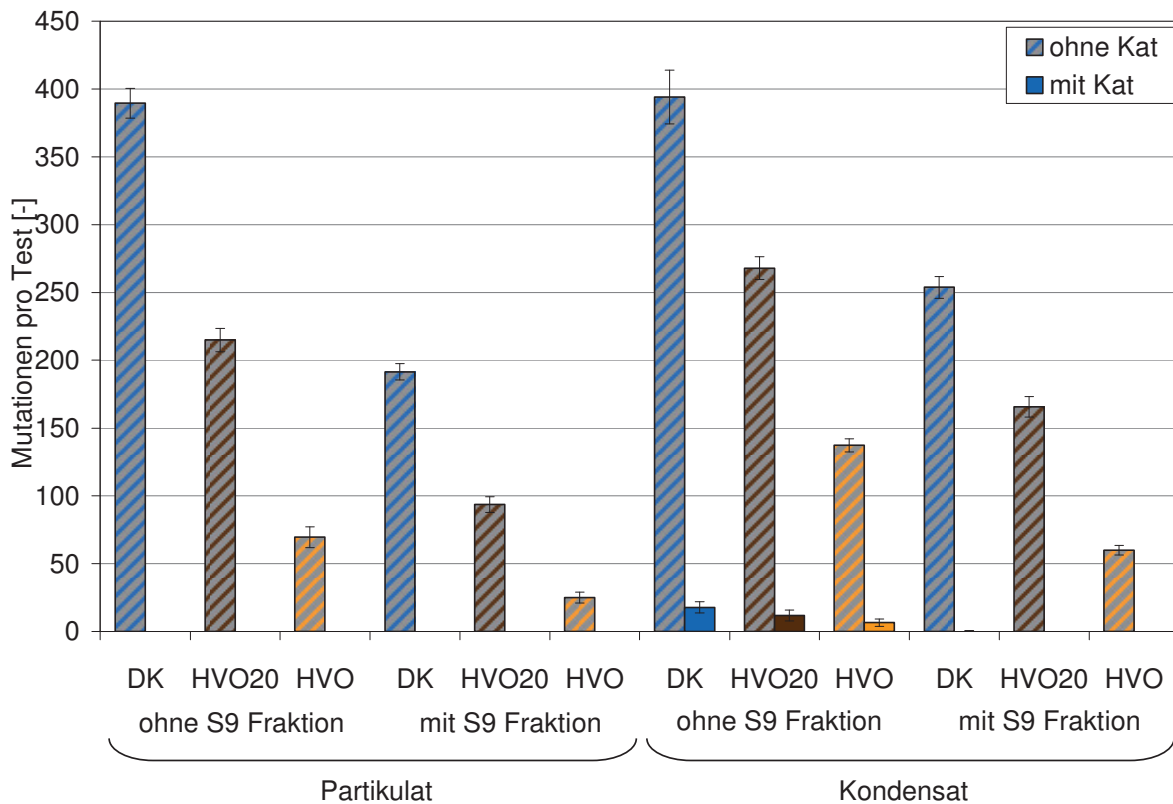


Abb. 7-39: Vergleich der Mutagenität im Partikulat und Kondensat von DK, HVO20 und HVO am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm *Salmonella typhimurium* TA100

Dieses Verhalten wird bei der Analyse der Zusammensetzung des Partikulats besonders deutlich. Die aufgeführten Ergebnisse stammen von den für die Bestimmung der Mutagenität verwendeten Filtern. Sie wurden nach dem in Kapitel 6.3.4 beschriebenen Verfahren belegt. Somit unterscheidet sich das Partikulat aufgrund des Beprobungsverfahrens von der bei den limitierten Emissionen aufgeführten PM des Abgases. Die in Abb. 7-40 dargestellten Messwerte ergeben sich aus der Wägung der Filter vor und nach der Extraktion zur Mutagenitätsbestimmung. Das Partikulat bei Beprobung des Rohabgases besteht zu etwas mehr als 60% aus organisch löslichen Bestandteilen. Dies entspricht für DK beispielsweise einer Masse von 4,3 mg. Im nachbehandelten Abgas sind hingegen nur noch 0,2 mg des Partikulats organisch löslich. Die SOF ist somit um ca. 95% zurückgegangen. Der nicht organisch lösliche Anteil hingegen wird durch den Betrieb mit Katalysator nur um ca. 25% verringert. Auch für die anderen beiden untersuchten Kraftstoffe ergibt sich ein sehr ähnliches Verhalten mit einer Umsetzung der organisch löslichen Fraktion von über 90%. Damit lässt sich der Rückgang der Mutagenität durch den verwendeten Vanadiumoxid-basierten SCR-Katalysator erklären, da die als mutagen geltenden Bestandteile des Abgases (PAK und Nitro-PAK) zur organisch löslichen Fraktion des Partikulats gehören und dieser Bestandteil vorwiegend reduziert wird. Da auch die gasförmigen Kohlenwasserstoffe nahezu vollständig oxidiert werden, ist das Verhalten für die Proben aus dem Kondensat nachvollziehbar. Somit entstehen durch den Einsatz des SCR-

Katalysators nicht nur deutliche Vorteile bezüglich der Stickoxidemissionen sondern auch bezüglich der mutagenen Wirkung der Dieselmotoremissionen. Auf der anderen Seite sind mit der Erweiterung des Abgasnachbehandlungssystems allerdings Mehrkosten und ein erhöhter benötigter Bauraum zu berücksichtigen. Somit ist der Rückgang der Mutagenität ein wünschenswerter Nebeneffekt, der jedoch ohne den aufgrund der Vorgaben bezüglich der Stickoxidemissionen erforderlichen SCR-Katalysator beispielsweise durch einen Oxidationskatalysator kostengünstiger erreicht werden könnte.

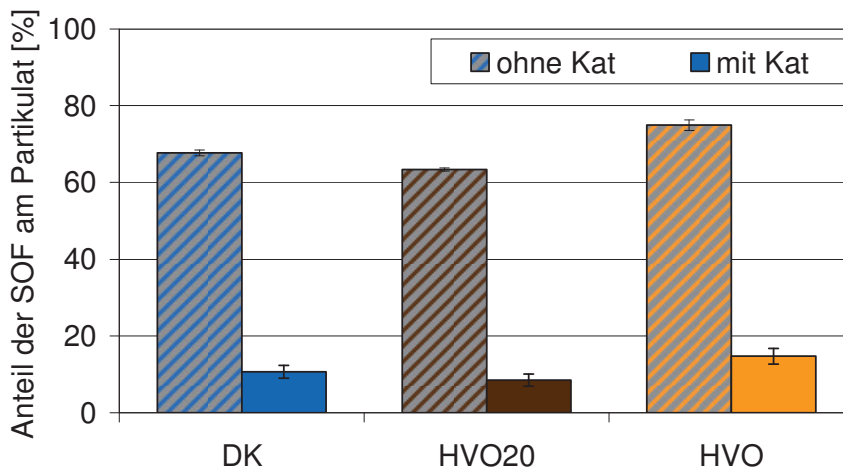


Abb. 7-40: Zusammensetzung des Partikulats der Mutagenitätsproben von DK, HVO20 und HVO am OM 904 LA im ETC-Test

7.5.3 Ergebnisszusammenfassung der Emissionsmessung von HVO-Blends

Im Rahmen der Untersuchungen von HVO-Blends am verwendeten Nutzfahrzeugmotor lassen sich die aus der Literatur (Kuronen et al., 2007; Munack et al., 2010; Hartikka et al. (2012)) für Nfz bekannten Trends bezüglich der limitierten Emissionen bestätigen. Mit der Beimischung gehen die limitierten Emissionen zurück, wobei der Rückgang für PM, HC und CO in der Größenordnung von 25 bis 30% liegt. Der Stickoxidrückgang zwischen DK und HVO liegt bei geringeren 11%.

Der Katalysator zeigt für die einzelnen Abgasbestandteile ein ähnliches Verhalten wie in Kapitel 7.4 bei der Messung von RME-Blends. So steigt der prozentuale Stickoxidumsatz mit sinkenden Rohemissionen durch HVO-Beimischung an (siehe Kapitel 7.6). Bezüglich der Partikelmasse liegen die Umsatzraten für alle vier Kraftstoffe in einer Größenordnung. Eine Erklärung liefern die ähnlichen organisch löslichen Anteile am Partikulat, da insbesondere die SOF mit über 80% vom Katalysator umgewandelt wird. Für PM und NO_x finden sich im nachbehandelten Abgas die gleichen Trends wie im Rohabgas. Für die Kohlenwasserstoffemissionen lassen sich im nachbehandelten Abgas aufgrund der geringen Konzentrationen von ca. 1 ppm keine Unterschiede zwischen den



Kraftstoffen feststellen. Hier liegt die Umsatzrate des Katalysators wie auch schon bei den vorangegangenen Messungen bei ca. 90% (Kapitel 7.3 und 7.4), wohingegen sich für CO kein Umsatz am Katalysator ergibt. Damit lässt sich dieses aus der Literatur und den übrigen Messungen für DK und RME bekannte Verhalten (Gekas et al., 2002 und 2009; Ruschel, 2006) auch bei Verwendung von HVO erkennen.

Die Ammoniakemissionen bleiben trotz der verringerten Stickoxidemissionen des HVO in der Größenordnung des DK bei unter 0,2 ppm. Damit ermöglichen die stöchiometrischen Verhältnisse zwischen Stickoxiden und Ammoniak auf für HVO eine fast vollständige Nutzung des dosierten Reduktionsmittels. Auch bei den PAK-Emissionen lassen sich genau wie bei den limitierten Abgasbestandteilen die aus der Literatur bekannten Ergebnisse für die Reinkraftstoffe DK und HVO wiederfinden (Kuronen und Mikkonen, 2007; Munack et al., 2010). Die Blends führen zu Emissionen im Bereich zwischen den beiden Mischungskomponenten und bezüglich der Gesamtmasse der emittierten PAK lässt sich ein annähernd lineares Verhalten erkennen (Abb. 7-36). Lediglich bei der Ermittlung des Wirkungsäquivalents lässt sich eine leichte Abweichung für den HVO50-Blend erkennen, die aus einem sehr hohen Messwert für Benzo[a]pyren resultiert (Abb. 7-37). Aufgrund der Trends der übrigen PAK und der großen Standardabweichungen ist jedoch davon auszugehen, dass es sich hier um eine einmalige Abweichung der Messung handelt. Der Katalysator erzeugt bei den PAK ähnlich wie bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen große Umsatzraten von bis zu 90%. Analog zu dieser Umwandlung von organischen Substanzen geht auch die Mutagenität des Abgases durch den Katalysatoreinsatz deutlich zurück, wobei auch die HVO-Beimischung schon zu Mutagenitätsrückgängen von bis zu 85% führt. Im nachbehandelten Abgas lassen sich wie bei den RME-Blends aufgrund der nahezu vollständigen Umwandlung der organisch löslichen Fraktion des Partikulats (Abb. 7-40) kaum noch mutagene Tendenzen messen.

7.6 Auswirkungen des SCR-Katalysators auf Blends mit RME und HVO

Nun sollen die bisher dargestellten Ergebnisse der RME- und HVO-Blends bezüglich der Einflüsse des Katalysators näher untersucht und diskutiert werden. Dies erfolgt vorwiegend anhand der ermittelten Umsatzraten des Katalysators, wobei sich die Angaben auf die Verhältnisse der bisher dargestellten Ergebnisse aus Kapitel 7.4 und 7.5 beziehen und somit keine realen Umsatzraten darstellen, da die Messungen ohne Katalysator aufgrund einer veränderten Parametrierung zu leicht veränderten Emissionen führen. Da dieser Effekt jedoch für alle Kraftstoffe gleichermaßen auftritt, ergeben sich dennoch aussagekräftige Werte für einen Vergleich.

Die Abb. 7-41 beinhaltet die Umsatzraten der Stickoxide, Kohlenwasserstoffe und Partikelmasseemissionen. Die Abbildung der Kohlenmonoxidemissionen ist im Anhang aufgeführt,

da sich die CO-Emissionen mit einer Schwankungsbreite von +/- 5% zwischen dem Rohabgas und dem nachbehandelten Abgas nahezu nicht verändern. Für die drei dargestellten Abgaskomponenten finden sich jedoch deutliche Umsätze am Katalysator, die nun näher diskutiert werden sollen.

Betrachtet man die Umsatzraten der Stickoxide, so wird deutlich, dass die Werte zwischen 50% und knapp 80% im Vergleich zu in der Literatur vorhandenen und für die Erfüllung der Euro VI-Norm benötigten Konversionen von SCR-Systemen eher gering ausfallen (McWilliam und Zimmermann, 2010; Johnson, 2011). Dieser Umstand resultiert erstens aus den bereits erwähnten Unterschieden in der Motorparametrierung, die die Rohemissionen der Stickoxide auf Kosten eines Partikelanstiegs absenken, sobald der Katalysator nicht betrieben wird.

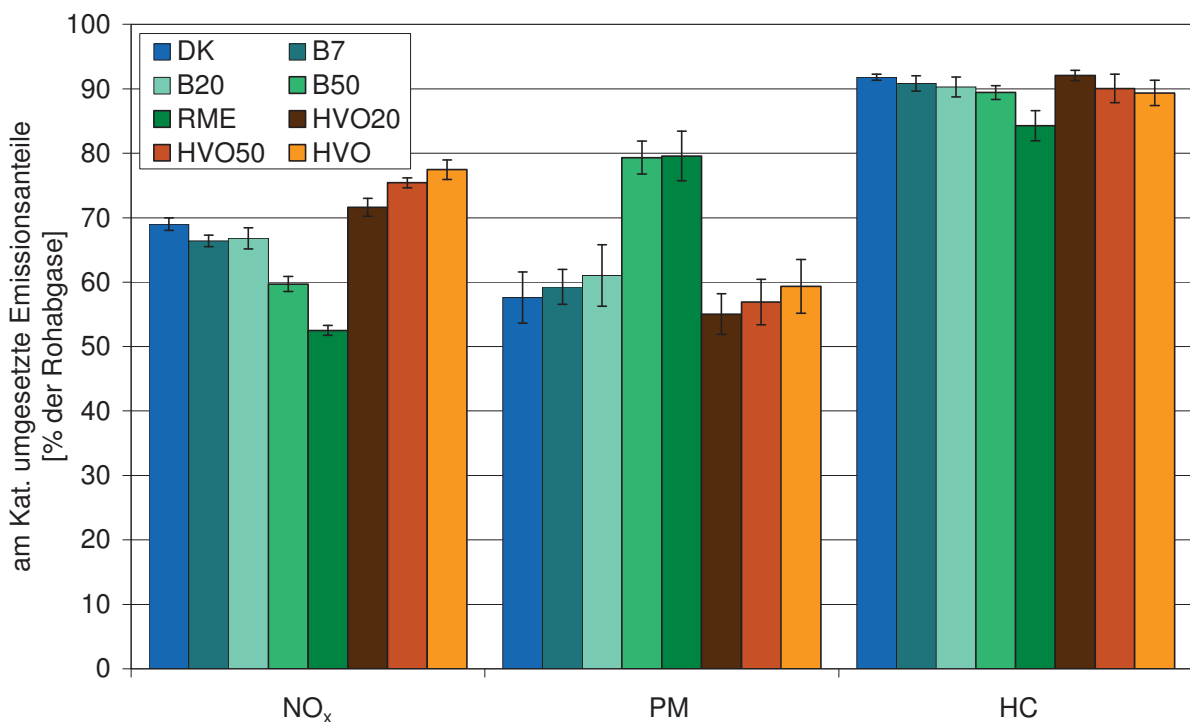


Abb. 7-41: Umsatzraten von NO_x, PM und HC der binären Gemische aus RME bzw. HVO mit DK am OM 904 LA im ETC-Test (Angaben in % des Rohabgases)

Zweitens führt die Betriebsstrategie mit Einschalttemperaturen von 250 °C am Katalysatoreingang und 200 °C am Ausgang und unterstöchiometrischer Dosierung zu einer Begrenzung der Umsätze durch die über den Test zur Verfügung stehende Ammoniakmasse. Die Einhaltung der für den Motor vorgesehenen Grenzwerte zeigt jedoch, dass die eingesetzten Maßnahmen ausreichen, um das Emissionsziel zu erreichen. Bei einer gesteigerten Dosierung wäre sowohl ein Mehrverbrauch an AdBlue als auch eine Ausstattung des Katalysatorsystems mit einem oder zwei Oxidationskatalysatoren erforderlich. Ein derartiges System würde zu einem erhöhten Platzbedarf und gesteigerten Materialkosten führen. Für das Erreichen der Euro IV-Norm ist dieser Mehraufwand nicht erforder-



lich. Zum Erreichen der Euro VI-Grenzwerte muss das Nachbehandlungssystem jedoch um die genannten Oxidationskatalysatoren und einen Partikelfilter erweitert werden, so dass diese Konfiguration mit Einführung der Euro VI-Norm seit Januar 2013 für neue Typzulassungen üblich ist.

Doch auch die Unterschiede in den Umsatzraten zwischen den einzelnen geprüften Kraftstoffen sind mit maximal ca. 25% erheblich. Dieser Umstand ergibt sich zum einen aus den Abweichungen in der Dosierung, die wie in Kapitel 7.2 beschrieben aus Temperaturunterschieden des Katalysators resultieren, und zum anderen aus den stöchiometrischen Verhältnissen, die sich durch die veränderten Rohemissionen ergeben. Der Einfluss der Unterschiede in der Dosierung ist mit maximal 3% zwischen DK und RME bezogen auf die 16% Differenz in der Umsatzrate gering. Somit ergibt sich der entscheidende Einfluss aus den stöchiometrischen Verhältnissen bei der Stickoxidreduzierung. Dieser Effekt lässt sich in Tabelle 7-5 genauer erkennen. Dargestellt sind zum einen die Stickoxidemissionen bei Betrieb des Motors ohne Katalysator und die Ammoniakdosierung für die Tests. Daraus ergeben sich stöchiometrisch nicht reduzierbare Stickoxidemissionen.

Kraftstoff	AdBlue [g/h]	Ammoniak [mol/Test]	Stickoxide ohne Katalysator [mol/Test]	Durch Ammoniak nicht umsetzbare Stickoxide [mol/Test]
DK	486	2,6	5,7	3,1
B7	487	2,6	5,8	3,2
B20	486	2,6	5,9	3,3
B50	474	2,6	6,2	3,6
RME	470	2,5	6,9	4,4
HVO20	490	2,7	5,6	2,9
HVO50	484	2,6	5,4	2,8
HVO	487	2,6	4,9	2,3

Tabelle 7-5: Aufgrund der AdBlue-Dosierung nicht umsetzbare Stickoxidemissionen aus Kraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test

Es ist klar zu erkennen, dass sich aus den steigenden Rohemissionen durch Biodieselbeimischung der Wert der nicht umsetzbaren Stickoxide bis hin zu 4,4 mol/Test für RME erhöht. Ein gegenteiliger Effekt tritt durch die Stickoxidabsenkung mit HVO-Beimischung ein. Hier verringern sich die nicht umsetzbaren Stickoxide auf 2,3 mol/Test, was dann zu den größten Umsatzraten von knapp 80% führt.

Es ist also offensichtlich, dass bei dieser Motorengeneration eine erforderliche Anpassung der AdBlue-Dosierung an den Kraftstoff und die daraus resultierenden Stickoxidemissionen nicht erfolgt, da der Motor nicht für den Betrieb mit biogenen Kraftstoffen parametrierbar ist. Dieser Umstand ist bei Änderungen in der Kraftstoffzusammensetzung und bei der Auslegung der Abgasnachbehandlung für erhöhte Biokraftstoffbeimischung unbedingt zu berücksichtigen. Das Problem ließe



sich beispielsweise durch einen Kraftstoffsensoren oder eine entsprechend den aktuellen NO_x -Emissionen geregelte Dosierung lösen. Eine Möglichkeit, die Kraftstoffzusammensetzung zu analysieren, bietet beispielsweise die zeitaufgelöste, laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (Fan und Krahl, 2012). Bei einer entsprechenden Regelung ist dann zu berücksichtigen, dass der Regelbereich nicht nur eine Kompensation der Emissionsschwankungen in Abhängigkeit der Last sondern auch zusätzliche Stickoxidemissionen aufgrund des verwendeten Biokraftstoffs ermöglicht. Ein weiteres Problem, das in diesem Zusammenhang von Bedeutung sein könnte, ist eine mögliche Änderung im Verhältnis zwischen NO und NO_2 . Es zeigt klare Auswirkungen auf die Umsatzraten des SCR-Systems und kann sich durch Beimischung von Biodiesel ebenfalls ändern (McWilliam und Zimmermann, 2010).

Diese Auswirkungen sind jedoch nicht nur bei der Entwicklung neuer Nachbehandlungssysteme entscheidend, sondern auch bei Änderungen von Normvorgaben für Kraftstoffe zu berücksichtigen. Im Falle einer Normänderung müssten die bereits verbauten Nachbehandlungssysteme mit veränderten Rohemissionen arbeiten, die durch eine Beimischung von veränderten Biokraftstoffkonzentrationen entstehen können, auf die sie aber nicht ausgelegt sind.

Auch bezüglich der Partikelmasse ergeben sich in Abb. 7-41 deutliche Unterschiede zwischen den verwendeten Kraftstoffen, die insbesondere den B50-Blend und reinen RME betreffen. Hier führt der Katalysator mit einem Rückgang der Partikelmasse von fast 80% zu einem fast 20% erhöhten Umsatz. Dieser Vorteil gegenüber den anderen Kraftstoffen ergibt sich aus einem deutlichen Nachteil bezüglich der PM-Emissionen des Rohabgases, der in der Literatur nur selten beschrieben wird. So zeigt ein Großteil der Veröffentlichungen einen weiteren Rückgang der Partikelmasse für eine Erhöhung der Biodieselbeimischung über 20% hinaus (EPA 2002; Lapuerta et al., 2008; Hoekman und Robbins, 2012). Die Gründe für die im Vergleich zur Literatur abweichende Partikelmasse im Rohabgas für B50 und RME sind in Kapitel 7.4.1 näher erläutert. Trotz des Anstiegs im Rohabgas führen B50 und RME im Vergleich mit den übrigen untersuchten Kraftstoffen zu den niedrigsten Partikelemissionen im nachbehandelten Abgas. Somit ergeben sich dann auch wieder die aus der Literatur bekannten Trends für die Beimischung (Lapuerta et al., 2008; Hoekmann und Robbins, 2012; Giakoumis, 2012).

Da dieser Effekt nicht offensichtlich erklärt werden kann, bedarf er einer näheren Betrachtung. Mögliche Anhaltspunkte ergeben sich aus der Zusammensetzung der Partikelmasse. Aus der Literatur (Gekas et al., 2009) und den hier durchgeführten Messungen ist bekannt, dass die Kohlenwasserstoffemissionen von SCR-Katalysatoren sehr effektiv umgewandelt werden können. Auch die Partikelmasse besteht zu gewissen Anteilen aus unverbrannten oder nur teilweise verbrannten Kohlenwasserstoffen. Diese Bestandteile stammen zum einen aus dem Motoröl, das in den Brennraum gelangt und zum anderen aus Kraftstoffresten. Der Anteil der organisch löslichen Fraktion an der

Partikelmasse kann sich mit dem verwendeten Kraftstoff stark ändern. So finden sich bei Ruschel (2010) Anteile der SOF für Dieselkraftstoffe in der Größenordnung von 40% und für RME um den Faktor 2 höhere Anteile von über 80%. Da hier ein möglicher Einfluss auf die Umsatzraten des Katalysators zu vermuten war, wurde auch die beprobte Partikelmasse bezüglich der organisch löslichen Anteile untersucht. In Abb. 7-42 finden sich die SOF-Anteile an der Partikelmasse ohne und mit Einsatz des SCR-Katalysators, die im Rohabgas insbesondere für RME mit über 80% im Gegensatz zum DK klar erhöht sind.

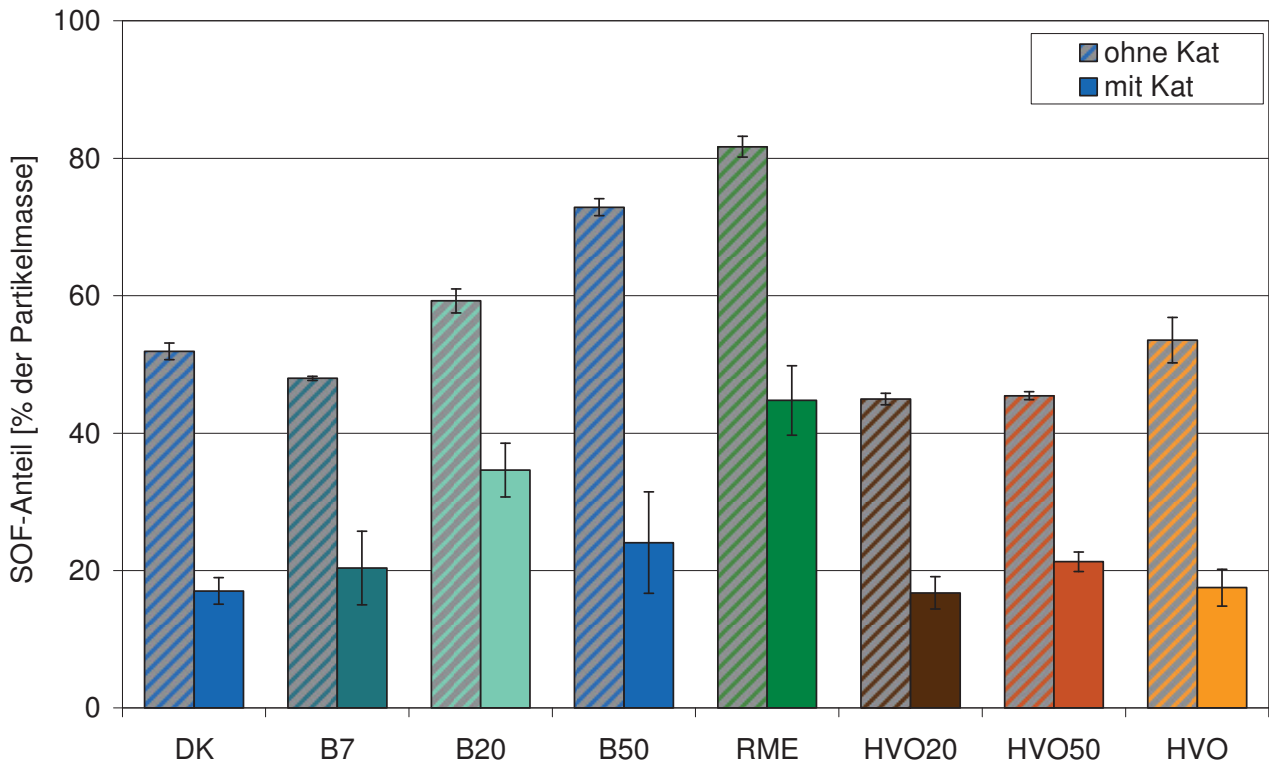


Abb. 7-42: Anteile der organisch löslichen Fraktion an der Partikelmasse der binären Gemische aus RME bzw. HVO mit DK am OM 904 LA im ETC-Test (Angaben in % der Partikelmasse)

Im nachbehandelten Abgas finden sich dann völlig andere Verhältnisse zwischen der SOF und der gesamten Partikelmasse mit dem Maximalwert von ungefähr 40% für RME. Von den organisch löslichen Bestandteilen der Partikelmasse werden also mit über 80% erheblich größere Anteile umgewandelt als von den übrigen Komponenten. So ergibt sich auch der PM-Vorteil für RME, da hier der SOF-Anteil, der vom Katalysator reduziert werden kann, besonders groß ist. Damit lassen sich die gesteigerten Umsatzraten der PM für B50 und RME durch die Partikelzusammensetzung erklären, die einer Umwandlung am verwendeten SCR-System entgegenkommt. Für die übrigen Kraftstoffe lassen sich keine signifikanten Unterschiede zum DK ausmachen. Außerdem zeigt dieser Trend hin zu deutlich gesteigerten organisch löslichen Partikelmassekomponenten für B50 und RME den Einfluss der verschlechterten Verbrennung aufgrund der sich ändernden Kraftstoffeigen-



schaften. Die Zunahme der SOF verhält sich hier nicht linear mit der Biokraftstoffkonzentration. Während die nicht organisch löslichen Anteile der Partikelmasse annähernd linear zurückgehen, kommt es für die SOF nach einem leichten Rückgang für B7 und nahezu gleicher Masse für B20 und DK zu einer deutlichen Steigerung bei B50 und RME. Diese überproportionale Zunahme übersteigt den Einfluss des Rückgangs der nicht löslichen Bestandteile und resultiert damit im Anstieg der Partikelmasse des Rohabgases.

Wie in Abb. 7-30 bereits dargestellt, werden auch die Kohlenwasserstoffe zum Großteil vom SCR-System umgesetzt. Die Umsatzraten liegen hier für alle Kraftstoffe oberhalb von 84% und erreichen im Maximum bis zu 92%. Die in Abb. 7-41 erkennbaren Abweichungen zwischen den einzelnen Kraftstoffen und insbesondere die verringerte Umsetzung für RME ergibt sich aufgrund der Rohemissionen, die mit steigender Biokraftstoffbeimischung zurückgehen. Da im nachbehandelten Abgas für alle Kraftstoffe nur noch sehr geringe Emissionen an der Messbereichsgrenze vorhanden sind, führt eine Verringerung der Rohemissionen zu rechnerisch geringeren Umsätzen, obwohl die Umwandlung auch für diese Kraftstoffe nahezu vollständig ist.

Da sich das Katalysatorsystem auf die CO-Emissionen kaum auswirkt und die Veränderung der Messergebnisse ohne und mit Katalysator hier bei +/- 5% liegt, sind sie in Kapitel 11 „Anhang“ dargestellt.

Auch für die nicht limitierten Komponenten des Abgases wurde ein Emissionsvergleich bei Motorbetrieb ohne und mit Katalysator durchgeführt. Für die Ammoniakemissionen ist ein derartiger Vergleich verständlicherweise nicht sinnvoll, da die Dosierung ohne Katalysator deaktiviert ist.

Bezüglich der Partikelgrößenverteilung zeigt sich sowohl für die HVO-Blends als auch für die RME-Blends ein leichter Rückgang der Partikelanzahl über dem gesamten Größenbereich. Somit scheint es durch den Einsatz des Katalysators nicht zu einer deutlichen Verschiebung der Größenverhältnisse der Partikel zu kommen.

Für die Mutagenität hingegen finden sich sehr deutliche Unterschiede zwischen dem Rohabgas und dem nachbehandelten Abgas, so dass hier eine Betrachtung der Umsätze möglich ist. Da sie sich im nachbehandelten Abgas nicht signifikant von Null unterscheidet, ist offensichtlich, dass hier im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu vollständige Umsätze vorliegen. Daher lässt sich nur für DK mit einer Restmutagenität im nachbehandelten Abgas eine Umsatzrate angeben, die bei den durchgeführten Messungen oberhalb von 90% lag.

Um auch im nachbehandelten Abgas eine Aussage zum Vergleich der einzelnen Kraftstoffe untereinander treffen zu können, ist eine Weiterentwicklung des Messverfahrens erforderlich. Ein möglicher Ansatz wäre eine Vergrößerung des Probenvolumens und damit eine erhöhte gesammelte Masse der mutagenen Komponenten, die im Abgas in sehr geringen Konzentrationen vorhanden sind. Diese könnte beispielsweise erfolgen, indem man nicht nur die Filter und Kondensate von drei son-



dern von einer erhöhten Prüflaufzahl für die Analysen extrahiert. Damit würde sich jedoch der Messaufwand deutlich erhöhen. Alternativ könnte auch der Volumenstrom durch Kühler und Filter erhöht werden. Damit würden jedoch die Bedingungen bezüglich der Verweilzeiten im Kühler und somit der Abgastemperatur am Filter verändert. Also ist zur Messung der Mutagenität an zukünftigen Motorgenerationen und ihren Nachbehandlungssystemen eine weitere Untersuchung und Verbesserung der Messtechnik zwingend erforderlich.

7.7 Emissionen von Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA

Auch für zwei der neu entwickelten Metathesekraftstoffe wurden Motortests durchgeführt, um die Eignung für die motorische Verbrennung anhand der Emissionen bewerten zu können. Dabei wurden zwei Metathesekraftstoffe als 20%-Blends im Diesekraftstoff verwendet. Der Kraftstoff Metathese M20 enthält zu 20% ein Metatheseprodukt, das ausschließlich durch Selbstmetathese von RME-Molekülen erzeugt wurde. Metathese N20 hingegen entstand aus der Metathese von RME und 1-Hexen in einem molaren Verhältnis von 1:0,8 und der anschließenden Mischung mit DK. Die Wahl der Kraftstoffe erfolgte aufgrund von Untersuchungen am Einzylindermotor Farymann 18W, die von Munack et al. (2013) ausführlich beschrieben wurden. Zum Vergleich erfolgten Messungen sowohl von DK und RME als auch von einem B20-Blend, der die direkte nicht durch Metathese veränderte Vergleichskomponente darstellt. Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit der Metathesekraftstoffe wurde für die Emissionsmessungen von Metathese M20 und N20 im Rohabgas statt der im Rahmen der Arbeit überwiegend verwendeten sechsfachen Bestimmung nur eine dreifache Messung durchgeführt. Für die Vergleichskraftstoffe und die Messungen des nachbehandelten Abgases sind aber auch hier sechs Messungen gemittelt worden.

Mit allen fünf Kraftstoffen liefert der Motor im ETC-Test mittlere Leistungen, die im Bereich der Standardabweichung des fossilen Diesekraftstoffs liegen. Hinsichtlich des Kraftstoffverbrauchs ergeben sich für die Vergleichskraftstoffe die bereits aus Kapitel 7.4 bekannten Verhältnisse einer Zunahme für B20 und RME. Für die Metathesekraftstoffblends ergeben sich Kraftstoffverbräuche, die sich kaum von dem Verbrauch des B20-Blends unterscheiden (Abb. 7-43). Betrachtet man die heizwertkorrigierten Verbräuche auf der rechten Seite der Abbildung, so lassen sich keine deutlichen Unterschiede mehr feststellen. Für die Korrektur bei den Metathesekraftstoffen wurden die Heizwerte aus der molekularen Zusammensetzung berechnet. Die gemessenen C-H-O-Verhältnisse sind im Anhang in Tabelle 11-8 dargestellt.

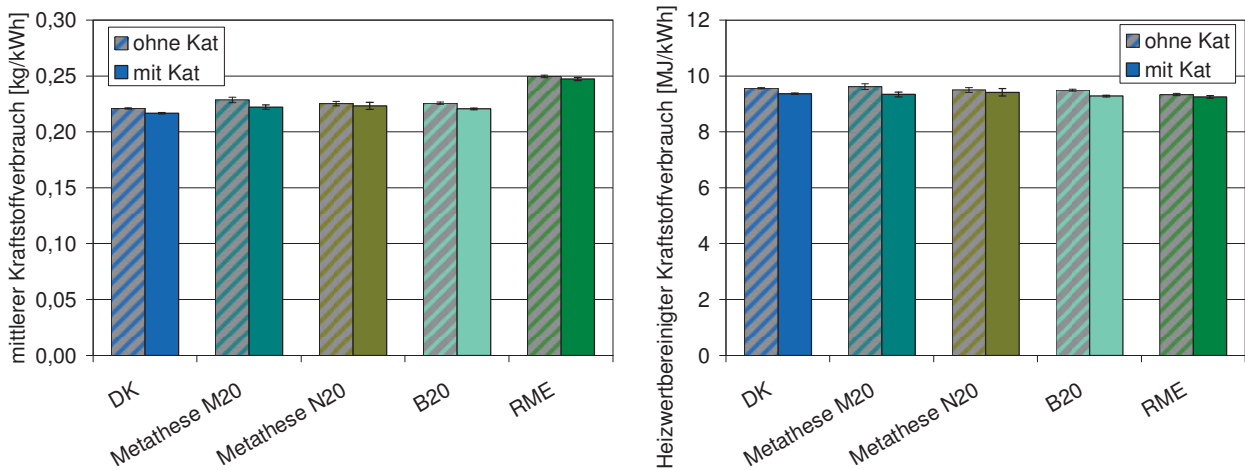


Abb. 7-43: Mittlerer (links) und heizwertkorrigierter mittlerer (rechts) spezifischer Kraftstoffverbrauch des OM 904 LA in ETC-Test bei Betrieb mit Metathesekraftstoffblends

7.7.1 Limitierte Emissionen

Wie zu erwarten, zeigt die Stickoxidmessung in Abb. 7-44 eine aus einer Vielzahl von Untersuchungen bekannte (Lapuerta et al., 2008; Hoekmann und Robbins, 2012; Giakoumis, 2012) und auch in den Messungen mit RME-Blends ermittelte deutlich erhöhte Emission beim Motorbetrieb mit RME. Dieser Trend ist sowohl im Abgas ohne Katalysator als auch im nachbehandelten Abgas vorhanden.

Mit den gemessenen 3,64 g/kWh wird die Norm für Euro IV-Motoren von 3,5 g/kWh nicht erfüllt. Die Unterschiede zwischen DK und den drei Kraftstoffblends sind deutlich geringer, doch auch die drei Blends zeigen mit und ohne SCR-Katalysator erhöhte Stickoxidemissionen. Der Wert des Dieselmotorkraftstoffs mit Katalysator liegt mit 1,99 g/kWh niedriger als die Blends. Zwischen dem B20-Blend und den Metathesekraftstoffen lassen sich keine signifikanten Unterschiede erkennen. Aufgrund der veränderten Siedelage der Blends mit Metathesekraftstoff, die wie in Abb. 7-3 gezeigt näher am DK als an B20 liegt und sich auf den Ablauf der Verbrennung auswirken kann, wäre ein Einfluss denkbar gewesen. Die Siedelage ist jedoch nicht der einzige Faktor, der die Gemischaufbereitung und damit die Verbrennung beeinflusst. Durch die abgesenkte Siedelinie wäre ein schnelleres Verdampfen des Kraftstoffs möglich, so dass der Anteil der vorgemischten Verbrennung und damit die Stickoxide ansteigen könnten. Wie in Kapitel 5.5 dargestellt, nehmen jedoch noch weitere Faktoren wie beispielsweise die Viskosität Einfluss auf die Gemischbildung. Bei den durchgeführten Untersuchungen lässt sich im Bereich der Stickoxide kein Einfluss der veränderten Siedelage auf die Emissionen ausmachen, so dass dieses Verhalten und die dafür verantwortlichen Eigenschaften des Kraftstoffs offensichtlich von der Metathesereaktion nicht beeinflusst

werden. Weiterhin gehen die Umsatzraten mit den steigenden Rohemissionen zurück, was aufgrund der in Kapitel 7.6 ausgeführten Katalysatoreinflüsse zu erwarten war.

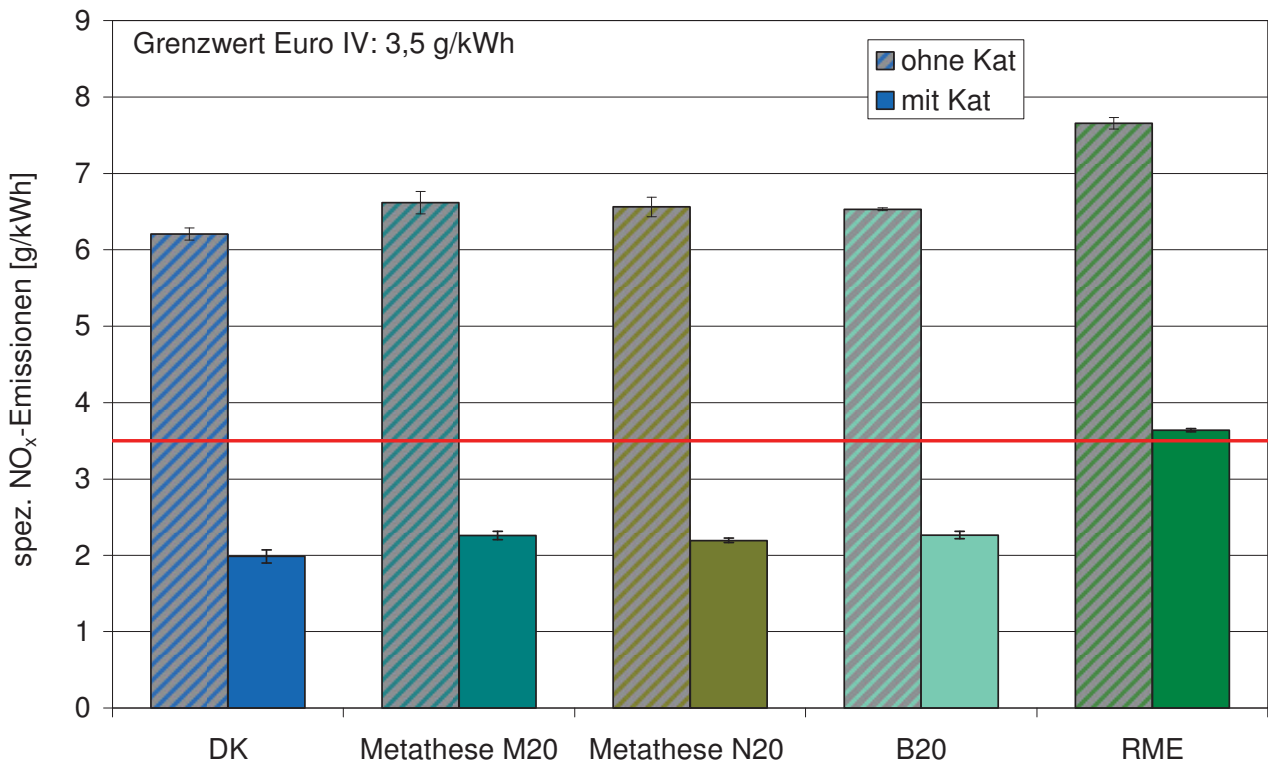


Abb. 7-44: Spezifische NO_x -Emissionen von Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test

Anders als bei den Stickoxidemissionen wird der Grenzwert für die Partikelmasse mit allen fünf abgebildeten Kraftstoffen eingehalten (Abb. 7-45). Ohne Katalysator liegen allerdings alle Werte knapp oberhalb der Gesetzesvorgabe. Im Rohabgas geht die Partikelemission für alle drei Kraftstoffblends leicht zurück, wohingegen die Werte für RME in der Größenordnung des DK liegen. Dieser Umstand ist bereits in Kapitel 7.4.1 bei der Untersuchung von RME-Blends näher ausgeführt. Im nachbehandelten Abgas findet sich dann wieder das bereits aus der Literatur (Lapuerta et al., 2008; Hoekmann und Robbins, 2012; Giakoumis, 2012) bekannte Verhalten geringer PM-Emissionen für RME. Zwischen den übrigen vier Kraftstoffen finden sich jedoch nur minimale Unterschiede, so dass hier annähernd von gleichen Emissionen gesprochen werden kann. Somit wird deutlich, dass die bei den RME-Blends ermittelten Emissionsvorteile von B20 im Rahmen der Standardabweichung liegen und somit nur von einem Trend hin zu einem Emissionsrückgang gesprochen werden kann, der bei 20% RME-Anteil nicht immer klare Ergebnisse liefert. Auch bei der Partikelmasse zeigen sich keine Unterschiede zwischen den Metathesekraftstoffblends und B20, die auf einen Einfluss der Siedelage des Kraftstoffs schließen lassen. Somit scheint die Absenkung der Siedelage keinen Einfluss auf eine bessere Gemischbildung und damit vollständigere Verbrennung

zu nehmen. Die Ergebnisse sind damit plausibel zu den ermittelten ebenfalls unveränderten Stickoxidemissionen von B20 bezogen auf die Metathesekraftstoffblends. Auch die im Metathesekraftstoff gegenüber DK (54) erhöhte Cetanzahl von 59 (Tabelle 11-5) ist im Blendkraftstoff mit 55 (Tabelle 11-6) nur leicht gesteigert, so dass sich auch diesbezüglich kein deutlich verkürzter Zündverzug und daraus eine frühere Verbrennung ergibt.

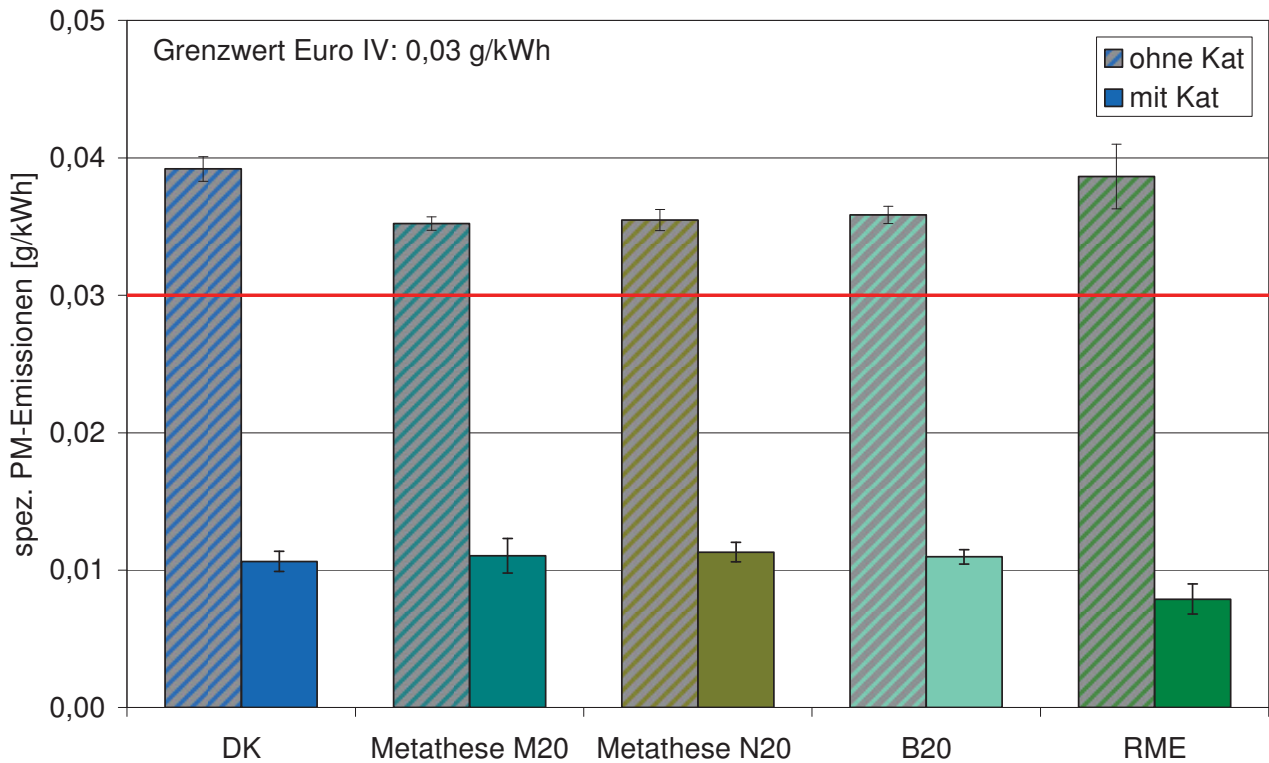


Abb. 7-45: Spezifische PM-Emissionen von Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test

Für die HC-Emissionen (Abb. 7-46) ergeben sich, wie anhand der Ergebnisse für RME- und HVO-Blends erwartet, auch in dieser Messreihe sehr große Umsatzraten des Katalysators. Im Rohabgas findet sich bei RME ein Emissionsrückgang von ungefähr 50% und auch die Blends führen tendenziell zu einer Minderung der HC-Werte. Im nachbehandelten Abgas finden sich Standardabweichungen in der Größenordnung von 8% der Messwerte. Dies hängt damit zusammen, dass die Messwerte im unteren ppm-Bereich nur knapp oberhalb der unteren Messgrenze liegen. Aufgrund dieser großen Standardabweichungen lässt sich im nachbehandelten Abgas kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Kraftstoffen erkennen. Für RME zeigen sich jedoch tendenziell leicht verringerte Emissionen. Diese können aufgrund der Größenordnung und mit möglichen Schwankungen der Kalibrierung allerdings nicht als eindeutiges Ergebnis gewertet werden. Die HC-Emissionen des B20-Blends und der Metatheseproben lassen mit den großen Standardabwei-

chungen keine Aussage zu ihrem Verhalten zu. Ganz klar ist, dass alle Werte unterhalb von 10% des vorgeschriebenen Grenzwerts von 0,55 g/kWh liegen.

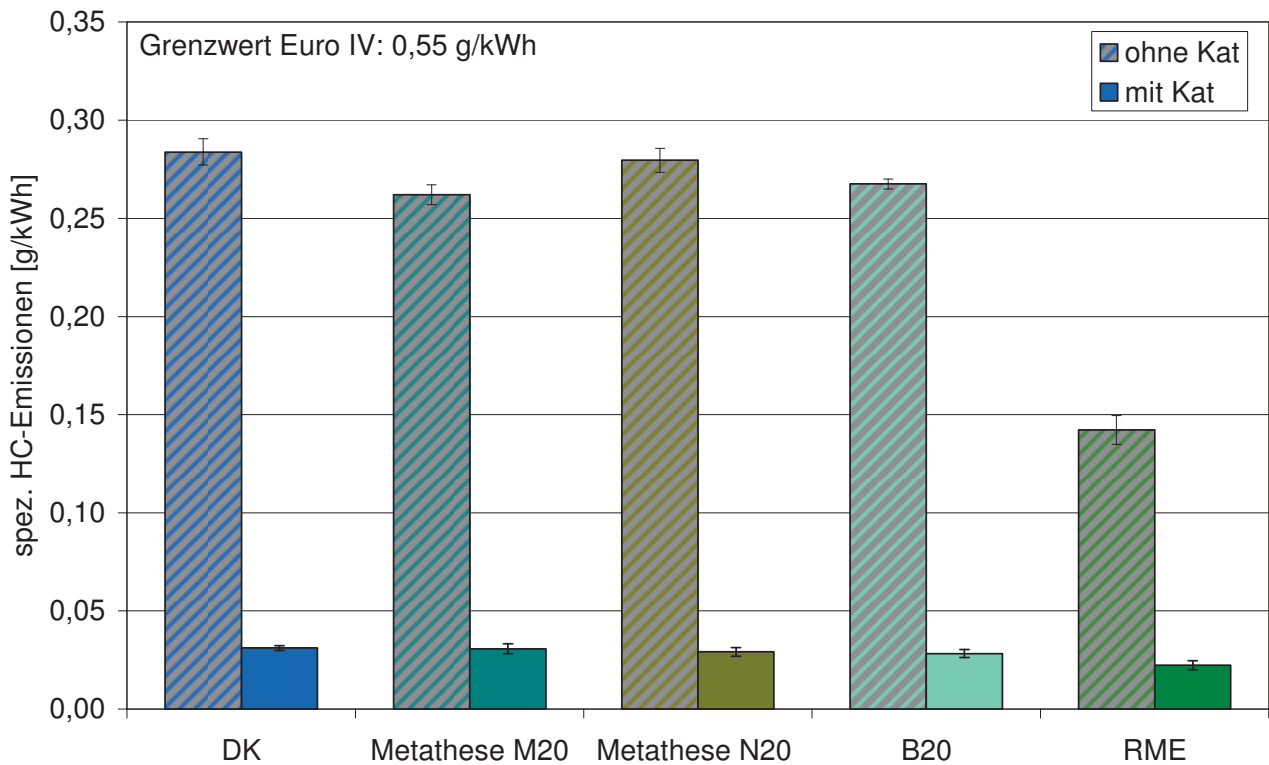


Abb. 7-46: Spezifische HC-Emissionen von Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test

Ähnlich wie bei den Kohlenwasserstoffen zeigt sich das Verhalten von RME bezüglich der CO-Emissionen. Hier lässt sich mit 0,77 g/kWh der niedrigste Wert ermitteln. In Abb. 7-47 wird jedoch deutlich, dass das Verhalten der Blends aufgrund der Schwankungen in den DK-Messungen nicht eindeutig einzuordnen ist. Bei den CO-Emissionen des nachbehandelten Abgases führen B20 und Metathese N20 bezogen auf DK zu einer Erhöhung der Messwerte. Der Metathese M20-Blend hingegen liefert Ergebnisse in der Größenordnung des Diesekraftstoffs. Vergleicht man hingegen mit den Rohabgasemissionen, so ergibt sich aufgrund der erhöhten Emissionen des DK ein Rückgang für die Blends.

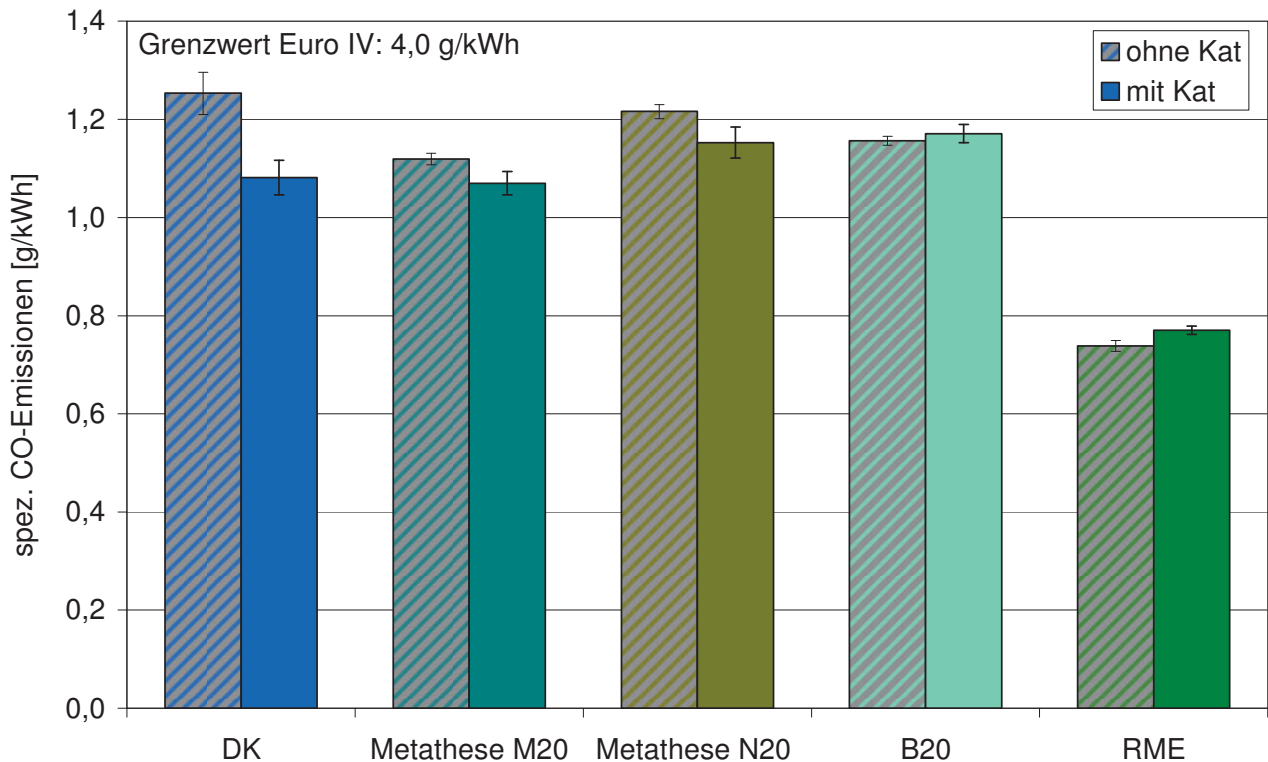


Abb. 7-47: Spezifische CO-Emissionen von Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test

Im Kontext der Messungen der RME-Blends (Abb. 7-19) ist jedoch davon auszugehen, dass der CO-Messwert des nachbehandelten Abgases stark nach unten abweicht. Somit ergeben sich dann leichte CO-Rückgänge für die Blendkraftstoffe.

7.7.2 Nicht limitierte Emissionen

Für die Metathesekraftstoffblends wurden neben den limitierten Emissionen auch Analysen der Partikelgrößenverteilung, der Ammoniakemission, der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Carbonyle sowie der Mutagenität des Abgases durchgeführt. Zu Beginn sollen nun die Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung und der NH_3 -Emissionen betrachtet werden, die ab Euro VI Eingang in die Gesetzgebung finden.

In Abb. 7-48 ist die mittels ELPI bestimmte Partikelgrößenverteilung der untersuchten fünf Kraftstoffe dargestellt. Wie zu erwarten zeigen sich im Rohabgas gegenüber dem nachbehandelten Abgas erhöhte Emissionen. Entgegen der im Rahmen der limitierten Emissionen ermittelten Partikelmassen von RME und DK (Abb. 7-45) zeigt sich bei RME auch im Rohabgas bereits eine geringere Partikelemission als bei den übrigen Kraftstoffen. Dieser Unterschied entsteht vermutlich durch die veränderten Beprobungsbedingungen. So nimmt der Druck im Impaktor des ELPI vom Eingangsdruck, der auch der PM-Probenahme zugrunde liegt, bis zur letzten Impaktorstufe auf 100 mbar ab. Damit ist ein Verdampfen von Partikelbestandteilen insbesondere bei den großen Anteilen

unverbrannten Kraftstoffs am Partikulat von RME sehr wahrscheinlich, was bei diesem Messverfahren den Unterschied zur Partikelmassebestimmung erklären könnte. Für das nachbehandelte Abgas finden sich dann über den gesamten Größenbereich der Partikelmasse entsprechende Tendenzen in den Unterschieden zwischen den Kraftstoffen. Auch der Anteil von 20% Biokraftstoff in den Blends führt zu einer signifikanten Reduzierung der Partikelanzahl, die auch bei der Partikelmasse tendenziell festzustellen ist. Im Bereich der Partikelmasse können jedoch keine signifikanten Abweichungen ermittelt werden. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Blends sind deutlich geringer.

Tendenziell ergeben sich für die Partikelgrößen unterhalb von 1 μm leichte Anstiege für die Metathesekraftstoffblends gegenüber dem B20-Blend, die jedoch nicht signifikant sind. Insbesondere im Bereich oberhalb von 1 μm nehmen die Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen und somit auch die Standardabweichungen deutlich zu. Dies ist durch die sehr geringen Partikelkonzentrationen in diesem Bereich begründet.

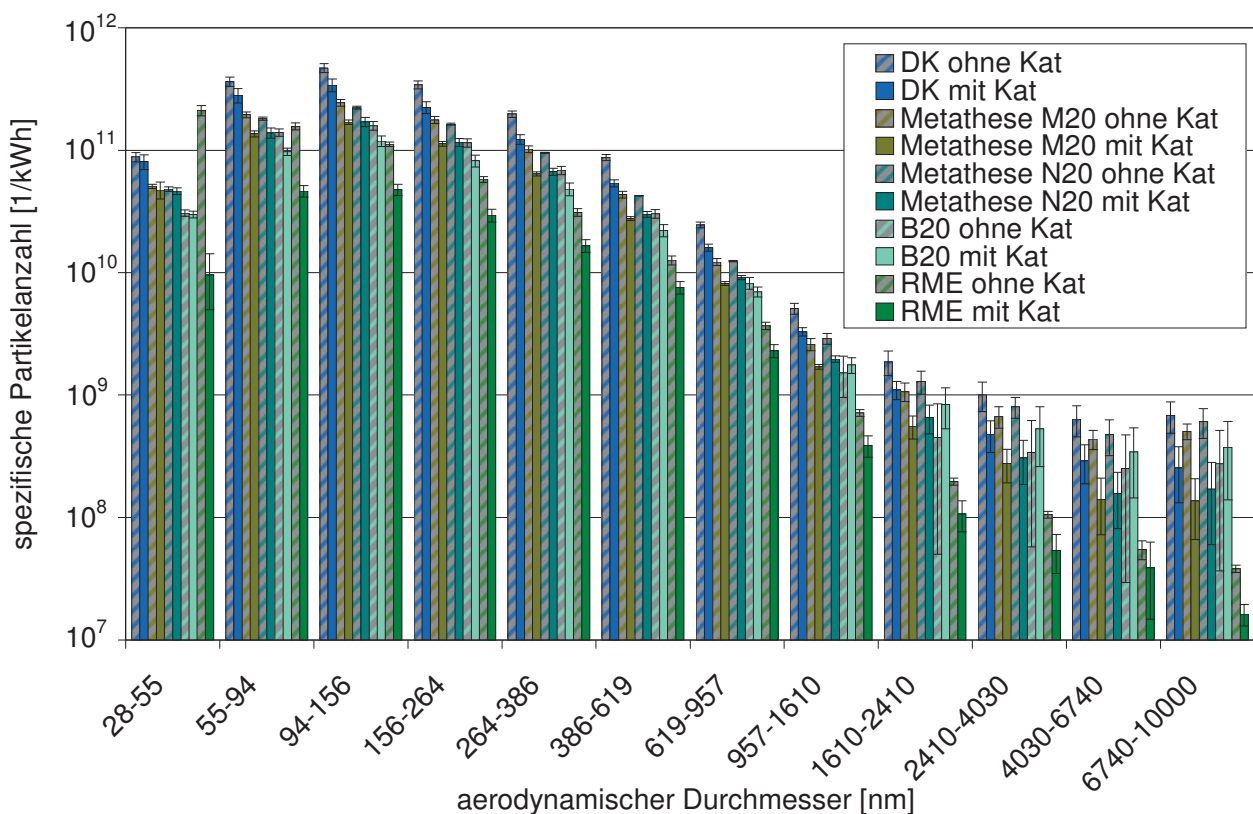


Abb. 7-48: Partikelgrößenverteilung von Metathesekraftstoffblends des OM 904 LA im ETC-Test, gemessen mittels ELPI

Um das Verhalten der Kraftstoffe untereinander über die unterschiedlichen Größenklassen noch detaillierter bewerten zu können, ist eine Darstellung bezogen auf den Referenzdieselmotorkraftstoff sinnvoll. Daher sind in Abb. 7-49 die Messwerte der einzelnen Kraftstoffe auf Dieselmotorkraftstoff be-

zogen, der in der Abbildung der 100%-Linie entspricht. Hier wird deutlich, dass die Unterschiede zwischen DK und RME für die feinsten Partikel im Rohabgas mit einem Wert von 240% sehr deutlich sind. Es ist möglich, dass es durch die Desorption von flüchtigen Komponenten wie unverbranntem Kraftstoff, die einen großen Anteil am Partikulat des RME haben, zur Bildung von kleineren Partikeln durch Nukleation kommt. Auch der Volumenverlust durch die Desorption der flüchtigen Bestandteile führt zu einer Verringerung des Partikelvolumens und somit zu einem geringeren aerodynamischen Durchmesser. Von 28 nm bis hin zu Partikelgrößen von 10 µm nimmt das Ergebnis für RME stetig bis auf wenige Prozent des DK-Werts ab. Für das nachbehandelte Abgas sind die Verhältnisse zwischen RME und DK über den gesamten Größenbereich sehr ähnlich. Auch für die Metatheseprodukte gilt dies in weiten Bereichen.

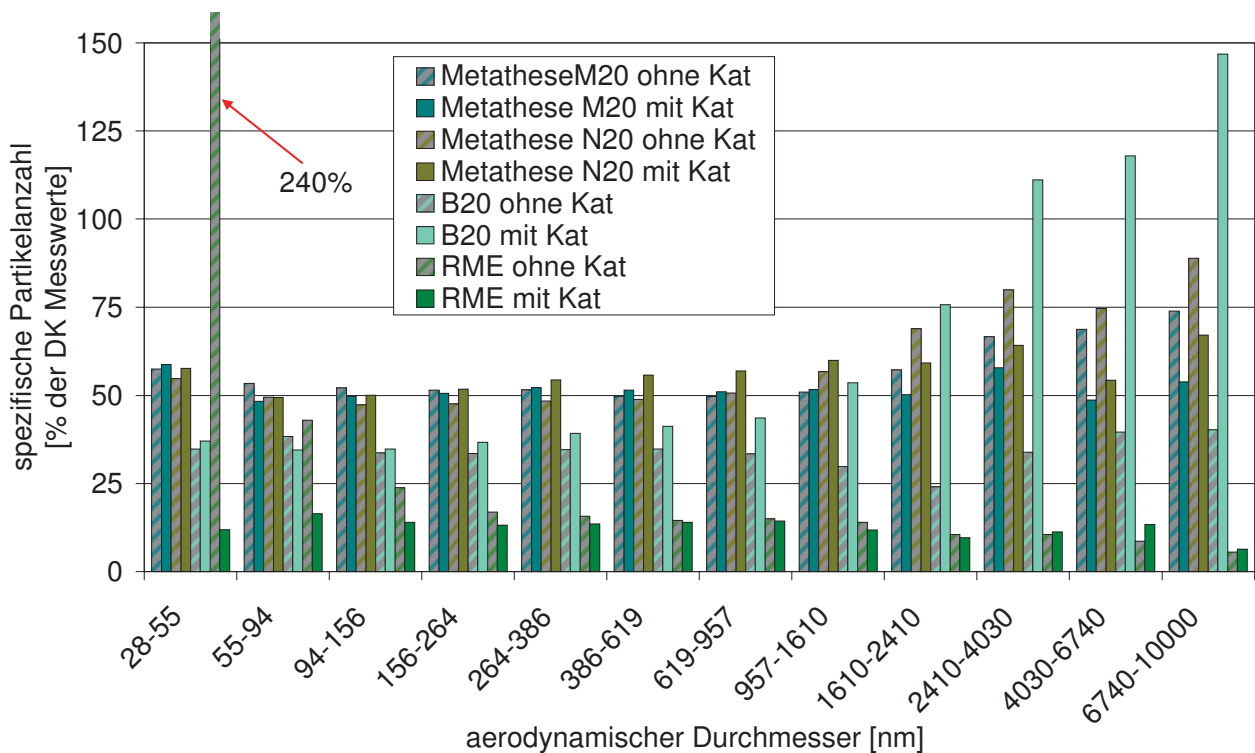


Abb. 7-49: Verhältnis der Partikelgrößenverteilung des OM 904 LA im ETC-Test, bezogen auf DK, gemessen mittels ELPI (DK = 100%)

Lediglich der B20-Blend und die Metathesekomponente N20 zeigen ein abweichendes Verhalten. Bei den kleineren Partikelfractionen liegen die Emissionen auch für diese beiden Kraftstoffe unterhalb von 60%, bezogen auf Dieselkraftstoff. Im Bereich der größeren Partikel besteht insbesondere bei B20 eine deutliche Zunahme gegenüber DK, die jedoch aufgrund der erhöhten Standardabweichung in diesem Bereich nicht signifikant ist. Der Trend ist aber für B20 deutlich erkennbar. Allerdings kann das Ausbleiben dieses Effekts bei den Metathesekraftstoffen nicht eindeutig auf die veränderte Siedelage zurückgeführt werden, da sich die Kraftstoffe auch in weiteren für die Verbren-

nung entscheidenden Eigenschaften wie beispielsweise Viskosität oder Cetanzahl unterscheiden. Daten zu den Kraftstoffigenschaften finden sich im Anhang (Tabelle 11-4, Tabelle 11-5 und Tabelle 11-6). Bei den Partikelmasseemissionen sind die Auswirkungen dieses Trends nicht erkennbar, da es sich zwar um große Partikel mit entsprechend großer Masse handelt, diese im Motorabgas jedoch für alle Kraftstoffe in einer um mehr als den Faktor 100 geringeren Konzentration vorkommen. Dieser Unterschied ist in Abb. 7-48 klar zu erkennen, in der das Maximum für ca. 100 nm bei einer Anzahl von 10^{11} Partikeln/kWh liegt und die Partikel ab $1,6 \mu\text{m}$ mit 10^8 bis 10^9 Partikeln/kWh in deutlich geringerer Anzahl auftreten.

Im Bereich der nicht limitierten Abgaskomponenten folgt eine Betrachtung der Ammoniakemissionen, die seit Einführung der SCR-Technologie eine Rolle spielen. Ab der Euro VI-Norm ist ein Grenzwert von 10 ppm festgelegt. Die emittierten Ammoniakmengen während der Testläufe sind in Abb. 7-50 abgebildet.

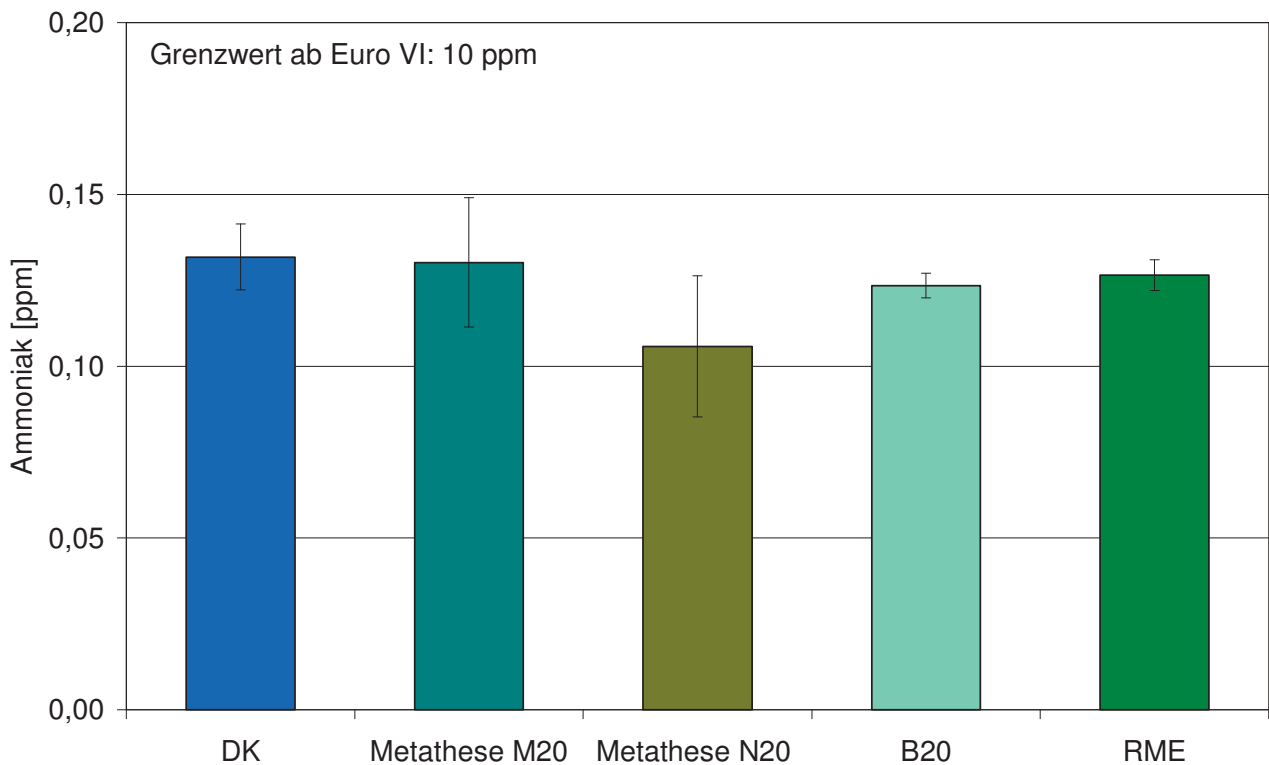


Abb. 7-50: Ammoniakemissionen des OM 904 LA im ETC-Test

Für alle fünf Kraftstoffe liegen die Emissionen zwischen 0,1 und 0,15 ppm und damit sehr deutlich unterhalb des zukünftigen Grenzwerts. Da die ermittelten Werte an der unteren Messbereichsgrenze des verwendeten Massenspektrometers liegen, lassen sich trotz der geringen Standardabweichung in der Größenordnung von 20 ppb zwischen den einzelnen Kraftstoffen keine signifikanten Unterschiede feststellen.

Eine Aussage über das Verhältnis des Ammoniakchlupfes der einzelnen Kraftstoffe untereinander lässt sich nur bei einer erhöhten Dosierung und daraus resultierenden höheren Emissionen treffen, die jedoch bei dem verwendeten Motor nicht vorgesehen ist.

Die entscheidende Aussage ist somit, dass keiner der Kraftstoffe zu nennenswerten Emissionen von Ammoniak führt und alle fünf daher für diesen Bereich als völlig unkritisch eingestuft werden können. Außerdem macht das Ergebnis deutlich, dass das Reduktionsvermögen der dosierten AdBlue-Masse vom SCR-Katalysator nahezu vollständig ausgenutzt wird und eine weitere Verringerung der Stickoxide am Katalysator nur durch eine erhöhte Dosierung des Reduktionsmittels erreicht werden könnte.

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der PAK-Analytik dargestellt, wobei als erstes die Summe der PAK im Rohabgas betrachtet wird, da eine gemeinsame Darstellung aufgrund der großen Unterschiede von Faktor 100 zwischen den Messergebnissen sehr unübersichtlich wäre.

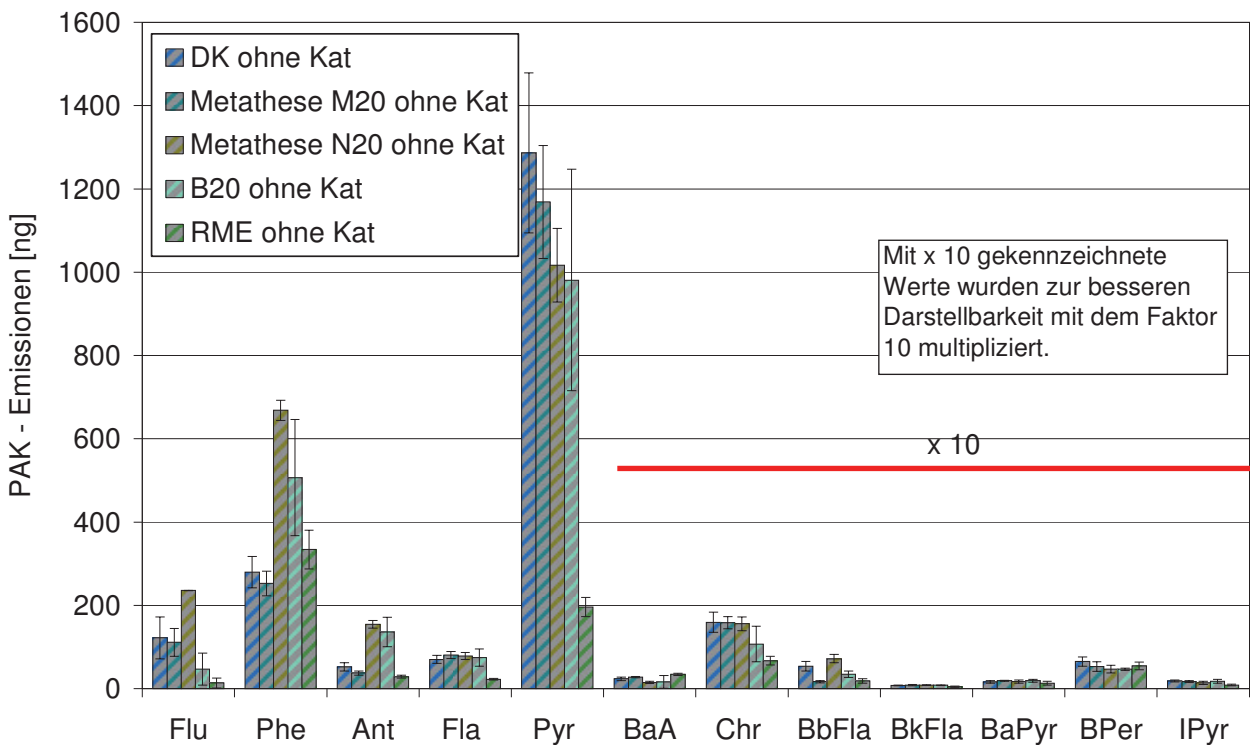


Abb. 7-51: Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat aus dem Rohabgas der Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test

Zwischen DK und den untersuchten Blends finden sich nur für wenige der untersuchten PAK klare Unterschiede; so kommt es beispielsweise bei Verwendung von Metathesekraftstoff N20 als Blendkomponente zu einem Anstieg der Phenanthren-Emissionen (Abb. 7-51). Insbesondere bei den besonders gesundheitsrelevanten großen PAK lassen sich jedoch nur noch für RME Tendenzen zu einem Emissionsrückgang erkennen. Außerdem sind die Emissionen dieser Verbindungen deut-

lich geringer und werden daher zur besseren Lesbarkeit für die Darstellung mit dem Faktor 10 multipliziert.

In den Partikulaten der nachbehandelten Abgase (Abb. 7-52) überwiegen die größeren PAK, wogegen die kleineren vermehrt im Kondensat zu finden sind (Abb. 7-53). Die in den Darstellungen nicht aufgeführten PAK sind in derart kleinen Konzentrationen vorhanden, dass sie sich im Rahmen der Standardabweichungen nicht mehr zweifelsfrei nachweisen lassen.

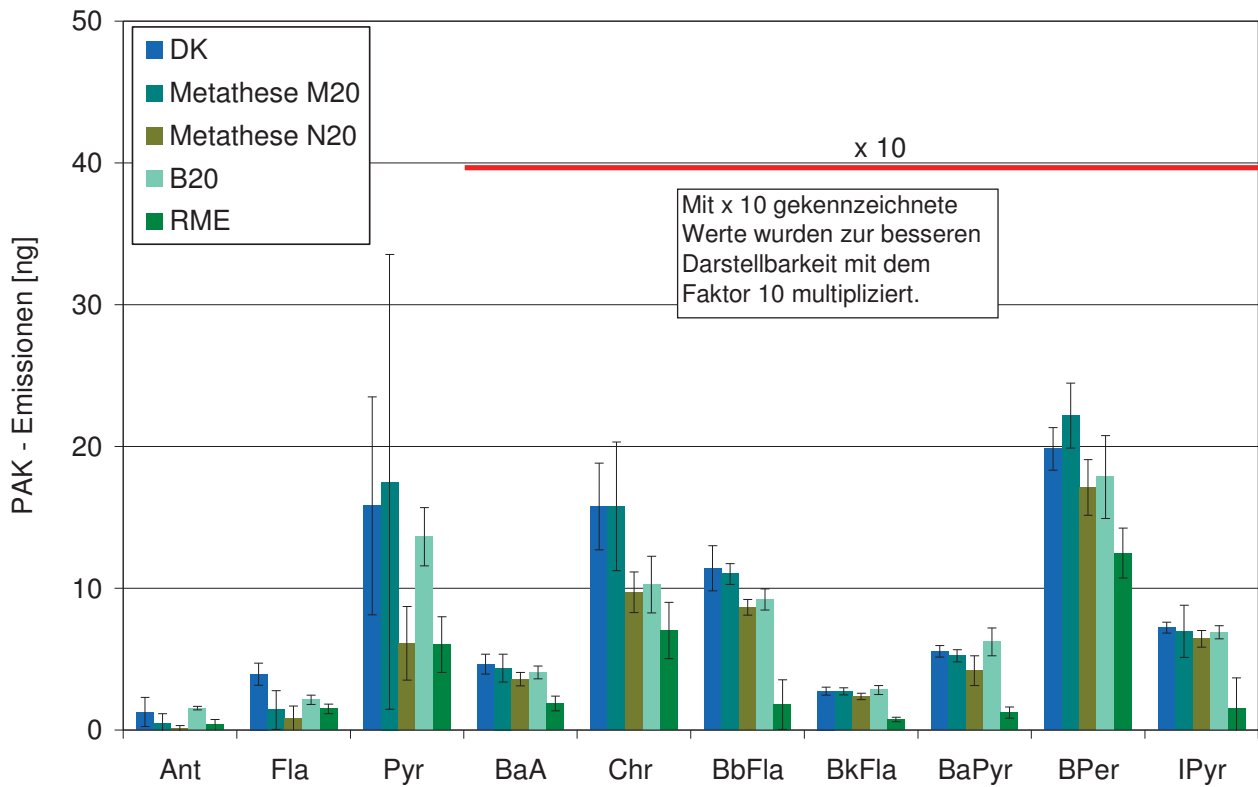


Abb. 7-52: PAK-Emissionen im Partikulat der Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test

Zwischen den einzelnen untersuchten Blend-Kraftstoffen zeigen sich auch nach dem Katalysator nur geringe Unterschiede, die immer in der Größenordnung der Standardabweichung liegen. Lediglich RME als Vergleichskraftstoff führt auch hier tendenziell zu geringeren PAK-Emissionen, wie in der Summendarstellung aus Partikulat und Kondensat in Abb. 7-54 zu erkennen ist.

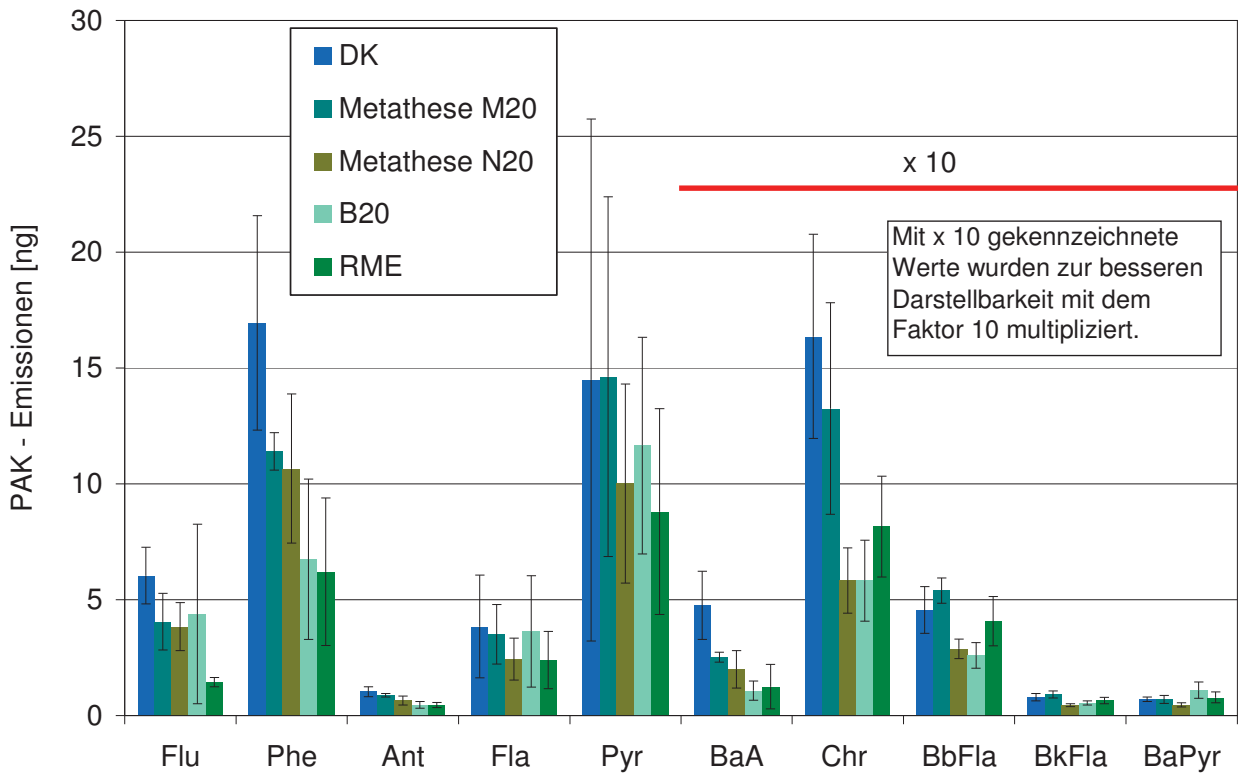


Abb. 7-53: PAK-Emissionen in den Kondensaten der Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test

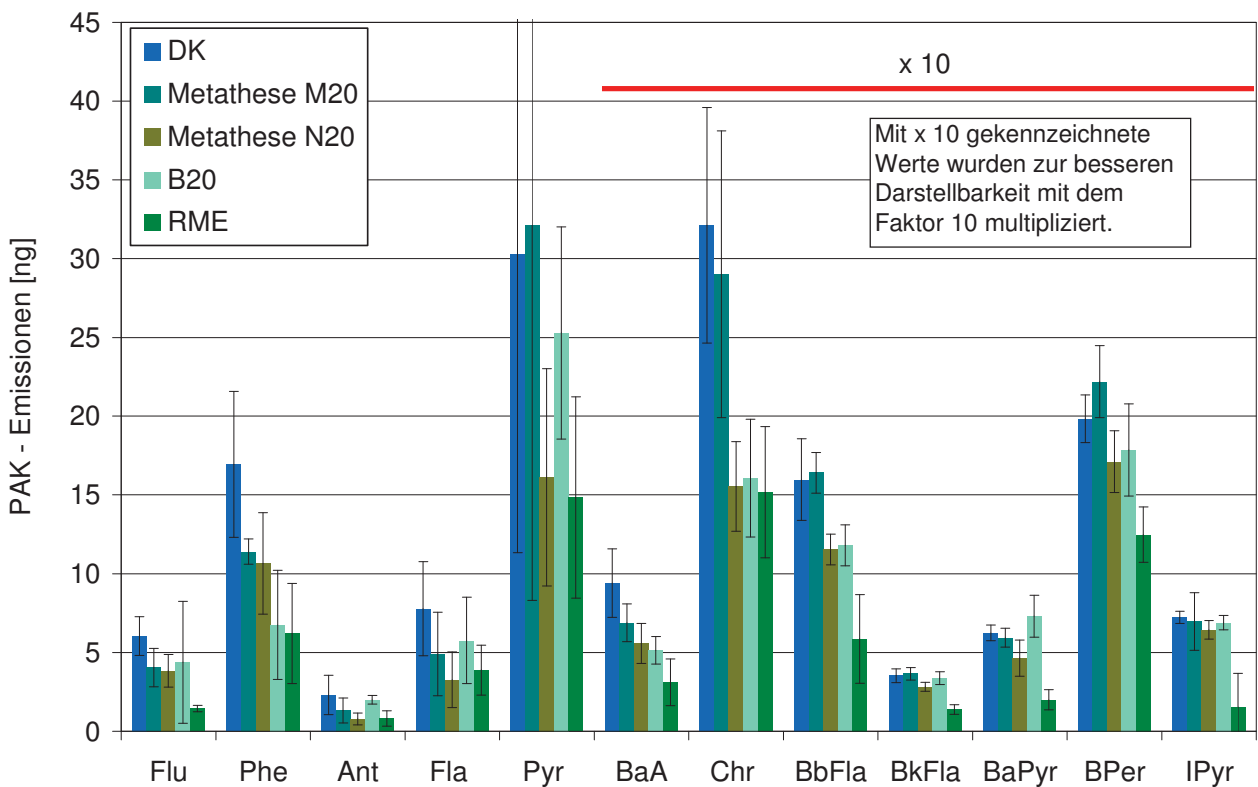


Abb. 7-54: Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat der Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test

Bezieht man die Ergebnisse auf das Benzo[a]pyren-Wirkungsäquivalent, so ergibt sich aus den Summen die Abb. 7-55. Hierbei gehen die einzelnen PAK multipliziert mit den in Kapitel 6.3.4 vorgestellten Faktoren abhängig von ihrer Gesundheitswirkung in die Summe ein. In dieser Darstellung werden die Vorteile des Katalysatoreinsatzes sehr deutlich. Das Wirkungsäquivalent nimmt für DK und die Blends von ca. 30 auf ungefähr 10 ab. Dieser Rückgang lässt sich mit der veränderten Partikelzusammensetzung erklären, die in Kapitel 7.6 bereits näher erläutert wurde und die für die hier verwendeten Kraftstoffe in Abb. 7-60 dargestellt ist. Mit der starken Reduzierung der organisch löslichen Fraktion durch den Katalysator werden auch die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zu großen Teilen gemindert. Für RME liegt das Wirkungsäquivalent im Rohabgas mit ca. 23 bereits klar unterhalb der anderen vier Kraftstoffe. Auch im nachbehandelten Abgas bleibt dieses Verhalten erhalten.

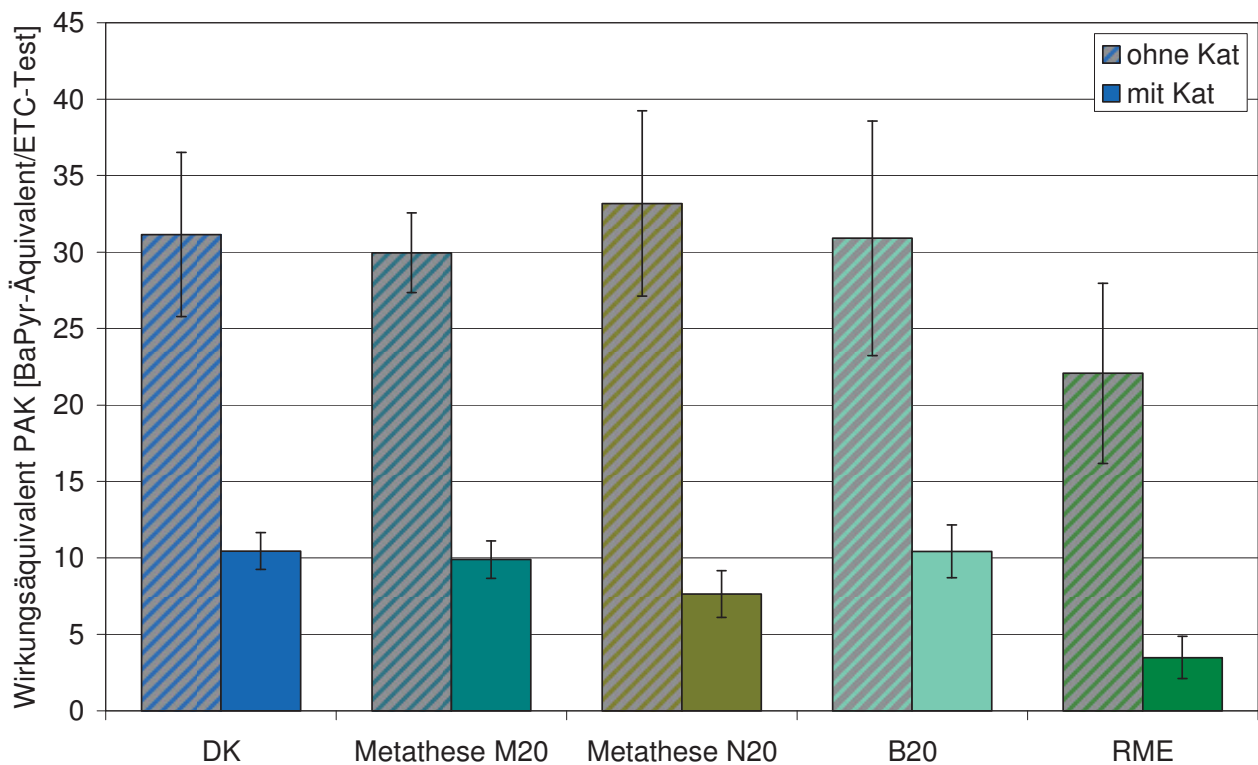


Abb. 7-55: Wirkungsäquivalent der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat der Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test

Hier zeigt neben dem RME auch der Metathesekraftstoffblend N20 ein verringertes Wirkpotenzial. Bei Berücksichtigung der Standardabweichungen der vorangegangenen PAK-Darstellungen lässt sich dieses Verhalten jedoch nicht sicher bestätigen. Die Abweichungen in der Messung der einzelnen PAK sind zu groß um bezüglich der daraus ermittelten Wirkpotenziale mehr als die hier ge-

nannten Tendenzen aufzeigen zu können. Auch durch die Rohemissionen des Kraftstoffs und durch die Zusammensetzung des Partikulats lassen sich keine weiteren Anhaltspunkte für Emissionsvorteile des Blends erkennen. Für RME hingegen ist der Rückgang sehr deutlich und auch für fast alle der gemessenen PAK vorhanden.

Im Rahmen der Kraftstoffuntersuchungen am Nutzfahrzeugmotor sind für alle Kraftstoffe je zwölf Substanzen aus der Klasse der Carbonyle bestimmt worden, wobei Butanon und Butyraldehyd aus messtechnischen Gründen gemeinsam ermittelt werden.

Abb. 7-56 zeigt die Carbonylemissionen des RME und der drei Blend-Kraftstoffe, bezogen auf DK, der somit dem 100%-Wert in der Abbildung entspricht. Zwischen den einzelnen Kraftstoffen zeigen sich, wie auch in Messungen am Einzylindermotor (Munack et al., 2013), nur sehr geringe und nicht signifikante Unterschiede.

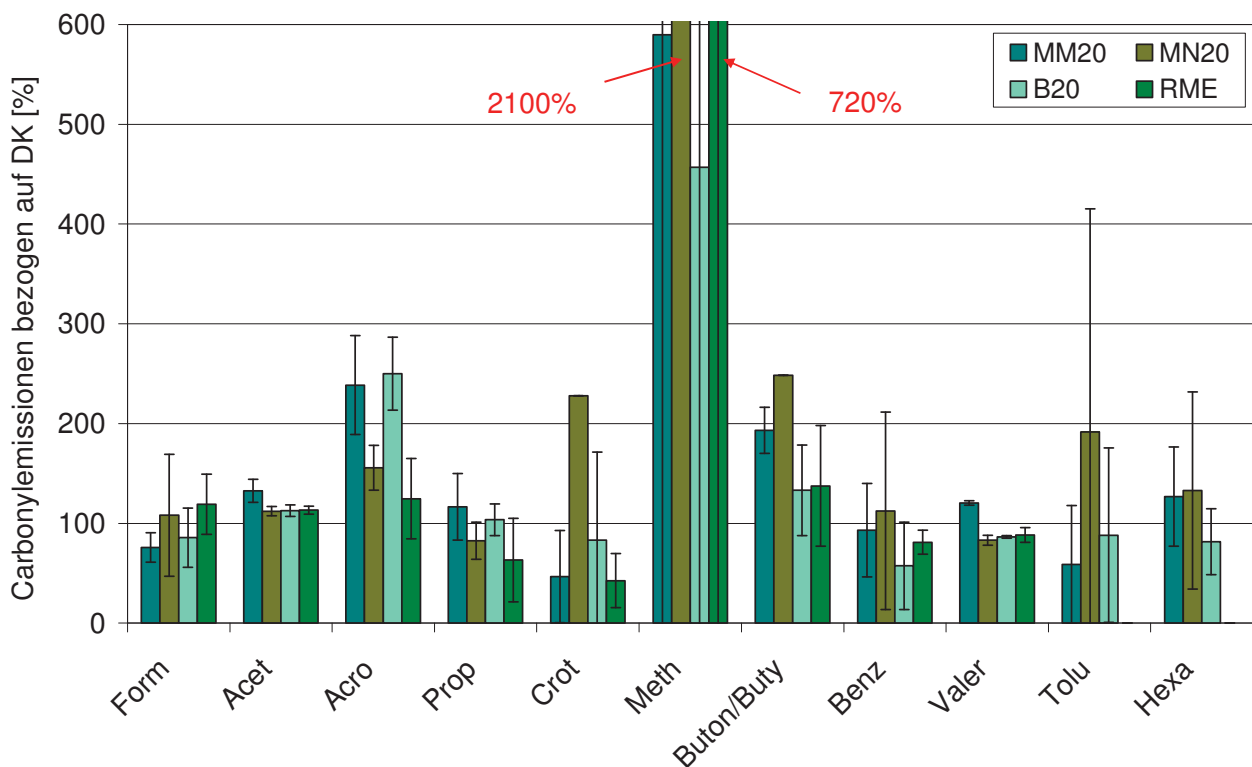


Abb. 7-56: Vergleich der Carbonylemissionen von RME und drei Blend-Kraftstoffen des OM 904 LA im ETC-Test, bezogen auf DK

Lediglich der Blend des durch Kreuzmetathese mit 1-Hexen erzeugten Kraftstoffs Metathese N zeigt für einige der gemessenen Carbonyle einen Anstieg. Doch auch diese Erhöhung liegt in der Größenordnung der Standardabweichung. Auch für die Carbonylemissionen ist ein deutlicher Einfluss des Katalysators zu verzeichnen. Abgesehen von Formaldehyd und Hexanal liegen die Um-

satzraten oberhalb der 90%. Für Formaldehyd ist mit ca. 60% der geringste Emissionsrückgang zu verzeichnen.

Für alle Kraftstoffe ist eine Dreifachmessung durchgeführt worden. Aufgrund von analytischen Missweisungen sind jedoch vereinzelt keine Ergebnisse vorhanden. An diesen Stellen sind im Diagramm keine Balken dargestellt. Das Fehlen der Standardabweichung bei einzelnen Messwerten zeigt an, dass nur eine Messung für das Ergebnis herangezogen werden konnte.

Zur Bestimmung der Mutagenität werden die Partikulate und Kondensate, die nach der in Kapitel 6.3.4 beschriebenen Methode gesammelt worden sind, von jeweils drei Prüfläufen vereinigt und anschließend im Ames-Test untersucht. Die Schwankungsbreite in den Messungen stammt daher nur aus dem Mutagenitätstest, da bei der erfolgten Dreifachbestimmung der vereinigte Extrakt verwendet worden ist. Aufgrund der großen Standardabweichungen in Abb. 7-57 lassen sich für die Mutagenität nur Tendenzen angeben.

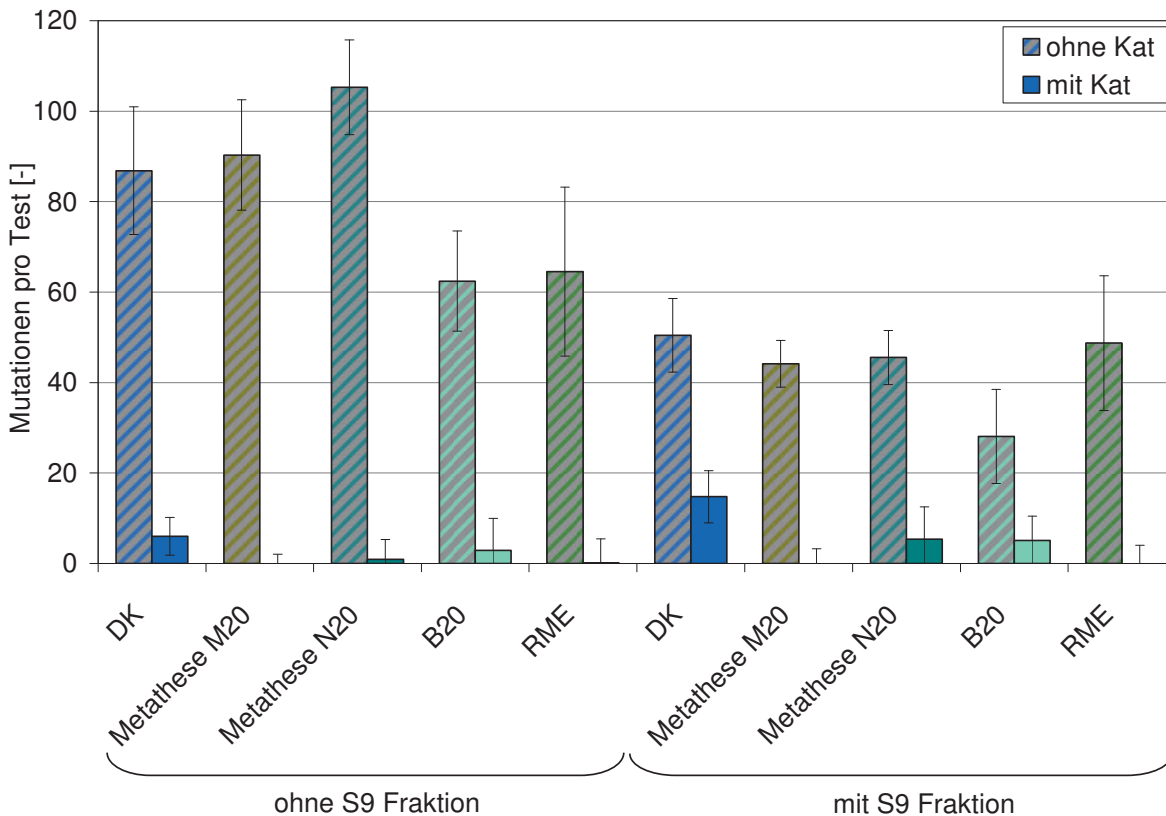


Abb. 7-57: Vergleich der Mutagenität der Partikulate von DK, RME und B20 mit Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm TA98

Für das Partikulat zeigt die Beimischung der Metathesekraftstoffe im Rohabgas nur sehr geringe Unterschiede zum Diesekraftstoff. Für B20 hingegen lässt sich ein Rückgang nachweisen, der in ähnlicher Größe auch bei reinem RME auftritt. Im Partikulat des Abgases mit SCR-Abgasnachbehandlung sind nahezu keine mutagenen Wirkungen mehr nachweisbar. Nur vereinzelt

finden sich noch sehr geringe Mutationswerte. Der Katalysator wandelt also auch bei Metathesekraftstoffen den Großteil der mutagenen Bestandteile des Abgases um. Tendenziell lässt sich allenfalls bei Diesekraftstoff ein geringes mutagenes Potenzial erkennen. Auch die in Abb. 7-58 dargestellten Ergebnisse der Kondensate zeigen nur für DK ein geringes mutagenes Potenzial. Im Kondensat der Rohabgase liegt die Mutagenität der Metathesekraftstoffblends deutlich unterhalb des DK und auch unterhalb von B20. Ohne metabolische Aktivierung (S9-Fraktion) liefert RME die geringste Mutagenität im Rohabgas. Betrachtet man die Ergebnisse mit S9, so finden sich nur noch sehr geringe Abweichungen zwischen den untersuchten Kraftstoffen.

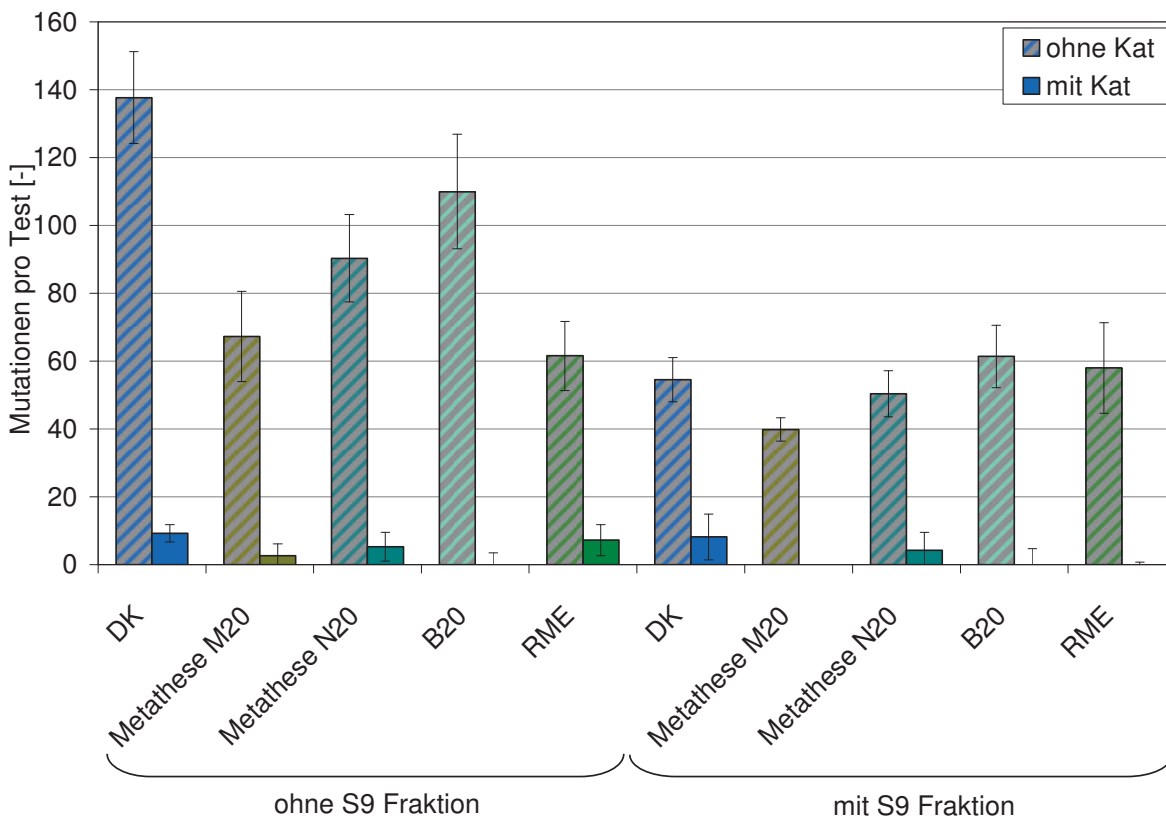


Abb. 7-58: Vergleich der Mutagenität der Kondensate von DK, RME und B20 mit Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm TA98

Fasst man Partikulat und Kondensat zusammen, so ergibt sich für die Messung ohne S9 ein Rückgang der Mutagenität in der Größenordnung von 25% für die Kraftstoffblends. Mit S9 lassen sich die einzelnen Kraftstoffe auch in Summe kaum voneinander unterscheiden.

Neben dem *Salmonella typhimurium* TA98-Stamm kam noch ein zweiter Bakterienstamm zum Einsatz (*Salmonella typhimurium* TA100). Auch für diese Messungen zeigt sich für RME gegenüber DK ein Rückgang der Mutagenität im Rohabgas (Abb. 7-59). Für diese Messungen ist nur die Summe von Partikulat und Kondensat dargestellt, da sich die Verhältnisse zwischen diesen beiden Bestandteilen sehr ähnlich zeigen wie beim Salmonellenstamm TA98. Auch hier treten im Kondensat

sat tendenziell leicht erhöhte Mutagenitäten auf. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Kraftstoffen sind für TA100 etwas geringer und es lassen sich keine messbaren Unterschiede zwischen DK und den untersuchten Blends ermitteln. Lediglich für den Einsatz von reinem RME finden sich auch hier verringerte Mutagenitäten.

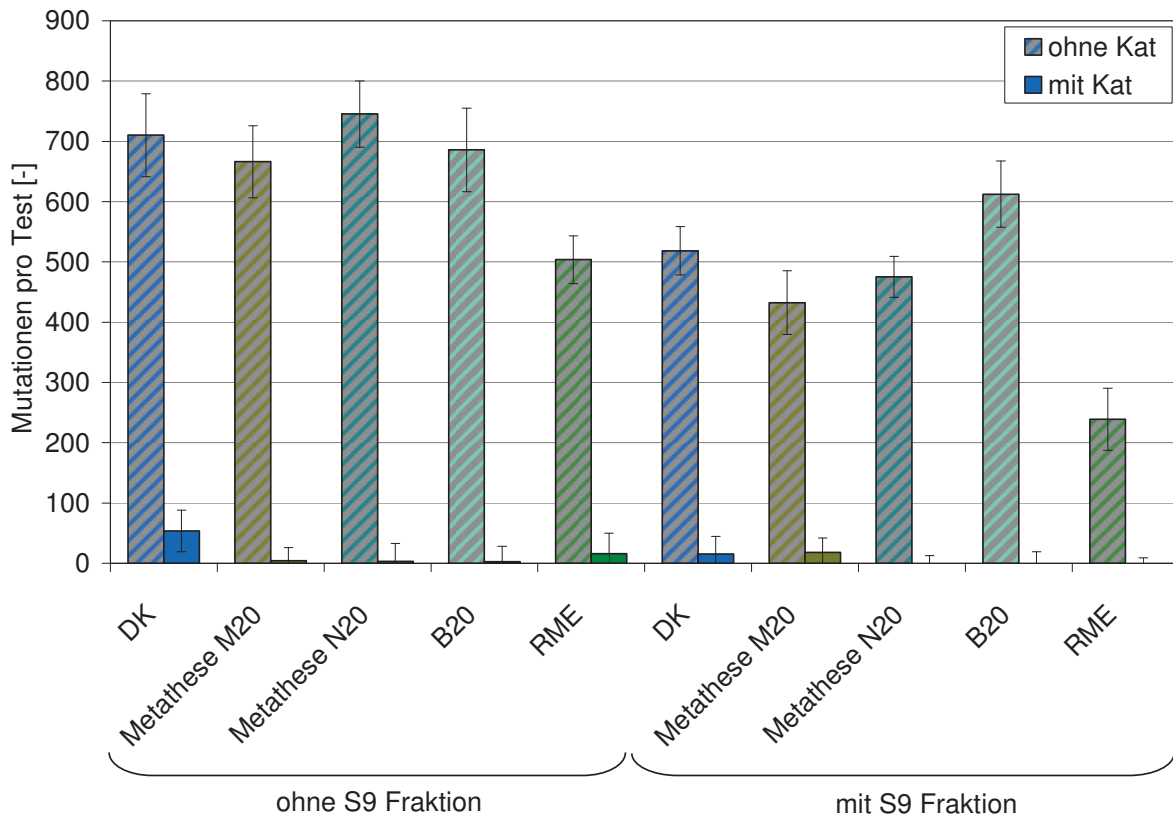


Abb. 7-59: Vergleich der Summe der Mutagenität von Partikulat und Kondensat von DK, RME und B20 mit Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm TA100

Im nachbehandelten Abgas ergeben sich auch bei Salmonella typhimurium TA 100 derart niedrige Werte, dass sich nur für DK minimale mutagene Tendenzen vermuten lassen.

Die Beimischung der biogenen Kraftstoffe führt tendenziell zu einem Rückgang der Mutagenität im Rohabgas, der insbesondere bei RME deutlich wird. Ein Einfluss der veränderten Siedelage des Metathesekraftstoffs lässt sich anhand der durchgeführten Messungen nicht erkennen. Somit ergibt sich für die Mutagenität ähnlich wie auch schon bei den übrigen Emissionsbestandteilen kein deutlicher Einfluss der Siedelage des verwendeten Biokraftstoffs auf die Verbrennung und die daraus resultierenden Emissionen.

Die ermittelten Ergebnisse machen deutlich, dass für alle fünf Kraftstoffe im nachbehandelten Abgas kaum noch ein mutagenes Potenzial nachzuweisen ist. Die Beimischung der Biokraftstoffe zum Diesekraftstoff reduziert die Mutationen pro Probe auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze in der

Größenordnung von 15 bis 20. Bei diesen Werten wird der Nullpunkt von der Standardabweichung mit eingeschlossen.

Diese positiven Auswirkungen des Katalysators auf die Mutagenität lassen sich durch die Umsetzung der mutagenen Abgasbestandteile erklären. Die Hauptursache bildet die Umwandlung der organisch löslichen Fraktion des Partikulats, da zu dieser Fraktion mutagene Stoffe wie beispielsweise PAK und Nitro-PAK gehören. Den Zusammenhang von nitrierten PAK und Mutagenität hat Schaak (2012) nachgewiesen. Beim Vergleich der Zusammensetzung des Partikulats von Rohabgas und nachbehandeltem Abgas wird das Umsetzungsverhalten deutlich (Abb. 7-60).

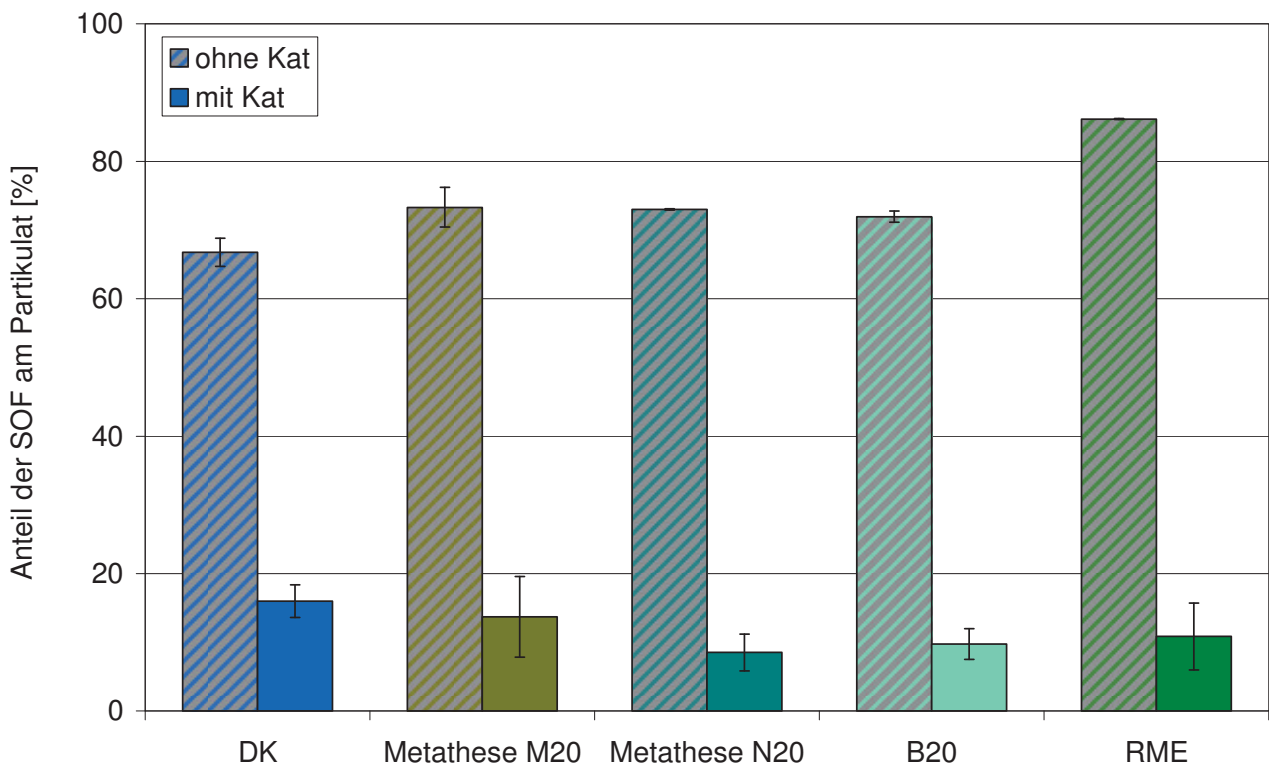


Abb. 7-60: Anteil der organisch löslichen Fraktion an der Masse des Partikulats von DK, RME und B20 mit Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test (Mutagenitätsprobenahme)

In der Abbildung ist klar zu erkennen, dass die organisch löslichen Anteile im Rohabgas von ca. 65% für DK bis hin zu ca. 85% für RME sehr hoch sind. Sie liegen damit auch deutlich oberhalb der aus der Literatur bekannten Werte (van Basshuysen und Schäfer, 2006, Jacob et al., 2003) Auch Ruschel (2010) berichtet von geringeren Anteilen der SOF an der Partikelmasse mit 50% für DK und 75% für RME. Dabei ist jedoch das für die Bestimmung von PAK und Mutagenität verwendete Probenahmesystem zu beachten (beschrieben in Kapitel 6.3.4). Dies führt zu Temperaturen des Abgasstroms am Filter, die mit ca. 15 °C deutlich unterhalb der für die Partikelmassebestimmung geforderten 51,7 °C liegen. Somit können auch sehr leicht flüchtige Substanzen (z.B. kurzkettige Koh-



lenwasserstoffe) mit einem Siedebereich nahe und unterhalb der 50 °C auf den Filtern abgeschieden werden. Im Vergleich zu den Anteilen im Rohabgas ist die organisch lösliche Fraktion im Partikulat des nachbehandelten Abgases mit weniger als 20% deutlich geringer. Die entsprechenden Bestandteile des Abgases werden um ungefähr 90% verringert. Die Umsetzung liegt hier also in der Größenordnung der Kohlenwasserstoffumsätze, die partikelgebunden ebenfalls zur organisch löslichen Fraktion gehören. Im Vergleich der einzelnen Kraftstoffe findet sich die aus der Literatur bekannte Erhöhung der organisch löslichen Bestandteile bei RME-Beimischung (Ruschel, 2010). Somit war auch der leichte Anstieg für die Kraftstoffblends zu erwarten. Im nachbehandelten Abgas lässt sich die Zusammensetzung bei unterschiedlichen Kraftstoffen nicht mehr eindeutig unterscheiden. Zwar zeigen Metathese N20, B20 und RME gegenüber DK etwas geringere SOF-Anteile, die allerdings im Bereich der Standardabweichung liegen. Die Siedelage der Kraftstoffe lässt sich also nicht als entscheidender Einflussparameter bezüglich der Zusammensetzung des Partikulats identifizieren. Aufgrund der nahezu gleichen Mutagenitäten war auch keine Verschiebung in der Zusammensetzung des Partikulats bezüglich der organisch löslichen und unlöslichen Bestandteile zu erwarten. Somit wirken sich andere Kraftstoffeigenschaften wie beispielsweise der Estergehalt, der zwischen RME und Metathesekraftstoff kaum verändert ist, auf die Partikelzusammensetzung aus.

7.7.3 **Ergebniszusammenfassung der Emissionsmessung von Metathesekraftstoffblends**

Im Rahmen der Emissionsbewertung sind neben den limitierten Abgaskomponenten NO_x, PM, HC und CO auch die nicht limitierten Komponenten Ammoniak, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Carbonyle, Mutagenität und die Teilchengrößenverteilung untersucht worden. Als Vergleichskraftstoffe fanden DK und RME Verwendung. Die beiden untersuchten Metathesekraftstoffe standen aufgrund ihres Blendverhältnisses im direkten Vergleich zu einem B20-Blend aus den beiden Vergleichskraftstoffen.

Im Betrieb mit Metathesekraftstoffblends zeigen sich nur sehr geringe Abweichungen zu dem B20-Blend. Die Stickoxidemissionen sind für RME deutlich höher als für DK und auch die Mischkraftstoffe mit RME- bzw. Metatheseanteil zeigen einen leichten Anstieg. Somit ergeben sich auch für die Metathesekraftstoffblends die anhand der Literatur für RME-Beimischung zu erwartenden Tendenzen (Lapuerta et al., 2008; Giakoumis, 2012; Hoekman und Robbins, 2012). Entsprechend der genannten Quellen verhält es sich für die Partikelmasse, wo der Einsatz von RME zu einem Rückgang um 25% führte. Dieser Trend lässt sich jedoch für die Blends nur im Rohabgas deutlich erkennen. Im nachbehandelten Abgas liegen die PM-Werte in der Größenordnung von DK bei 0,01 g/kWh. Bei Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid zeigt sich für RME ebenfalls ein signifikanter Rückgang der Emissionen. Für die Mischungen ist die Abnahme nur bei den HC-Emissionen



eindeutig zu finden. Bei den Kohlenmonoxidemissionen ist jedoch im Kontext der übrigen Messungen auch von einem leichten Emissionsrückgang bei den Blends auszugehen, da der Messwert für DK mit hoher Wahrscheinlichkeit zu gering ausgefallen ist.

Der Katalysator zeigt für Metathesekraftstoffblends ein zu den Messungen mit RME- und HVO-Blends analoges Verhalten bezüglich der Umsetzung von Stickoxiden, Partikelmasse und Kohlenwasserstoffen. Auch beim Kohlenmonoxid ergeben sich abgesehen vom DK nur minimale Unterschiede durch den Einsatz des Katalysators. Daher ist für den Messwert des DK mit Katalysator von einer Minderbestimmung auszugehen.

Auch für die untersuchten nicht limitierten Abgaskomponenten finden sich nur geringe Unterschiede zwischen den Metathesekraftstoff-Blends und B20. So liegen die Carbonyle in der gleichen Größenordnung und es lassen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den verwendeten Kraftstoffen ermitteln. Bezüglich der Mutagenität wird deutlich, dass der Einsatz eines SCR-Katalysators zu so geringen Emissionen von mutagenen Stoffen führt, dass lediglich mit DK noch leichte mutagene Tendenzen in den Emissionen zu messen sind. Anhand dieser Daten lässt sich erkennen, dass eine Modifikation der Siedelage als eine der Eigenschaften, die die motorische Verbrennung von Kraftstoffen beeinflussen, nicht ausreicht, um das Emissionsverhalten von RME an das von DK anzugleichen und daher weitere Größen wie beispielsweise die Cetanzahl oder die Viskosität offensichtlich bezüglich des Einflusses überwiegen. Außerdem ist zu bemerken, dass der Unterschied in der Siedelage zwischen den verwendeten 20%-Blends und dem DK nur sehr gering ist (Abb. 7-3).

7.8 Emissionen von ternären Gemischen aus DK, HVO und RME

Aufgrund von vorhandenen Untersuchungen von RME- und HVO-Blends ergab sich unter der Annahme, dass sich das lineare Verhalten für Zwei-Komponenten-Blends bezüglich der Stickoxidemissionen auch auf ternäre Gemische übertragen lässt, die Hypothese, dass sich mit der Kombination von fossilem Dieselmotorkraftstoff, Rapsölmethylester und hydriertem Pflanzenöl ein Kraftstoff erzeugen lässt, der sowohl einen hohen Biokraftstoffanteil enthält und im Rahmen der aktuellen Kraftstoffnorm liegt als auch zu niedrigen limitierten Emissionen führt. Die Hypothese nutzt das Verhalten der ermittelten sinkenden Stickoxidemissionen (siehe Kapitel 7.5.1) bei Beimischung von HVO. Würde HVO in einem ternären Gemisch ein analoges Verhalten bewirken, könnten damit die steigenden Stickoxidemissionen des RME kompensiert werden. Damit ließe sich der Vorteil der RME-Beimischung bezüglich des Rückgangs der PM-, CO- und HC-Emissionen, der deutlich ausgeprägter ist als beim HVO, optimal nutzen. Weiterhin ermöglicht die Kombination der beiden Beimischkomponenten einen maximalen Biokraftstoffanteil nach der gültigen Kraftstoffnorm (DIN EN 590), da RME nach Norm auf 7% begrenzt ist und der maximale HVO-Anteil aufgrund der ge-



ringeren Dichte durch die minimale Dichtevorgabe der Norm beschränkt wird. Damit lässt sich die normgerechte HVO-Beimischung durch den RME-Anteil, der zu einer erhöhten Dichte führt, noch vergrößern.

Somit erfolgte die Auswahl der zu untersuchenden ternären Gemische anhand der Dichte der Mischungen und der Stickoxidemissionen der Zwei-Komponenten-Blends. Dabei wurde der Kraftstoff HVO 26 B7 gewählt, da das gleiche Mischungsverhältnis in einem weiteren Projekt an Pkw-Motoren eingesetzt wird und sich somit vergleichbare Ergebnisse ergeben (Krahl et al., 2012). Die Werte für die Dichte, die Viskosität und die theoretischen aus den Stickoxidemissionen der binären Gemische berechneten NO_x-Emissionen sind in Tabelle 7-6 aufgeführt. Grundlage für die theoretischen Stickoxidemissionen bilden die Ergebnisse der Untersuchungen der binären Gemische (siehe Abb. 7-15, Abb. 7-29), die ein lineares Verhalten der Stickoxide bezüglich der beigemischten biogenen Kraftstoffanteile gezeigt haben.

Kraftstoff	Dichte [g/cm ³]	Viskosität [mm/s ²]	Berechnete NO _x -Emissionen [g/kWh]
DK	0,833	2,886	1,95
HVO13 B7	0,830	2,912	1,98
HVO20 B10	0,828	2,991	1,98
HVO26 B7	0,823	2,979	1,89
HVO40 B20	0,821	3,125	2,01
HVO	0,780	2,871	1,25
B30	0,848	3,315	2,46
RME	0,884	4,539	3,64

Tabelle 7-6: Theoretische Stickoxidemissionen der ternären Gemische, berechnet aus dem Emissionsverhalten der binären Gemische

Anhand der Geradensteigungen bei der linearen Regression dieser Messergebnisse lassen sich unter der Annahme eines analogen Einflusses auf ein ternäres Gemisch die Werte für die Drei-Komponenten-Gemische berechnen. Bei der hier zugrunde gelegten Abhängigkeit handelt es sich um eine Hypothese, die durch Messdaten gestützt oder widerlegt werden sollte. Die grün markierten Bereiche der Tabelle entsprechen dabei den Vorgaben von DIN EN 590:2010. Für die hier untersuchten Blends wurden die Kraftstoffkomponenten der Messungen der binären Gemische verwendet. Zum Vergleich wurde auch ein B30-Blend aus Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester untersucht, der eine Erhöhung der biogenen Anteile in gleicher Größenordnung wie die ternären Gemische auf Basis der bisherigen Beimischung darstellt. Nach der Bestimmung von Dichte und Viskosität und der Festlegung der Mischkraftstoffe wurden DK und RME aufgrund der benötigten Kraft-

stoffmasse für die Prüfstandsmessungen neu beschafft. Analysen zu den betreffenden Kraftstoffen finden sich in Kapitel 11 im Anhang.

Neben Dichte und Viskosität wurde auch das Siedeverhalten der Gemische aus den drei Kraftstoffkomponenten mittels simulierter Destillation untersucht. Die Siedelinien der Misch- und Reinkraftstoffe finden sich in Abb. 7-61. Die Siedelinien zeigen deutlich den Einfluss der Reinkraftstoffe auf den Verlauf. Mit steigender Biodieselbeimischung beispielsweise von 20% bei HVO40 B20 wird die Siedelage des RME ca. 20% eher erreicht als bei reinem DK. Auch der HVO-Einfluss mit einem leicht erhöhten Siedeverlauf bei Massenanteilen bis 60% zeigt sich bei erhöhter Beimischung. Oberhalb von 60% überwiegt dann jedoch der Einfluss des RME, so dass alle vier Mischkraftstoffe über den gesamten Bereich bei etwas höheren Temperaturen sieden als DK, wobei die Unterschiede im Siedeverhalten insbesondere von HVO20 B10 und HVO26 B7 nur minimal sind.

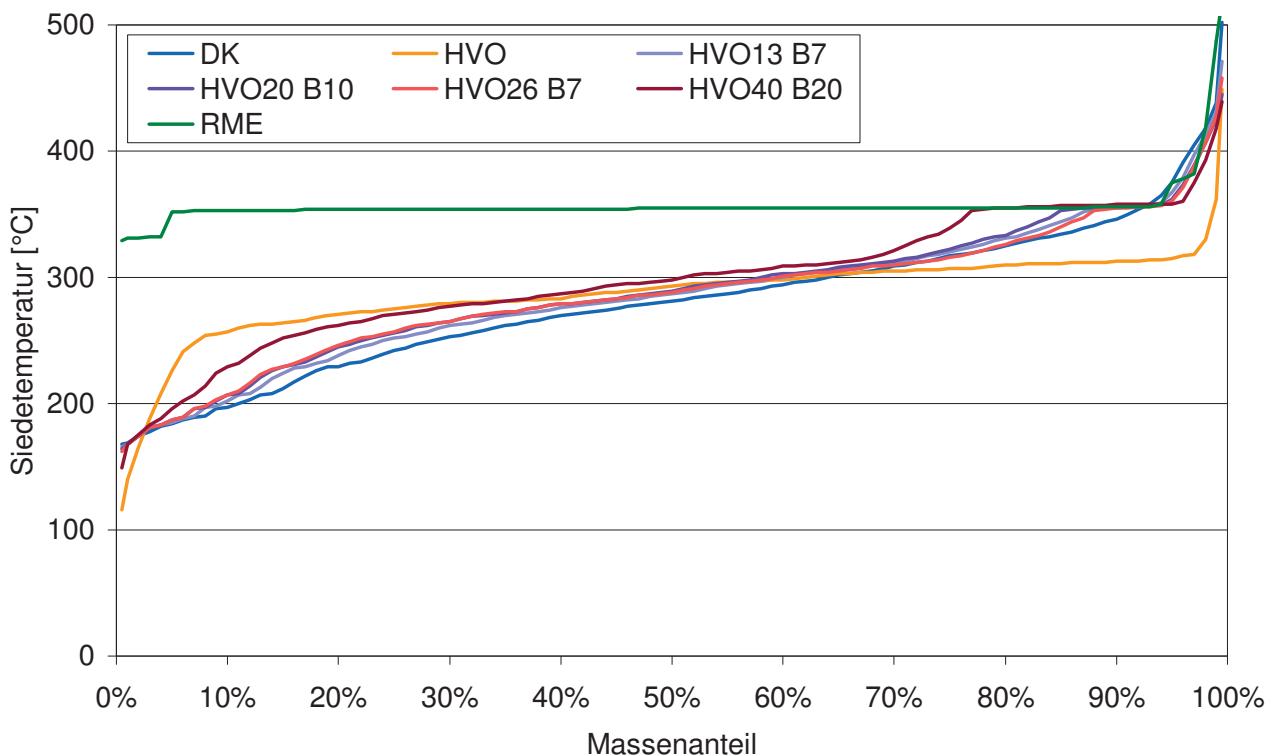


Abb. 7-61: Siedeverläufe der ternären Gemische und der Reinkraftstoffe

Auch für die ternären Gemische erfolgten Messungen im Rohabgas und im nachbehandelten Abgas. Abweichend zu den anderen Messreihen wurde hier jedoch kein Bypass mit Schalldämpfer für die Analyse des Rohabgases verwendet. Die Messung der Rohemissionen erfolgte an einer vor dem SCR-Katalysator neu installierten Entnahmestelle. Um Vorreaktionen zwischen AdBlue und Abgas zu vermeiden, wurde die Düse für diese Tests ausgebaut. Da die Dosierung aber weiterhin aktiv

blieb, erfolgte der Motorbetrieb sowohl für die Messläufe des Rohabgases als auch für die des nachbehandelten Abgases mit der gleichen Motorparametrierung. Aufgrund der Lage der Entnahmestelle vor dem Katalysator war allerdings nur eine Bestimmung der limitierten gasförmigen Emissionen aus dem Rohabgas möglich. Die Partikelmasse und auch die nicht limitierten Komponenten des Abgases wurden daher nur mit Einsatz des SCR-Katalysators ermittelt. Die Ergebnisse der limitierten gasförmigen Komponenten des Rohabgases wurden nur aus vier statt aus sechs Messungen gemittelt, da die Abweichungen bei diesen Komponenten des Abgases im Gegensatz zur Partikelmasse nur gering sind.

Für die ternären Gemische ergibt sich im ETC-Test ebenfalls annähernd die gleiche Leistung. Es ist jedoch wie auch bei den vorherigen Messungen für höhere Beimischmengen bis hin zum reinen HVO ein leichter Leistungsrückgang von ca. 2% zu verzeichnen, der aus dem geringeren volumetrischen Energiegehalt der Kraftstoffe resultiert und aufgrund der Zahlenwerte zu erwarten war.

Betrachtet man die verbrauchte Kraftstoffmasse, so ergibt sich bei hohen RME-Anteilen ein Mehrverbrauch, der aus dem geringeren Heizwert resultiert.

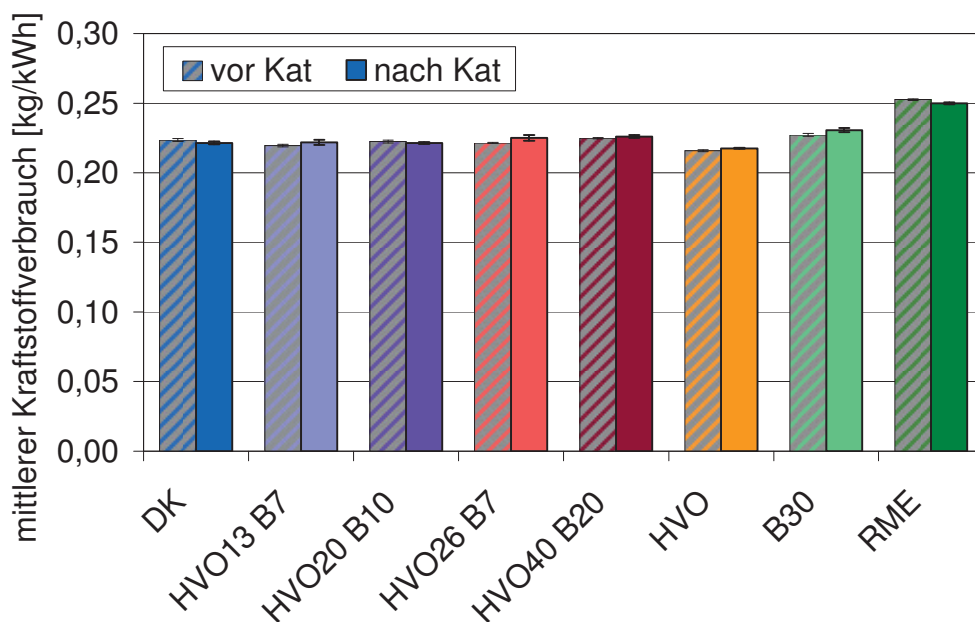


Abb. 7-62: Mittlerer Kraftstoffverbrauch von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test

Bei einer Heizwertkorrektur wird deutlich, dass zwischen den Kraftstoffen bezüglich der Verbräuche im Rahmen der Standardabweichung genau wie bei den binären Gemischen (siehe Abb. 7-14 und Abb. 7-27) keine Unterschiede bestehen. Die verbrauchte mittlere Kraftstoffmasse ist in Abb. 7-62 dargestellt. Entgegen den bisherigen Messungen ergibt sich keine eindeutige Abweichung zwischen den Messungen mit und ohne Katalysator. Dieses Ergebnis resultiert aus dem Umstand des

gleichen Betriebskennfelds für die Läufe zur Messung vor bzw. nach Katalysator, das sich aufgrund der eingeschalteten aber ausgebauten Harnstoffdosierung für die Messung des Rohabgases ergibt. Eine Messung im selben Prüflauf war leider aufgrund der nicht vorhandenen Messtechnik nicht möglich.

7.8.1 Limitierte Emissionen

Die ternären Gemische wurden so ausgewählt, dass anhand der Emissionen der binären Gemische theoretisch ähnliche Stickoxidemissionen wie beim Motorbetrieb mit DK entstehen sollten. In Abb. 7-63 wird deutlich, dass die NO_x -Werte für einige Gemische wie HVO20 B10 und HVO26 B7 unterhalb des Dieselkraftstoffs mit 6,63 g/kWh liegen.

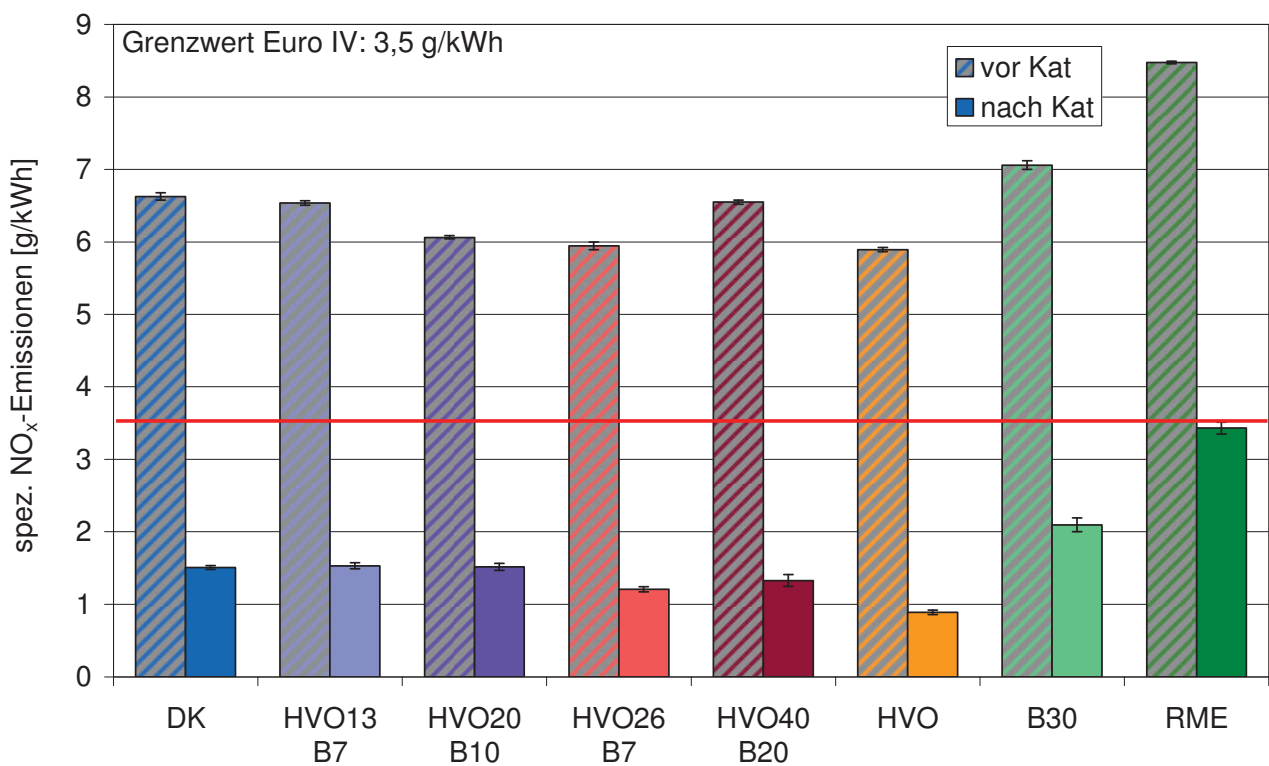


Abb. 7-63: Spez. NO_x -Emissionen von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test

HVO13 B7 und HVO40 B20 hingegen liegen genau in der Größenordnung der DK-Emissionen. Für die erhöhte Biodieselskonzentration in B30 und den reinen RME zeigt sich der erwartete Anstieg der NO_x . Die Vorteile von HVO26 B7 lassen sich durch den verhältnismäßig großen HVO-Anteil, bezogen auf RME, von fast 4:1 erklären. Hier zeigt sich deutlich der stickoxidmindernde Einfluss des HVO am verwendeten Nutzfahrzeugmotor, wodurch die Steigerung durch 7% RME kompensiert werden kann. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Kraftstoffen sind allerdings, wie aufgrund der sehr ähnlichen Zusammensetzung nicht anders zu erwarten, nur sehr gering, so dass hier zwar Trends angegeben werden können. Eindeutige Aussagen können jedoch nur im Kontext aller

Messungen getroffen werden. Nach dem SCR-Katalysator finden sich deutlich geringere Stickoxidkonzentrationen. Auch hier zeigt HVO26 B7 gegenüber den anderen ternären Gemischen wieder leichte Emissionsvorteile. Erwartungsgemäß erzeugt der Motorbetrieb mit RME die mit 3,43 g/kWh höchsten und HVO die mit 0,89 g/kWh niedrigsten Stickoxidemissionen. Die übrigen drei ternären Gemische führen entsprechend ihrer Zusammensetzung zu Emissionen, die sehr nahe am Dieseldieselkraftstoff liegen.

Bei der Betrachtung der Partikelmassemissionen (Abb. 7-64), die aus oben genannten Gründen nur am nachbehandelten Abgas erfolgte, zeigen alle ternären Gemische sowie B30 und RME die erwarteten Emissionsvorteile. Wiederum zeigt die Beimischung von RME einen größeren Einfluss auf die Partikelabnahme als die Zugabe von HVO. Zwischen den unterschiedlichen Gemischen lassen sich im Rahmen der Standardabweichungen keine Unterschiede feststellen, wobei HVO40 B20 mit dem höchsten Biokraftstoffanteil von 60% den mit 0,011 g/kWh niedrigsten Partikelmassewert erzeugt und damit zu einer ähnlichen Partikelreduktion führt wie B30.

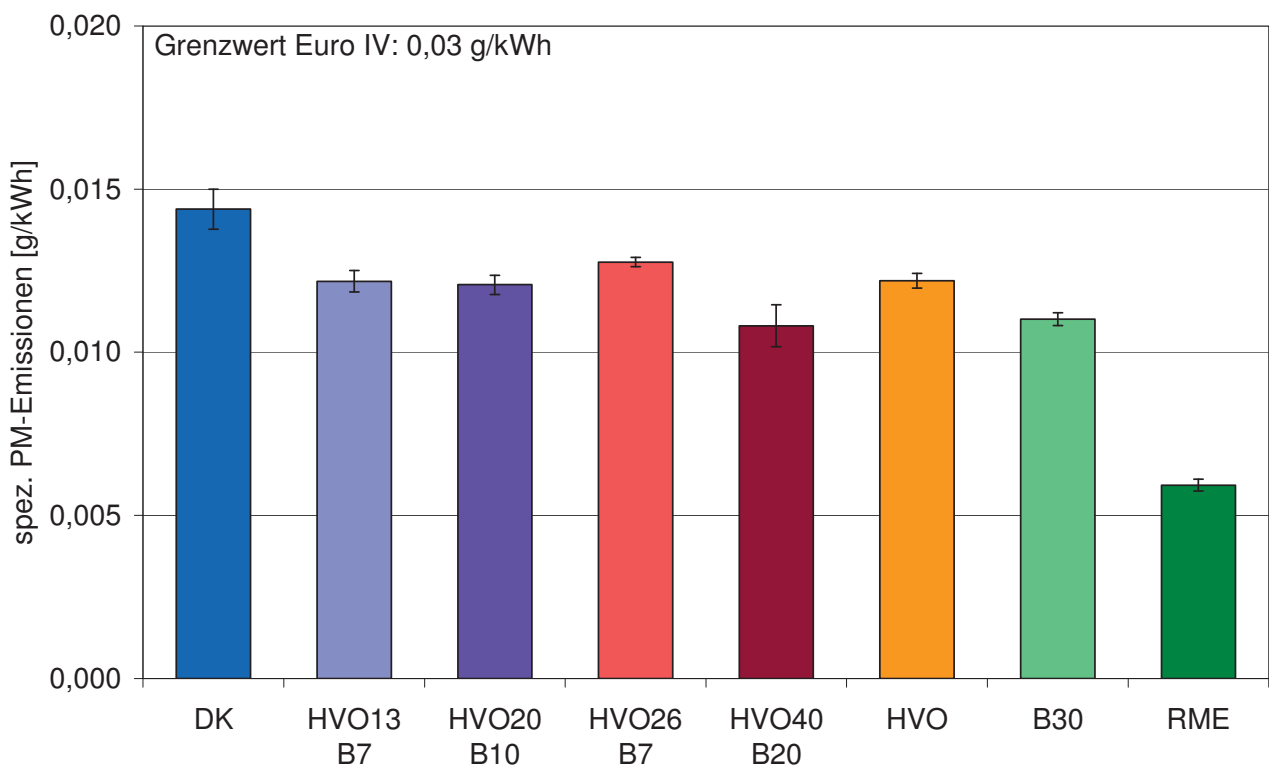


Abb. 7-64: Spez. PM-Emissionen von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test

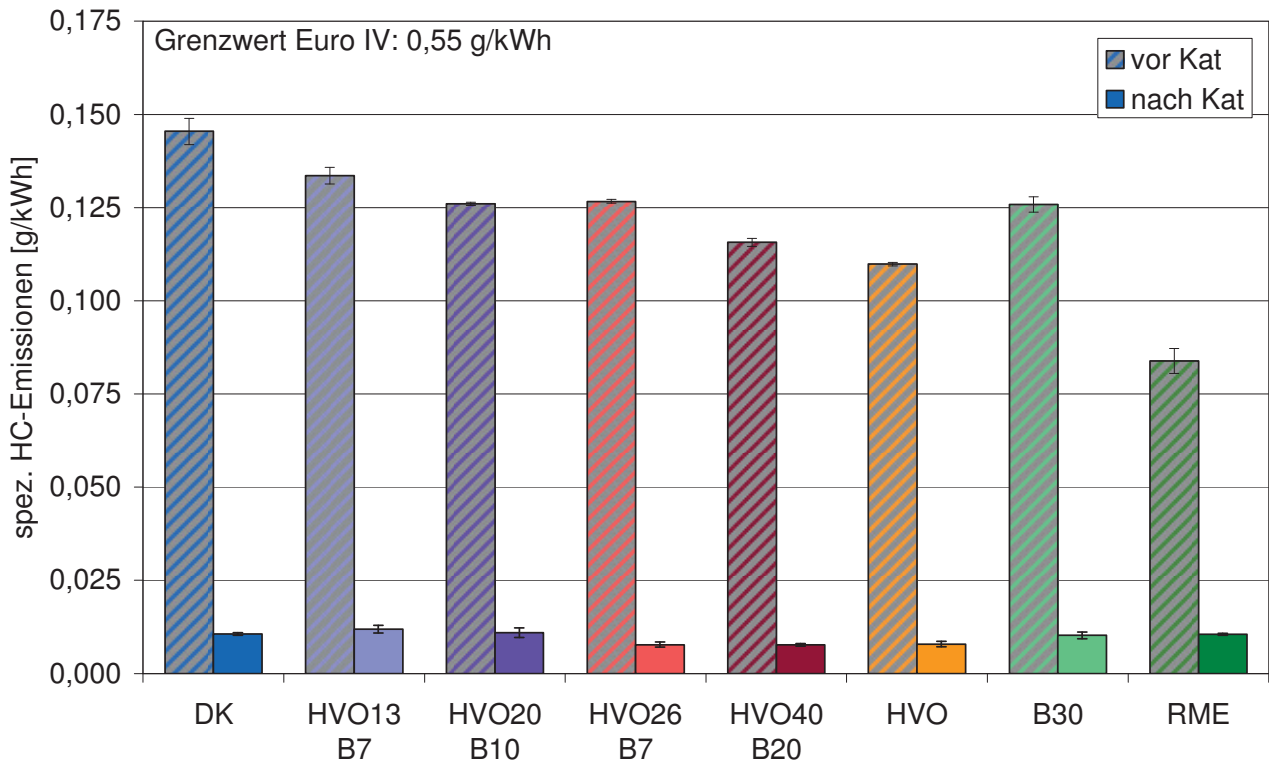


Abb. 7-65: Spez. HC-Emissionen von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test

Die Kohlenwasserstoffemissionen in Abb. 7-65 machen den Einfluss des Katalysators sehr deutlich. Die HC-Emissionen im Rohabgas gehen mit der Biokraftstoffbeimischung, wie anhand der Ergebnisse aus Kapitel 7.4 und 7.5 erwartet, deutlich zurück. Der Emissionsrückgang für B30 entspricht dabei einem linearen Verhalten zwischen DK und RME. Bei den Drei-Komponenten-Gemischen scheint sich dieser positive Einfluss durch die Kombination aller drei Kraftstoffe zu verstärken, da sich aus den Emissionen der drei Reinkraftstoffe Ergebnisse oberhalb von B30 einstellen müssten. Bezüglich des Katalysatorverhaltens ergeben sich auch hier sehr hohe Umsatzraten um 90%. Die Unterschiede zwischen dem Maximalwert und dem Minimalwert im nachbehandelten Abgas liegen bei 25%. Da aber auch die Standardabweichung schon bei bis zu 15% liegt und die Ergebnisse sich an der unteren Messbereichsgrenze bewegen, können hier keine klaren Trends in Abhängigkeit der Kraftstoffgemische ermittelt werden.

Bei der Bestimmung von Kohlenmonoxid führen die biogenen Kraftstoffkomponenten zu einem Emissionsrückgang gegenüber DK (Abb. 7-66). Besonders deutlich wird diese Abnahme bei HVO40 B20, wo der gesteigerte Biodieselanteil offenbar den Einfluss dominiert. Zwischen den Emissionen vor und nach dem Katalysator ergeben sich nur minimale Abweichungen, die jedoch im Rahmen der Standardabweichungen kaum als Emissionsunterschiede gewertet werden können.

Für reines HVO konnte aufgrund eines Geräteausfalls kein Messwert aus dem Rohabgas aufgenommen werden. Da die Ergebnisse jedoch für alle Kraftstoffe vor Katalysator und nach Katalysator

tor in derselben Größenordnung lagen, ist auch für HVO ein derartiges Verhalten zu erwarten. Somit sind hier keine Nachmessungen durchgeführt worden.

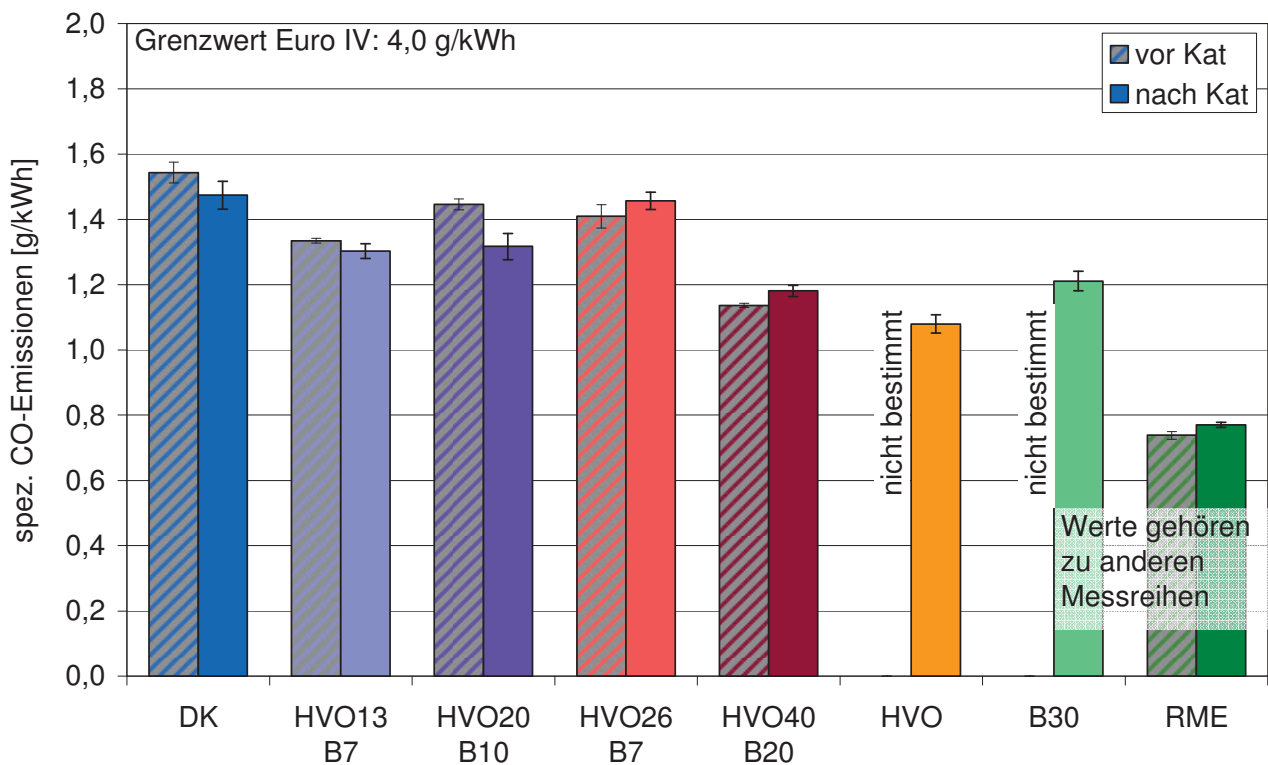


Abb. 7-66: Spez. CO-Emissionen von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test

Auch für B30 und RME konnten aus demselben Grund keine Messwerte aufgenommen werden, so dass hier zum Vergleich die Ergebnisse aus der Messreihe der RME-Blends für RME (Abb. 7-19) und der Reihe mit erhöhter AdBlue-Dosierung für B30 (Abb. 7-74) aufgeführt sind. Bei den Messungen für RME wurde eine andere RME-Charge eingesetzt. Doch aufgrund der Vergleichbarkeit sämtlicher RME-Untersuchungen bezüglich der CO-Emissionen ergibt sich nur ein minimaler Einfluss. Für die B30-Messung wurden die gleichen Kraftstoffe wie in der hier dargestellten Messreihe verwendet, so dass lediglich im Messzeitpunkt ein Unterschied besteht, der sich kaum auf die CO-Emissionen auswirkt, was eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet. Minimale Abweichungen sind jedoch beim Vergleich der Emissionen dieser Kraftstoffe zu beachten.

7.8.2 Nicht limitierte Emissionen

Bei den NH₃-Messungen dieser Messreihe zeigen sich in Abb. 7-67 erstmals Abweichungen bei einem der verwendeten Kraftstoffe. Hier kommt es bei der Messung von HVO zu ersten Anzeichen einer erhöhten mittleren Ammoniakemission, auch wenn diese mit nur 0,3 ppm sehr gering ausfällt. Dieser leichte Ammoniakslupf könnte durch die sehr geringen Stickoxidemissionen des HVO

entstehen, die in dieser Messreihe unterhalb von 1 g/kWh liegen (Abb. 7-63) und damit etwas geringer sind als bei den vorangegangenen Messungen mit hydriertem Pflanzenöl (Abb. 7-28).

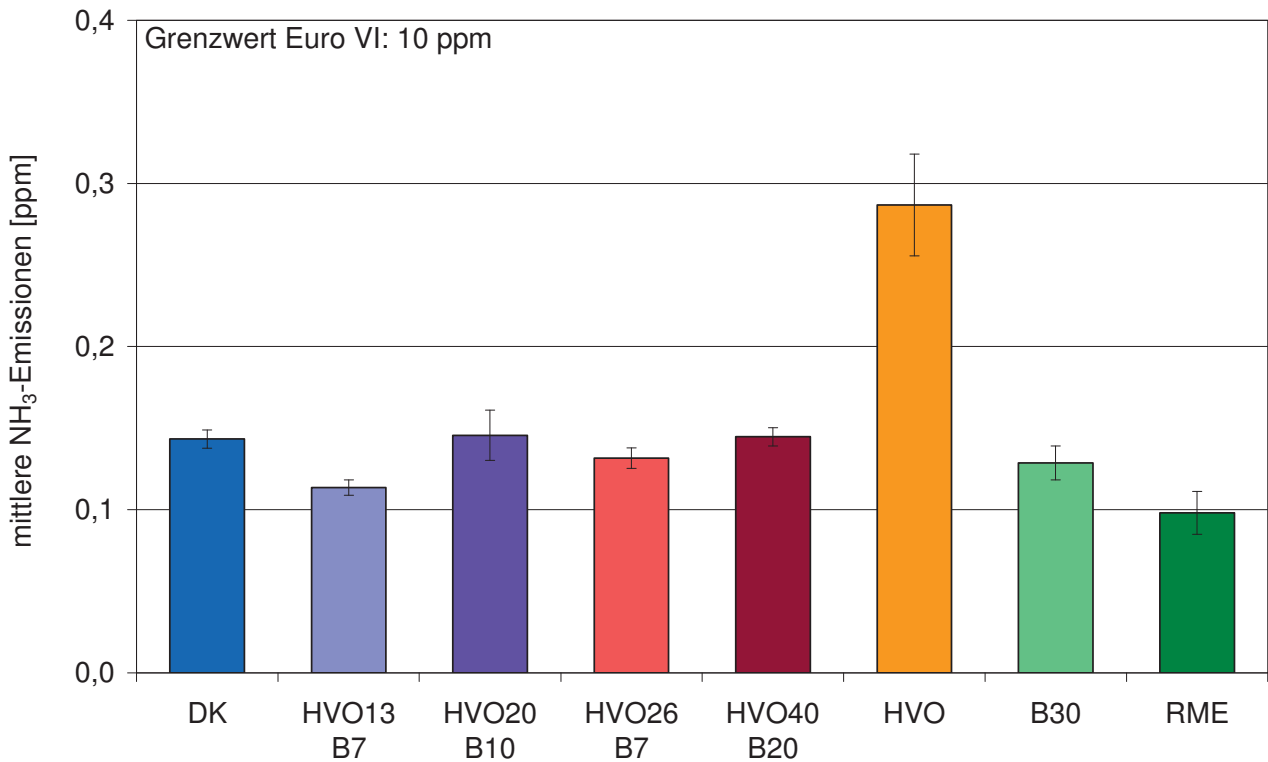


Abb. 7-67: Spezifische mittlere NH₃-Emissionen von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test

Somit könnte ein Kraftstoffwechsel, der zu reduzierten Stickoxidemissionen führt, eine Überdosierung von Ammoniak zur Folge haben kann. An den geringen Stickoxidemissionen (Abb. 7-63) und den minimal erhöhten Ammoniakemissionen (Abb. 7-67) ist zu erkennen, dass die Emission von HVO als Kraftstoff genau im Übergangsbereich zwischen der vollständigen Verwendung des Reduktionsmittels und einem beginnenden Ammoniakslupf liegen. Doch auch der hier auftretende Anstieg ist immer noch so gering, dass der mittlere Emissionswert unterhalb von 5% des Euro VI-Grenzwerts liegt. Auch die maximalen Emissionen im zeitlichen Verlauf der Tests lagen mit knapp 3 ppm deutlich unter dem Limit. Für die übrigen verwendeten Kraftstoffe lassen sich keine Unterschiede erkennen, da hier nahezu die gesamte dosierte Ammoniakmasse am Katalysator zur Stickoxidreduktion genutzt wird und im nachbehandelten Abgas nur noch minimale Ammoniakreste an der Nachweisgrenze des Messgeräts ermittelt werden können.

Auch die Teilchengrößenverteilung zeigt nur für einen der getesteten Kraftstoffe klare Unterschiede von den übrigen. Hier liefert RME etwas verringerte Emissionen gegenüber den übrigen Kraftstoffen (Abb. 7-68).

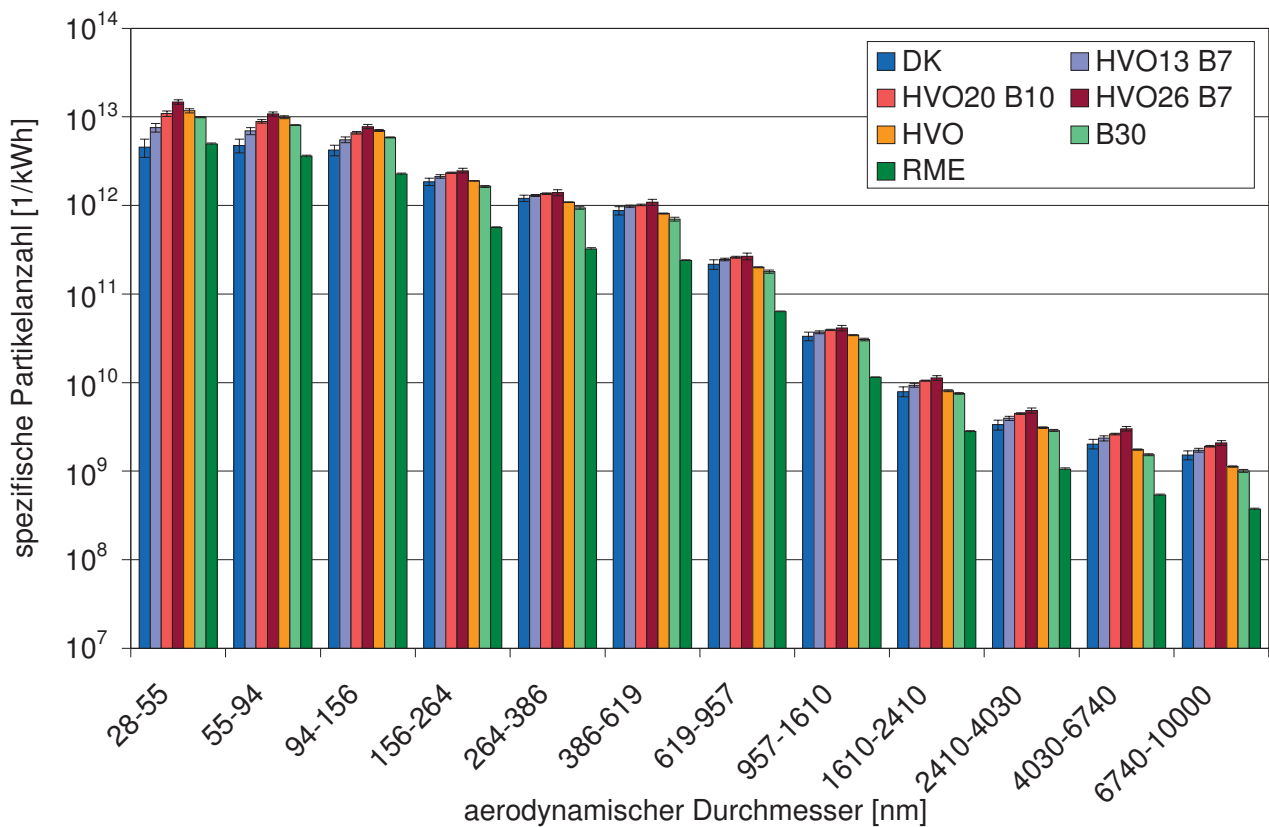


Abb. 7-68: Partikelgrößenverteilung von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test, gemessen mittels ELPI

Für DK zeigt sich tendenziell ein Rückgang der feinen Partikel, der jedoch im Rahmen der Standardabweichung und der Partikelgrößenverteilungen der übrigen Messreihen unwahrscheinlich ist und daher als zufällige Schwankung gewertet werden muss. Im Vergleich zu den drei-Komponenten-Blends und den Partikeln des DK größer 150 μm führt der B30-Blend zu leicht verringerten Anzahlen. Das Verhalten eines Emissionsrückgangs durch B30 findet sich auch bei Munack et al. (2011), wobei B30 da zu einem Rückgang bezogen auf DK über alle Größenklassen führt, was die zu geringen Messwerte für DK bezüglich der kleinen Partikel bestätigt. Im Vergleich zu reinem RME zeigt sich bei beiden Messungen ein analoges Verhalten. Da sich die feinen Partikel nur minimal auf die gesamte Partikelmasse auswirken und die Partikelmasseemissionen zwischen den einzelnen Kraftstoffen, abgesehen vom RME, sehr gering sind, korrelieren die hier dargestellten sehr geringen Unterschiede gut mit den PM-Emissionen (Abb. 7-64).

Für die Analyse der Mutagenität wurden bei den Messungen von Partikulat und Kondensat Proben aus jeweils vier Testzyklen gemeinsam analysiert. Somit ergeben sich entgegen der Messungen mit nur drei Prüfzyklen (Abb. 7-38, Abb. 7-39, Abb. 7-59) Werte, die zumindest zu Teil knapp oberhalb der Nachweisgrenze liegen.

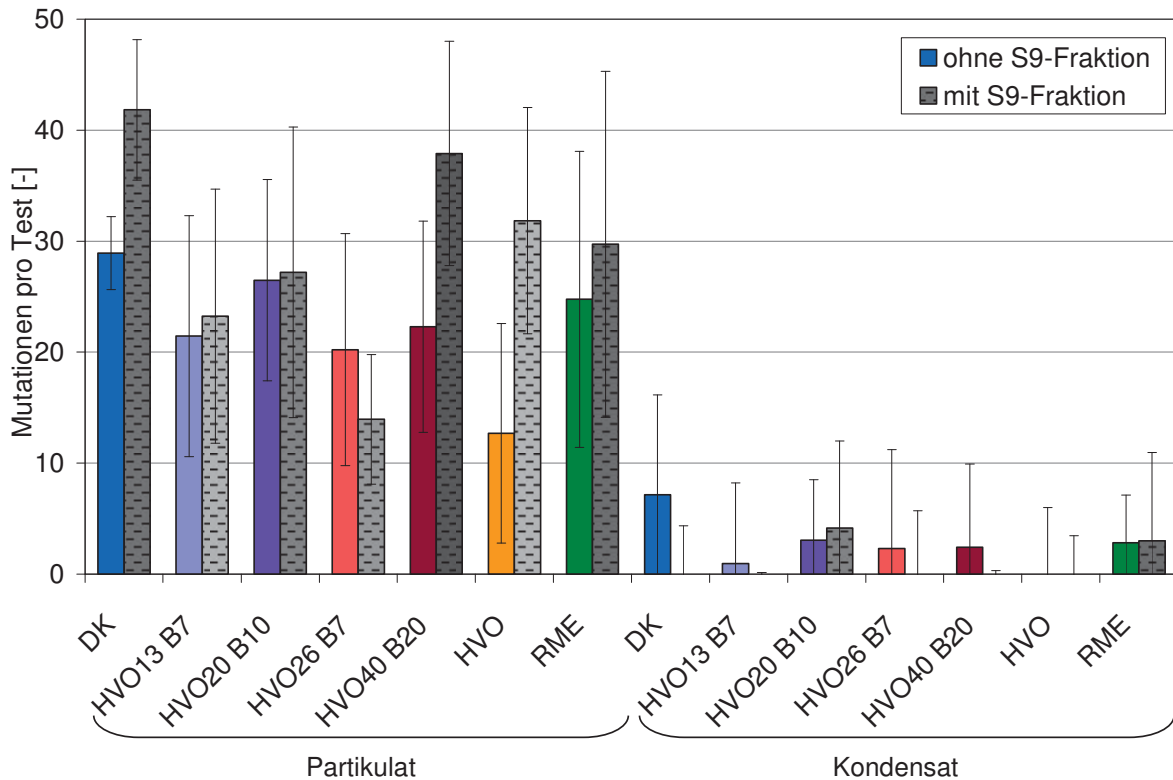


Abb. 7-69: Vergleich der Mutagenität im Partikulat und Kondensat von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm TA98

Damit lässt sich im Vergleich zu den vorangegangenen Untersuchungen dieser Arbeit bestätigen, dass eine Anpassung der Messmethode an die geringen Mutagenitäten durch eine Erhöhung der Prüfzyklenanzahl möglich ist. In Abb. 7-69 wird deutlich, dass DK tendenziell um fünf bis zehn Mutationen höhere Mutagenitätswerte liefert als die übrigen Kraftstoffe. Auch diese Tendenz kann jedoch aufgrund der hohen Standardabweichungen nicht mit Sicherheit bestätigt werden. Klar zu erkennen ist, dass lediglich im Partikulat mutagene Bestandteile nachweisbar sind. Auch zwischen direkter Mutagenität (ohne S9-Fraktion) und indirekter Mutagenität (mit S9-Fraktion) ergeben sich keine klaren Unterschiede. Der genaue Einfluss der S9-Fraktion ist in Kapitel 5.3.3 beschrieben. Auch für den zweiten untersuchten Bakterienstamm TA100 finden sich die gleichen Trends (Abb. 7-70), wobei die Unterschiede zwischen DK und den ternären Gemischen hier etwas deutlicher ausfallen. Die sehr geringen Mutagenitäten lassen sich durch die geringen Anteile der organisch löslichen Fraktion am Partikulat erklären. Wie schon bei den übrigen Messreihen beschrieben, setzt der Katalysator ca. 90% der organisch löslichen Partikelanteile und der gasförmigen Kohlenwasserstoffe um. Dieses Verhalten reduziert auch die mutagenen Bestandteile des Abgases.

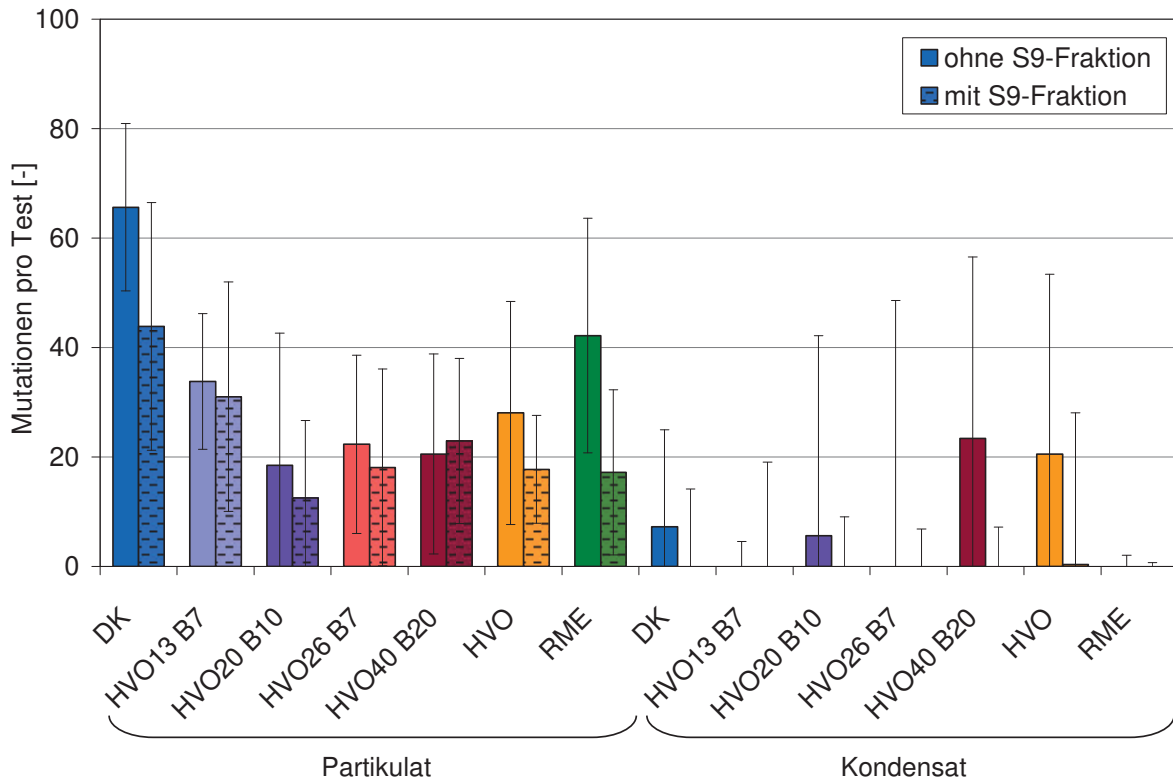


Abb. 7-70: Vergleich der Mutagenität im Partikulat und Kondensat von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm TA100

Die Zusammensetzung des Partikulats der ternären Gemische in Abb. 7-71 verdeutlicht die Verhältnisse zwischen Gesamtmasse des Partikulats und der SOF. Für DK und die ternären Gemische liegt der SOF-Anteil bei ca. 10%. Für alle Kraftstoffe lassen sich keine signifikanten Unterschiede in den Anteilen nachweisen. Tendenziell ergibt sich hier im nachbehandelten Abgas für RME ein leichter Anstieg der organisch löslichen Anteile am Partikulat auf ca. 18%, obwohl der Absolutwert aufgrund der deutlich verringerten Gesamtmasse mit 0,06 mg am geringsten ist. Dieser leichte Anstieg der SOF-Anteile ist aufgrund der in Kapitel 7.7.2 dargestellten SOF-Anteile des Rohabgases bei RME-Betrieb von über 80% nachvollziehbar, da aus diesem Umstand sehr niedrige NSOF (nicht organisch lösliche Fraktion) folgen und somit trotz der erheblichen Abnahme der SOF zu gesteigerten Anteilen im Gegensatz zum Dieselmotorkraftstoff führen.

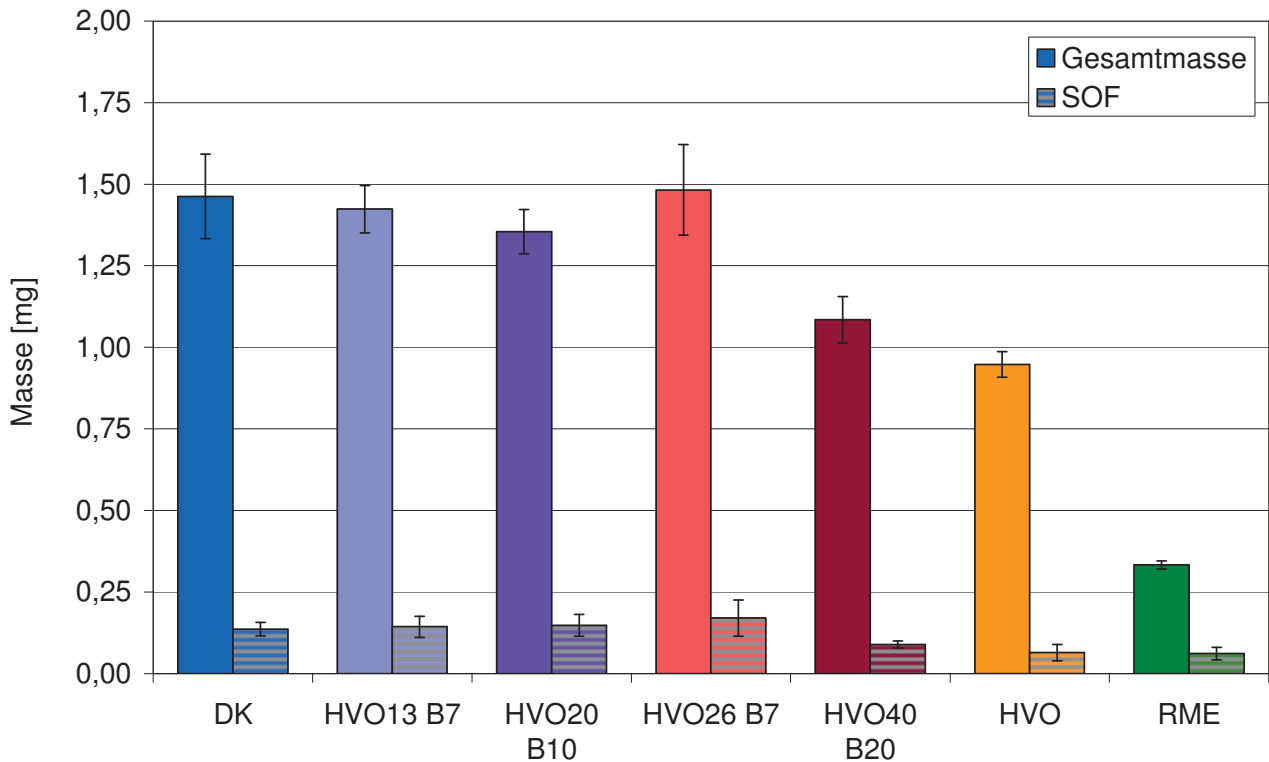


Abb. 7-71: Gesamtmasse und organisch lösliche Fraktion des Partikulats von ternären Gemischen am OM 904 LA im ETC-Test (Mutagenitätsprobenahme)

7.8.3 Ergebniszusammenfassung der Emissionsmessung von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen HVO, RME und DK

Bei der Untersuchung der ternären Gemische wird deutlich, dass eine Kombination von HVO und RME als Beimischkomponenten zu dem erwarteten Verhalten bezüglich der Stickoxidemissionen führt und sich die Annahme des linearen Verhaltens bezüglich der Beimischung der einzelnen Komponenten damit bestätigen lässt. Auch für die anderen limitierten Abgaskomponenten zeigt sich ein Emissionsrückgang bei der Kombination von DK, HVO und RME. Damit ermöglichen die ternären Gemische am verwendeten Nutzfahrzeugmotor eine Reduktion der limitierten Emissionen. Bezüglich der nicht limitierten Emissionen lassen sich nur minimale Unterschiede zwischen den einzelnen Kraftstoffen ermitteln. Die mit 0,3 ppm leicht erhöhten Ammoniakmesswerte für HVO resultieren aus den geringen Rohemissionen der Stickoxide und dem damit veränderten stöchiometrischen Verhältnis. Damit wird deutlich, dass ein Kraftstoffwechsel ohne Anpassung der Applikation zu Emissionen von Ammoniak führen kann, auch wenn die unterstöchiometrische Dosierung in diesem Fall die Einhaltung des Euro VI-Grenzwerts gewährleistet.

Bei der Partikelgrößenverteilung zeigen lediglich RME und B30 den aus anderen Messungen (Munack et al., 2012) bekannten Rückgang der Partikelanzahl und bei der Analyse der Mutagenität zeigt sich die Tendenz eines Rückgangs für die Beimischung der biogenen Komponenten. Außer-

dem lässt sich erkennen, dass die Erhöhung der Anzahl der für die Analyse verwendeten Kondensate und Partikelfilter zu gesteigerten Mutagenitäten und damit einer Absenkung der Nachweisgrenze führt. Die niedrigen Mutagenitäten ergeben sich wie auch bei den binären Gemischen aus dem hohen Umsatz der SOF.

7.9 Emissionen bei erhöhter AdBlue-Dosierung

Die für den Motorbetrieb mit DK ausgelegte AdBlue-Dosierung zeigt für Kraftstoffe mit großen RME-Anteilen deutlich verringerte Umsatzraten (Abb. 7-41). Um den Effekt der erhöhten stöchiometrisch nicht umsetzbaren Stickoxide für gesteigerte RME-Anteile (siehe Tabelle 7-5) zu kompensieren, wurden Messungen mit einer erhöhten AdBlue-Einspritzung durchgeführt. Da sich das Regelverhalten des Steuergeräts nicht beeinflussen ließ, erfolgte die Erhöhung der Dosierung durch eine erhöhte Harnstoffkonzentration in der Lösung. Statt der üblichen 32,5% wurde die Konzentration auf 39% erhöht. Da die dosierte AdBlue-Masse pro Test vom Steuergerät weiterhin für eine 32,5%ige Harnstofflösung dosiert wurde, ergab sich so ein Mehreintrag des Reduktionsmittels, der in Abb. 7-72 dargestellt ist. Somit ergibt sich bei der veränderten Konzentration eine um 15 bis 16 Gramm gesteigerte Harnstoffkonzentration und damit eine Zunahme des zur Verfügung stehenden Reduktionsmittels von ca. 0,5 mol Ammoniak pro Test. Diese Erhöhung ist auf die Kompensation der gesteigerten Rohemissionen eines B50-Blends ausgelegt. Somit sollten sich die Stickoxidemissionen der untersuchten B20- und B30-Blends auf Werte unterhalb der DK-Emissionen ohne erhöhte Dosierung absenken lassen. Bezüglich der in Abb. 7-72 dargestellten AdBlue-Dosierung ergeben sich gegenüber den anderen Messungen deutlich erhöhte Standardabweichungen bezüglich der AdBlue-Dosierung, die vermutlich aus dem nicht vorgesehenen Eingriff in das Dosiersystem resultieren, aber leider nicht vermieden werden konnten.

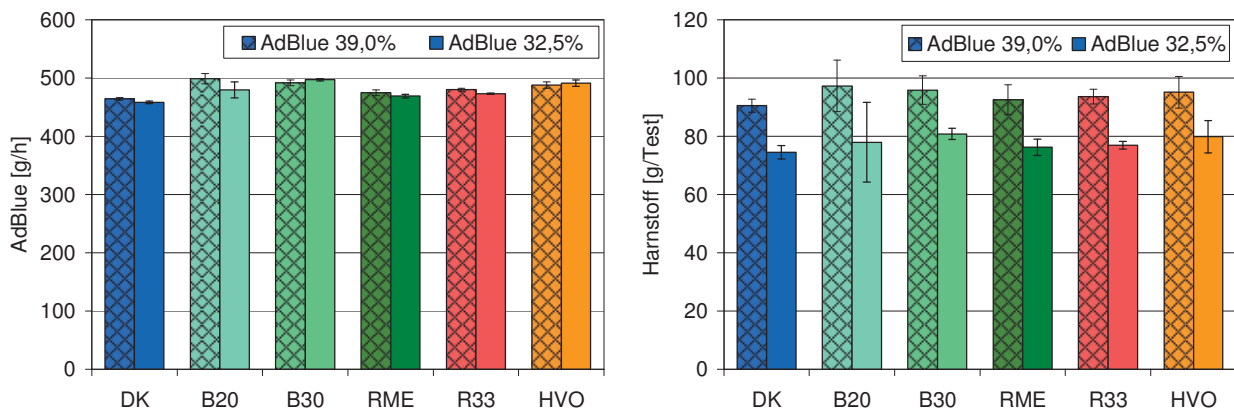


Abb. 7-72: Dosierung des Reduktionsmittels mit veränderter Harnstoffkonzentration am OM 904 LA im ETC-Test: Steuergeräteausgabe des AdBlue-Massenstroms (links) und daraus berechnete Harnstoffmasse für AdBlue mit 39,0% bzw. 32,5% Harnstoff (rechts)

Bezüglich der Leistung des Motors und des Kraftstoffverbrauchs ergaben sich Werte analog zu den vorangegangenen Messungen (Abb. 7-62). Daher sind die Ergebnisse an dieser Stelle nicht erneut grafisch dargestellt.

7.9.1 Limitierte Emissionen

Wie zu erwarten, führt die erhöhte Ammoniakmenge am Katalysator zu einem deutlichen Rückgang der Stickoxidemissionen (Abb. 7-73). Dieser liegt für alle verwendeten Kraftstoffe in einer ähnlichen Größenordnung. Somit bleibt der Trend hin zu gesteigerten Stickoxidemissionen für die RME-Beimischung erhalten, was jedoch bei der gleichmäßig für alle Kraftstoffe gesteigerten Ammoniakmenge auch verständlich ist. Es ist aber auch klar zu erkennen, dass eine Anpassung der Dosierung an die Stickoxidemissionen des Kraftstoffs eine Einhaltung der Emissionsgrenzwerte ermöglicht, wie es für RME der Fall ist. Mit der durch die Konzentrationsänderung zusätzlich zur Verfügung gestellten Ammoniakmenge lassen sich die NO_x -Werte von B20 und B30 unter die Dieselemissionen der Ausgangsdosierung reduzieren.

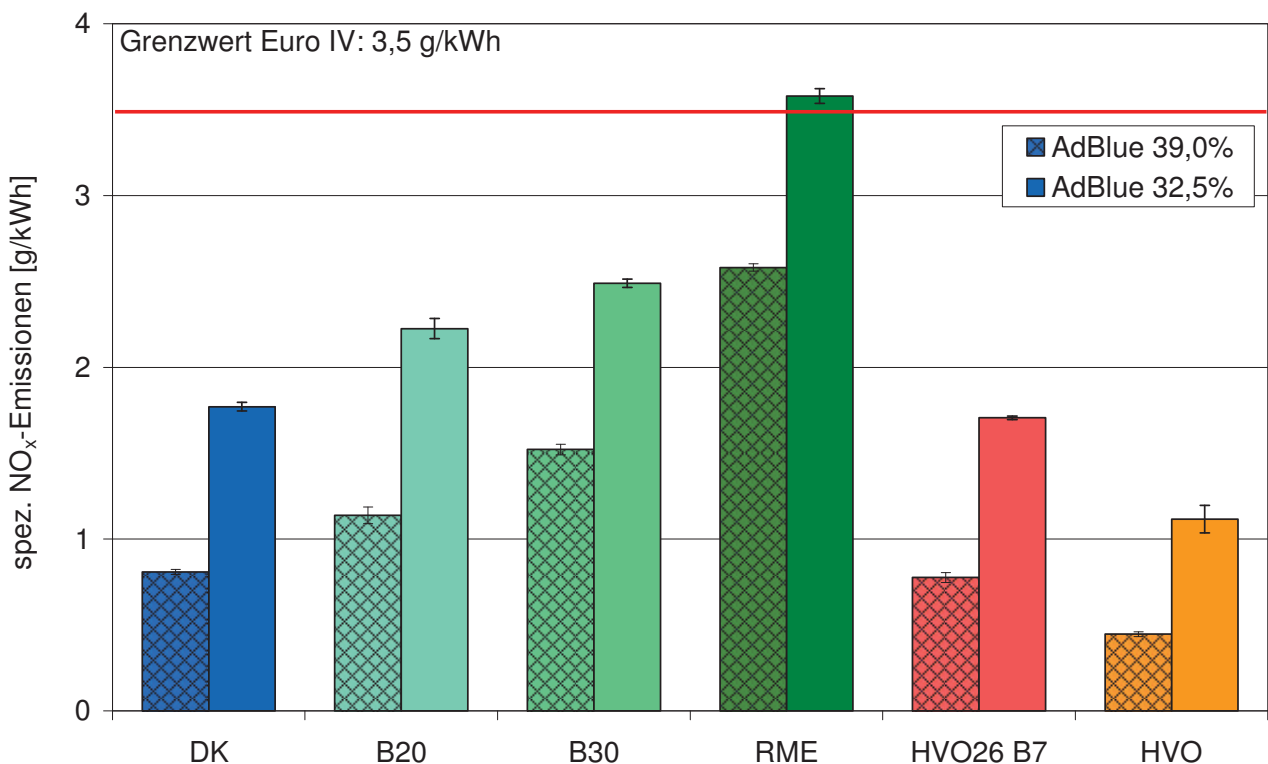


Abb. 7-73: Spezifische NO_x -Emissionen bei Anpassung der AdBlue-Dosierung an erhöhte Stickoxidemissionen von RME-Blends sowie ein ternäres Gemisch und HVO am OM 904 LA im ETC-Test

Die durchgeführten Änderungen lassen sich natürlich nicht direkt auf die Praxis übertragen, da eine Veränderung der dosierten Harnstoffmenge über einen erhöhten Massenstrom zu realisieren ist.

Eine Veränderung der AdBlue-Zusammensetzung ist aufgrund des niedrigsten Schmelzpunkts bei 32,5% Harnstoff nicht möglich. Somit ergeben sich aus einem notwendigerweise erhöhten Massenstrom Einflüsse auf die Durchmischung von AdBlue und Abgas sowie auf die Umwandlung zum Ammoniak und die Versorgung des Katalysators. Diese Auswirkungen wurden jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet, da hier nur der mögliche Einfluss einer Dosierungsanpassung auf die Stickoxidemissionen von Biokraftstoffblends dargestellt werden sollte.

Bezüglich der übrigen limitierten Emissionen war kein Einfluss der veränderten Harnstoffkonzentration zu erwarten. So ergeben die übrigen in Abb. 7-74 dargestellten limitierten Emissionen kaum merkliche Unterschiede zwischen den Testläufen mit normaler und erhöhter AdBlue-Dosierung. Deutlich lassen sich jedoch die schon bekannten Einflüsse der Biokraftstoffbeimischung erkennen. So führen sowohl die Steigerung der RME- als auch die der HVO-Anteile zu einem deutlichen Rückgang der Partikelmasse- und der Kohlenmonoxidemissionen. Für die sehr niedrigen HC-Emissionen lassen sich auch hier keine klaren Unterschiede ausmachen.

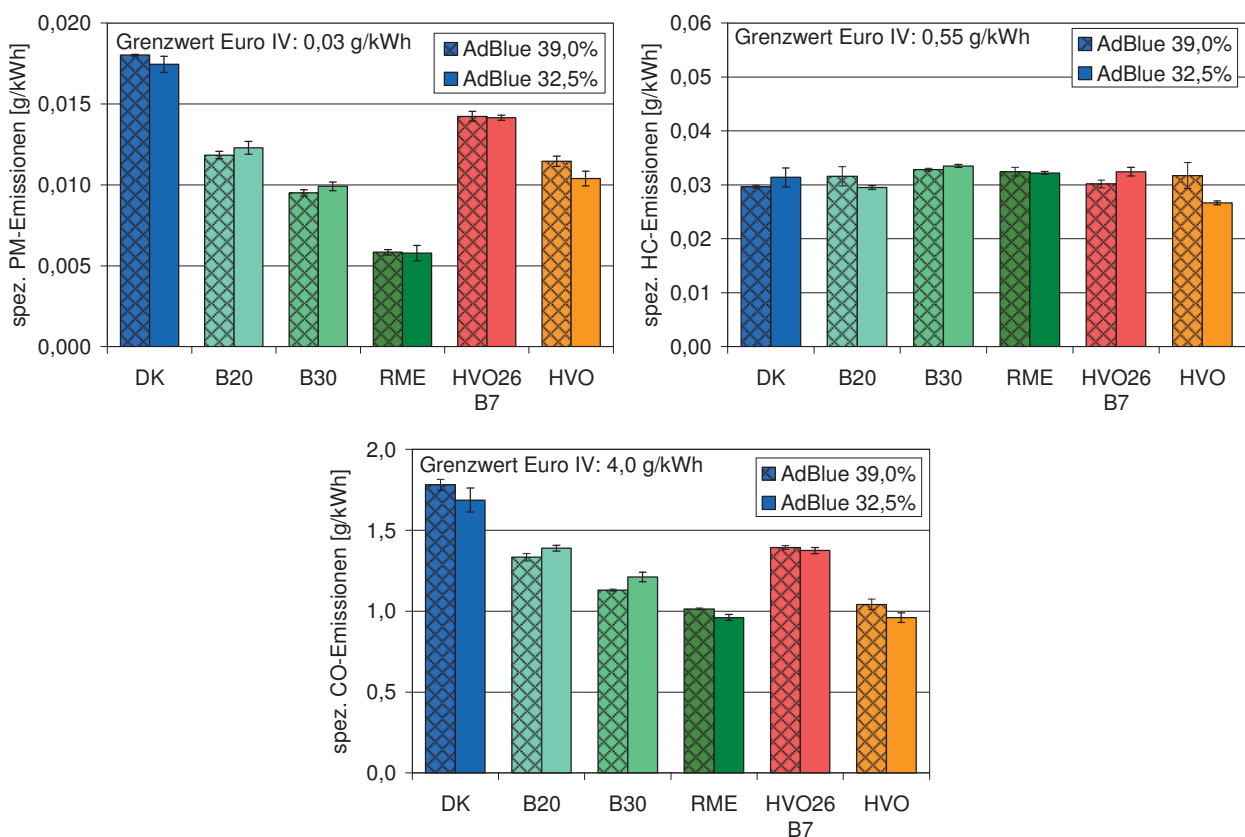


Abb. 7-74: Spezifische PM-, HC- und CO-Emissionen bei Anpassung der AdBlue-Dosierung an erhöhte Stickoxidemissionen von RME-Blends sowie ein ternäres Gemisch und HVO am OM 904 LA im ETC-Test

Weiterhin wird bei der Betrachtung der Ergebnisse aller limitierter Emissionen deutlich, dass das untersuchte ternäre Gemisch HVO26 B7 einen Kraftstoff darstellt, der für den verwendeten Motor gegenüber DK leicht verringerte Stickoxidemissionen aufweist und bezüglich der PM- und CO-

Werte einen deutlichen Rückgang ermöglicht. Im Bereich der in Kapitel 7.8 untersuchten HC-Emissionen vor Katalysator finden sich ebenfalls deutliche Vorteile, die jedoch aufgrund der großen Umsatzraten im hier dargestellten nachbehandelten Abgas nicht mehr auftreten. Somit handelt es sich bei dem Kraftstoff um ein Gemisch, das der Norm DIN EN 590:2010 entspricht, damit direkt am Markt eingesetzt werden könnte und eine Absenkung der Emissionen ermöglicht. Diese Ergebnisse beziehen sich jedoch nur auf die Untersuchungen am vorliegenden Prüfmotor OM 904 LA und könnten für andere Motoren abweichen. Das für die hier durchgeführten Untersuchungen verwendete Kraftstoffgemisch mit 26% HVO und 7% RME ist unter dem Namen Diesel R33 Gegenstand eines großen Flottenversuchs, in dem die Eignung für den Einsatz am Markt untersucht werden soll. Ergänzend zu diesem Projekt wurde der Kraftstoff auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

7.9.2 Ammoniakdosierung und Emissionen

Durch die erhöhten Ammoniakmengen liegt es nahe, dass insbesondere bei Kraftstoffen mit niedrigen Stickoxidemissionen eine Überdosierung vorliegt und es somit zu Ammoniakdurchbrüchen am Katalysator kommen kann. Aus diesem Grund ist der Verlauf der Ammoniakemissionen im ETC-Test in Abb. 7-75 dargestellt.

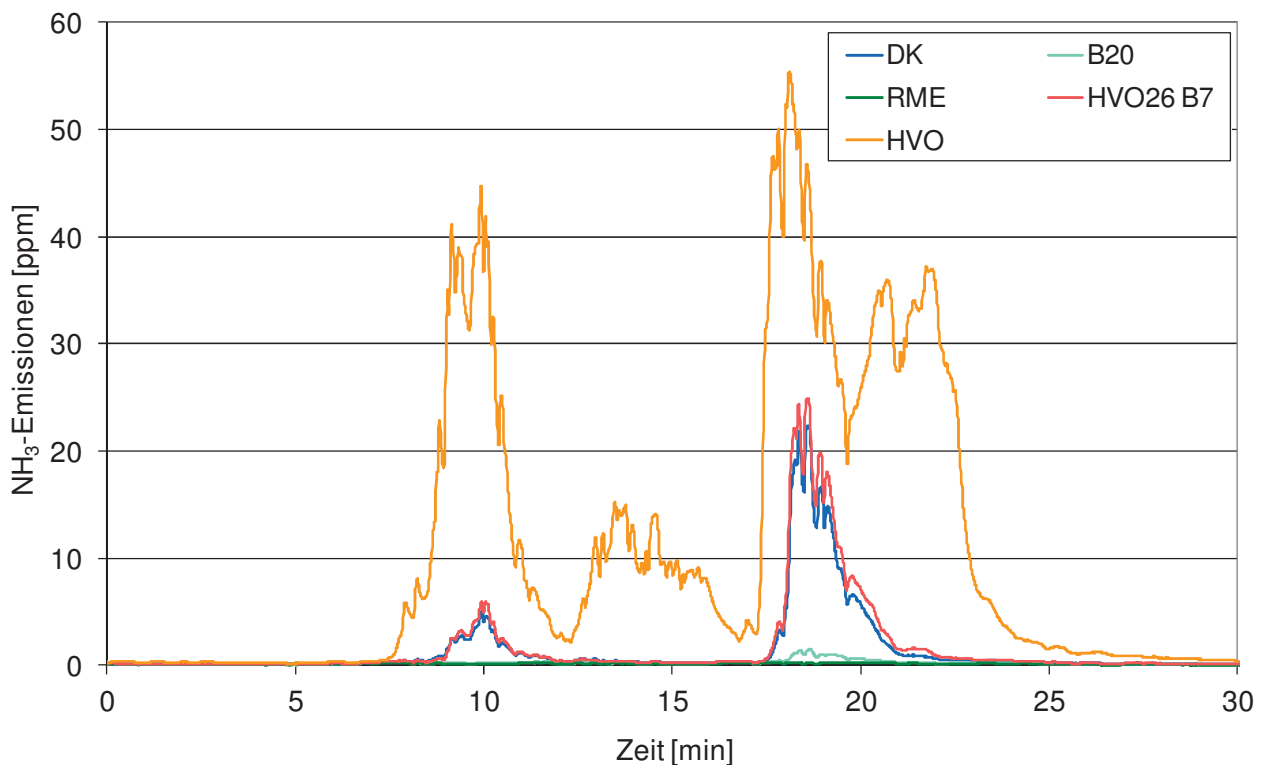


Abb. 7-75: Verlauf der NH₃-Konzentration im Abgas des OM 904 LA im ETC-Test bei Betrieb mit erhöhter AdBlue-Dosierung

Bei den Kurven handelt es sich um die gemittelten NH_3 -Emissionen, die sich jeweils aus dem zeitlichen Verlauf der Ammoniakmessung von vier Prüfläufen ergeben. Die Messung von B30 ist nicht dargestellt, da diese wie auch beim RME nahezu eine Basislinie bildet. Für B20 hingegen lassen sich noch minimale NH_3 -Emissionen nachweisen.

Bei einem weiteren Rückgang der Stickoxidemissionen im Rohabgas ergeben sich dann deutlich steigende Ammoniakdurchbrüche bei Einsatz von DK und HVO26 B7 bis hin zum Emissionsmaximum von HVO. Aus den hier abgebildeten Emissionsverläufen lassen sich über den gesamten Prüflauf die mittleren Ammoniakemissionen im ETC-Test ermitteln.

In Abb. 7-76 sind neben den mittleren Emissionen der Prüfläufe mit erhöhter Dosierung auch die Messwerte der Tests im Normalbetrieb abgebildet, die analog zu den übrigen Messungen (Abb. 7-20, Abb. 7-32, Abb. 7-50 und Abb. 7-67) und aufgrund der unterstöchiometrischen Dosierung auch nachvollziehbar minimale Ammoniakemissionen erzeugen.

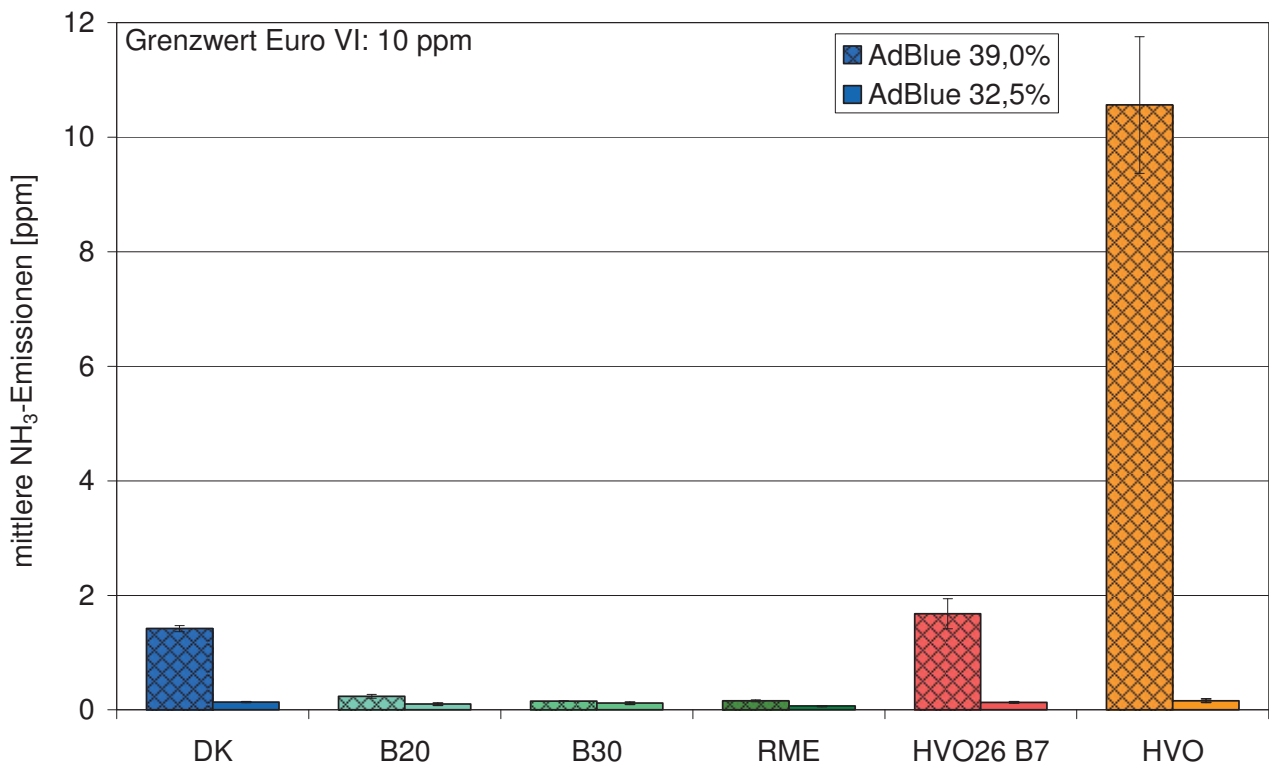


Abb. 7-76: Mittlere NH_3 -Emissionen bei Anpassung der AdBlue-Dosierung an erhöhte Stickoxidemissionen von RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test

HVO mit den sehr niedrigen Stickoxidemissionen führt zu einer mittleren Ammoniakkonzentration, die den vorgegeben Euro VI-Grenzwert von 10 ppm überschreitet. Hier wird deutlich, dass nicht nur die erhöhten NO_x -Emissionen von Biodiesel zu einem Problem werden können, sondern auch die verringerten Emissionen von HVO. Zwar ist die Auslegung in diesem Fall durch die deutliche Erhöhung der Dosiermenge um fast 20% stark beeinflusst, doch HVO darf dem heutigen marktüblichen



chen Dieseldieselkraftstoff mit fast 30% zugemischt werden, ohne die Kraftstoffnorm zu verletzen, da die Norm insbesondere bezüglich der Dichte so weit gefasst ist. Dieser Umstand ist bei der Parametrierung der Nachbehandlungssysteme zu berücksichtigen. Hier muss geeignete Sensorik bezüglich des Kraftstoffs oder der Bestimmung der Rohemissionen eingesetzt werden. Eine entsprechende Analyse erfolgt in den aktuellen Systemen durch die Stickoxidbestimmung. Außerdem muss der Regelbereich eine Korrektur der veränderten Bedingungen ermöglichen. Bei der im verwendeten System deutlich unterstöchiometrischen Dosierung treten diesbezüglich selbst bei einer erhöhten Harnstoffkonzentration keine Probleme auf. Werden jedoch für die Einhaltung zukünftiger Emissionsvorgaben deutlich größere Umsatzraten von über 90% benötigt, so steigen die Ansprüche an die Regelung der Dosierung massiv an.

Da die Zertifizierung der Fahrzeuge mit Referenzdieseldieselkraftstoff erfolgt, der überwiegend aus fossilem DK besteht, müssen die hier dargestellten Einflüsse der unterschiedlichen Biokraftstoffe vom Hersteller nicht berücksichtigt werden. Damit könnten sich, wie durch die untersuchten Blends gezeigt, bezüglich der Stickoxidemissionen Werte ergeben, die durch das aktuelle Zertifizierungsverfahren und die Vorgaben der aktuellen Kraftstoffnormung nicht verhindert werden können.



8 Ausblick

Trotz der Einführung von Elektrofahrzeugen werden Dieselmotoren zum Antrieb von Nutzfahrzeugen auch zukünftig die entscheidende Rolle spielen. Dabei müssen zur Einhaltung von Vorgaben bezüglich der limitierten Emissionen und zur Reduzierung des CO₂-Ausstoßes sowohl Weiterentwicklungen der Motorentechnik als auch Optimierungen am Kraftstoff vorgenommen und Alternativen zum fossilen Dieselmotorkraftstoff gefunden werden. Von großer Bedeutung ist dabei das Zusammenspiel von Verbrennungskraftmaschine, Kraftstoff und Abgasnachbehandlungssystem, das die Einhaltung der erforderlichen Abgasgrenzwerte ermöglicht.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass eine Erhöhung der Beimischung der biogenen Anteile am verwendeten Dieselmotorkraftstoff möglich ist und die Grenzwerte mit der bisher verwendeten Motorentechnik trotzdem eingehalten werden können. Die Messungen zeigen weiterhin, dass die Auswahl der Kraftstoffkomponenten auch zu einer Reduktion der Emissionen beitragen kann. Dazu ist aber die Zusammensetzung entscheidend, die zu spezifischen Rohemissionen des eingesetzten Verbrennungsmotors führt und sich somit auf die erforderliche Parametrierung des Nachbehandlungssystems auswirkt. Diesbezüglich machen die Messungen deutlich, dass sich gesteigerte Stickoxidemissionen, die durch RME-Beimischung entstehen, mit einer erhöhten Dosierung von AdBlue ausgleichen lassen. Dabei ist jedoch eine Anpassung der Dosierung an die Rohemissionen erforderlich. Bei den Euro VI-Nachbehandlungssystemen erfolgt die Dosierung genau auf diesem Weg, durch die Messung der Stickoxidkonzentration mit Hilfe eines NO_x-Sensors. Dabei ist vor dem Hintergrund der hier dargestellten Ergebnisse darauf zu achten, dass die Parametrierung auch ausreichend Spielraum für die veränderten Stickoxidemissionen der Biokraftstoffe lässt und ausreichend sensitiv schon auf kleine Änderungen in den Emissionen reagiert. Es sind sowohl gesteigerte Emissionen, die durch RME-Beimischung entstehen, als auch verringerte Emissionen, die an Nutzfahrzeugmotoren bei Einsatz von HVO auftreten, zu berücksichtigen.

Die Untersuchungen der ternären Gemische zeigen jedoch auch die Möglichkeit auf, die zukünftige Kraftstoffmischung so zu wählen, dass keine Anpassung des Nachbehandlungssystems erforderlich ist und der regenerative Anteil dennoch erhöht wird. Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich die hier dargestellten Ergebnisse nur auf den verwendeten Motor beziehen und sich für andere Motoren durchaus abweichende Emissionen ergeben können. Somit sollten die hier ermittelten Trends bezüglich der Kraftstoffgemische an weiteren Motoren bestätigt werden.

Unabhängig von dem verwendeten Motor wäre eine genauere Bestimmung der Kraftstoffeigenschaften durch die entsprechende Normung von Vorteil, da so eine bessere Anpassung der Motorparametrierung an den verwendeten Kraftstoff möglich ist. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, da durch die Messungen eine deutliche Emissionsvariation im Rahmen der gültigen Kraftstoffnorm



dargestellt werden konnte. Aufgrund der Vorgaben der EU ist eine Erhöhung der biogenen Anteile am Kraftstoff bis 2020 erforderlich. Wie genau diese Erhöhung aussehen soll, muss jedoch noch genauer definiert werden. Dabei ist zu berücksichtigen welche biogenen Komponenten in marktrelevanten Mengen verfügbar sind und in den nächsten Jahren verfügbar sein werden. Hier kommen kurzfristig nur Biodiesel und HVO in Frage, wobei auch die Kapazität für die Herstellung von HVO mit ca. zwei Millionen Tonnen nur einen Bruchteil der für eine Erhöhung der Beimischung von 7% auf 10% erforderlichen Kraftstoffmenge decken kann. Damit ist kurzfristig eine erhöhte Nutzung von Biodiesel als Kraftstoff die alleinige Möglichkeit, die Vorgaben der regenerativen Anteile im Dieselmotor zu erfüllen. Eine erhöhte Beimischung würde jedoch eine Erhöhung des nach Norm zulässigen FAME-Anteils erforderlich machen und Probleme bezüglich des Eintrags von Biodiesel in das Motoröl und der daraus resultierenden Ölverdünnung verstärken. Außerdem steht diesem Vorgehen der Vorschlag der EU-Kommission entgegen, mit dem der Beitrag von auf Nahrungsmitteln basierenden Kraftstoffen auf 5% begrenzt werden soll.

Zur Verringerung der Ölverdünnung könnte der Metathesekraftstoff mit der Veränderung der Siedelinie von Biodiesel einen möglichen Lösungsansatz darstellen. Die abgesenkte Siedelinie könnte ein Verdampfen von Kraftstoff aus dem Motoröl ermöglichen. Diesbezüglich sollten jedoch weitere Untersuchungen zu einer reduzierten Ölverdünnung aufgrund des veränderten Siedeverhaltens durchgeführt werden. Außerdem ist das Langzeitverhalten von Metatheseprodukten im Motoröl und als Kraftstoffkomponente zu untersuchen. Ein weiteres Hindernis bezüglich der Verwendung als Kraftstoff stellen die Kosten der bisher verwendeten Katalysatoren dar, die eine wirtschaftliche Herstellung mit einem Kraftstoffpreis von ca. 40 € pro Liter verhindern.

Neben den Weiterentwicklungen der Kraftstoffe sind auch die bisher nicht limitierten Emissionen von entscheidender Bedeutung, was insbesondere durch die Einstufung von Dieselmotoremissionen als krebserregend seitens der WHO deutlich geworden ist. Neben der Berücksichtigung der gesundheitlich relevanten Abgaskomponenten in den Grenzwerten ist eine Weiterentwicklung von Messverfahren erforderlich. Die hier erzielten sehr geringen Emissionen im Bereich von HC, PAK und Mutagenität stellen auch neue Anforderungen an die Messtechnik, die entsprechend den Herausforderungen angepasst werden muss. Zu diesen erforderlichen Anpassungen gehört beispielsweise die Abscheidung von PAK aus der Gasphase, da aufgrund der sehr geringen Partikelanteile im Abgas zukünftig nicht nur von partikelgebundenen PAK ausgegangen werden kann. Entsprechende Möglichkeiten zur PAK-Abscheidung aus der Gasphase wurden beispielsweise von Krahl et al. (2009) untersucht. Weiterhin ist eine Anpassung der Mutagenitätsuntersuchungen erforderlich, die beispielsweise durch die Nutzung eines vergrößerten Probevolumens erfolgen kann. Dass ein erhöhtes Probevolumen die Nachweisgrenze nach unten verschiebt, konnte im Rahmen der Arbeit durch die Summation von vier statt nur drei Testzyklen für die Mutagenität bereits nachgewiesen werden.



Dabei ändert sich das Abscheideverhalten aus dem Abgas nicht, da die Anzahl der verwendeten Prüfläufe erhöht wird und die Proben weiterhin für jeden Prüflauf einzeln aufgearbeitet werden und erst die Extrakte für den Ames-Test vereinigt werden. Das Vorgehen erhöht jedoch den Messaufwand, da die Anzahl der zur Bestimmung erforderlichen Prüfzyklen und der aufzuarbeitenden Proben steigt. Eine weitere Möglichkeit zur Aufkonzentrierung würde ein erhöhter Probenahmestrom ermöglichen. Dahingehend sind jedoch vorab vergleichende Untersuchungen zur bisherigen Probenahme erforderlich, um beispielsweise eine Minderbestimmung durch Abblaseeffekte oder Artefaktbildung ausschließen zu können.

Auch die Herstellungsverfahren für Biokraftstoffe müssen weiterentwickelt werden. Nach der aktuellen Erneuerbare-Energien-Richtlinie müssen die Kraftstoffe ab 2017 eine Treibhausgasreduzierung von mindestens 50% erreichen, um für den Markt zugelassen zu werden. Biodiesel mit seinem aktuellen Entwicklungsstand erreicht jedoch nur eine Reduktion von 38% (Default-Wert der Richtlinie 2009/28/EG). Somit ist diesbezüglich eine Weiterentwicklung des Herstellprozesses oder eine Erhöhung von Abfallprodukten als Rohstoff erforderlich, um diesen Biokraftstoff auch nach 2017 noch verwenden zu können. Zur Bereitstellung der Kraftstoffe und vor allem zum Schutz der Menschen vor gesundheitlichen Auswirkungen ist eine Weiterentwicklung sowohl der Nachbehandlungssysteme hin zu höheren Umsätzen mit einer auf den Kraftstoff angepassten Parametrierung genauso erforderlich wie der Ersatz eines erhöhten Anteils fossilen Kraftstoffs durch regenerativ erzeugte Substitute. Auch die Herstellverfahren und die Nutzung von Rohstoffen müssen verbessert werden, um entsprechende CO₂-Emissionsreduktionen zu erreichen. Hier ist die Verwendung von Abfallprodukten ein sehr sinnvoller Ansatz.



9 Glossar

9.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1:	Kraftstoffverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2011 (FNR, 2012) .	4
Abb. 2-2:	Standard-THG Emissionen von Biokraftstoffen (FNR, 2012b).....	7
Abb. 4-1:	Bei der Kreuzmetathese von Biodiesel mit 1-Hexen entstehendes Produktgemisch (Montenegro und Meier, 2012)	18
Abb. 4-2:	Zusammensetzung nach der Metathesereaktion mit unterschiedlichen Mengen von 1-Hexen (die Daten wurden von der Arbeitsgruppe Meier mittels GC ermittelt) (Munack et al. 2013)	19
Abb. 4-3:	Siedeverläufe der Metathesekraftstoffe A, B und C ohne Aufreinigung (Munack et al., 2013).....	20
Abb. 5-1:	Dieselmotorische Verbrennung eines Kraftstoffstrahls (Stein, 2008; nach Flynn et al., 1999).....	22
Abb. 5-2:	Lastpunkte des ESC-Tests (Munack et al., 2007; nach EG 1999/99, 1999)	23
Abb. 5-3:	Lastpunkte des ETC-Tests (nach EG 1999/99, 1999).....	24
Abb. 5-4:	Vorgaben für den WHTC-Test (nach EG 595/2009, 2009)	25
Abb. 5-5:	Entwicklung der gesamten und der straßenverkehrsbedingten Stickoxidemissionen in Deutschland zwischen 1990 und 2011 (nach UBA, 2012)	28
Abb. 5-6:	Entwicklung der gesamten und der straßenverkehrsbedingten Kohlenmonoxidemissionen in Deutschland zwischen 1990 und 2011 (nach UBA, 2012).....	29
Abb. 5-7:	Entwicklung der gesamten und der straßenverkehrsbedingten Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffemissionen in Deutschland zwischen 1990 und 2011 (nach UBA, 2012).....	30
Abb. 5-8:	Partikelbildung vom Kraftstoff bis zum verdünnten Abgas (nach Tree und Svensen, 2007; nach Schaak 2012)	32
Abb. 5-9:	Schematische Darstellung der Rußbildung (nach Amman und Siegla, 1982)	32
Abb. 5-10:	Entwicklung der gesamten und der straßenverkehrsbedingten Partikelemissionen (PM 2,5 und PM 10) in Deutschland zwischen 1990 und 2011 (nach UBA, 2012) ..	34
Abb. 5-11:	Entwicklung der gesamten und der straßenverkehrsbedingten Ammoniakemissionen in Deutschland zwischen 1990 und 2011 (nach UBA, 2012)	36
Abb. 5-12:	Wichtige Reaktionswege zur Bildung eines aromatischen Ringsystems aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Schaak, 2012; nach McEnally et al., 2006).....	38



Abb. 5-13:	Mechanismus der Benzolbildung aus Acetylen (Schaak, 2012; nach Krüger 2000) .	39
Abb. 5-14:	Umwandlung von Harnstoff zu Ammoniak (nach Reif, 2012).....	42
Abb. 5-15:	Reduzierung von Stickoxiden mit Ammoniak (nach Williams et al., 2008)	42
Abb. 5-16:	Ablauf der Stickoxidminderung an NO _x -Speicherkatalysatoren (nach van Basshuysen und Schäfer, 2010)	45
Abb. 6-1:	Positionen zur Emissionsmessung am verwendeten Abgasstrang	51
Abb. 6-2:	Volllastkurve und Lastpunkte des ESC-Tests	53
Abb. 6-3:	Drehzahl- und Drehmomentverlauf im ETC-Test.....	54
Abb. 6-4:	Drehzahl- und Drehmomentverlauf im ESC- und WHSC-Test.....	54
Abb. 6-5:	Schematische Darstellung des Verdünnungssystems.....	56
Abb. 6-6:	3D-Schnitt durch den Vorfilter mit Heizmantel (Graf, 2012).....	58
Abb. 6-7:	Betrieb eines in der XZ-Ebene liegenden Quadrupols. A: Ionen werden zur Z-Achse hin fokussiert; B: Ionen werden zu den Stäben in der XZ-Ebene abgelenkt (Graf, 2012; nach Schwedt, 2008)	59
Abb. 6-8:	Ansprechzeit des Messeingangs am CI-MS bei der Bestimmung von NH ₃ (Kalibriergas 9,4 ppm NH ₃)	59
Abb. 6-9:	Beispielhafter Nachweis eines Aldehyds durch Derivatisierung zum Hydrazon.....	60
Abb. 6-10:	Abscheidung des Oxidationsmittels NO ₂ aus dem Abgas in Kaliumiodidkartuschen	61
Abb. 6-11:	Temperaturverlauf der Wärmeeinwirkung.....	70
Abb. 7-1:	Siedeverläufe der mit unterschiedlichen 1-Hexen-Anteilen erhaltenen Metatheseprodukte nach der Aufreinigung	76
Abb. 7-2:	Vergleich des Siedeverhaltens reiner Metatheseprodukte mit ihren Blends	77
Abb. 7-3:	Siedeverläufe der in Frage kommenden Metatheseprodukte zur Verwendung im Nfz-Motor	78
Abb. 7-4:	Massenzunahme von Zugversuchsproben vom Typ 1A nach DIN EN ISO 527-2 nach 168 h Lagerung in Kraftstoffen bei einer Prüfkörpermasse von 8,8 g für PE und 11,2 g für PA	82
Abb. 7-5:	Einfluss der Lagerung (168 h) in Kraftstoffen auf den Elastizitätsmodul von Zugversuchsproben vom Typ 1A nach DIN EN ISO 527-2 aus PA und PE	83
Abb. 7-6:	Einfluss der Lagerung (168 h) in Kraftstoffen auf die Zugfestigkeit von Zugversuchsproben vom Typ 1A nach DIN EN ISO 527-2 aus PA und PE	84
Abb. 7-7:	AdBlue-Dosierung des OM 904 LA im ETC-Test bei Betrieb mit DK, B20 und RME	86
Abb. 7-8:	Harnstoffmassenstrom und Katalysatortemperatur des OM 904 LA in den ersten sechs Minuten des ETC-Tests	87



Abb. 7-9:	Harnstoffmassenstrom und Katalysatortemperatur des OM 904 LA in den ersten sechs Minuten des ETC-Tests (erhöhte Katalysatortemperatur zu Testbeginn)	88
Abb. 7-10:	Einfluss der Temperatur am Katalysatorausgang auf die AdBlue-Dosierung des OM 904 LA.....	89
Abb. 7-11:	Vergleich der limitierten gasförmigen Emissionen des OM 904 LA im ESC-, WHSC- und ETC-Test: Stickoxidemissionen (oben links), Kohlenmonoxidemissionen (oben rechts), Kohlenwasserstoffemissionen (unten links), mittlere Leistung (unten rechts)	91
Abb. 7-12:	Konvertierungsraten des SCR-Katalysators des OM 904 LA in den drei verwendeten Testzyklen	92
Abb. 7-13:	Mittlere Leistung des OM 904 LA im ETC-Test bei Betrieb mit RME-Blends	93
Abb. 7-14:	Mittlerer (links) und heizwertkorrigierter mittlerer (rechts) spezifischer Kraftstoffverbrauch des OM 904 LA im ETC-Test bei Betrieb mit RME-Blends	94
Abb. 7-15:	Spezifische NO _x -Emissionen des OM 904 LA im ETC-Test bei Betrieb mit RME-Blends	95
Abb. 7-16:	Spezifische PM-Emissionen des OM 904 LA im ETC-Test bei Betrieb mit RME-Blends	96
Abb. 7-17:	Kinematische Viskosität von RME-Blends: Temperaturabhängiger Viskositätsverlauf (links) und RME-Anteil-abhängiger Viskositätsverlauf (rechts)	97
Abb. 7-18:	Spezifische HC-Emissionen von RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test	98
Abb. 7-19:	Spezifische CO-Emissionen von RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test	99
Abb. 7-20:	Mittlere NH ₃ -Emissionen von RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test	100
Abb. 7-21:	Partikelgrößenverteilung von RME-Blends des OM 904 LA im ETC-Test, gemessen mittels ELPI.....	102
Abb. 7-22:	Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat aus dem Rohabgas der RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test	103
Abb. 7-23:	PAK-Emissionen im Partikulat der RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test ...	104
Abb. 7-24:	PAK-Emissionen im Kondensat der RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test..	104
Abb. 7-25:	Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat der RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test.....	105
Abb. 7-26:	Wirkungsäquivalent der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat der RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test	106
Abb. 7-27:	Mittlerer (links) und heizwertkorrigierter mittlerer (rechts) Kraftstoffverbrauch des OM 904 LA in ETC-Test bei Betrieb mit HVO-Blends	109
Abb. 7-28:	Spezifische NO _x -Emissionen von HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test.....	109



Abb. 7-29:	Spezifische PM-Emissionen von HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test.....	111
Abb. 7-30:	Spezifische HC-Emissionen von HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test.....	112
Abb. 7-31:	Spezifische CO-Emissionen von HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test.....	113
Abb. 7-32:	Mittlere NH ₃ -Emissionen von HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test.....	114
Abb. 7-33:	Partikelgrößenverteilung von HVO-Blends des OM 904 LA im ETC-Test, gemessen mittels ELPI.....	114
Abb. 7-34:	Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat aus dem Rohabgas der HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test.....	115
Abb. 7-35:	Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat aus dem Rohabgas der HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test.....	116
Abb. 7-36:	Gesamtmasse der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat der HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test.....	117
Abb. 7-37:	Wirkungsäquivalent der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat der HVO-Blends am OM 904 LA im ETC-Test.....	118
Abb. 7-38:	Vergleich der Mutagenität im Partikulat und Kondensat von DK, HVO20 und HVO am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm Salmonella typhimurium TA98.....	119
Abb. 7-39:	Vergleich der Mutagenität im Partikulat und Kondensat von DK, HVO20 und HVO am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm Salmonella typhimurium TA100.....	120
Abb. 7-40:	Zusammensetzung des Partikulats der Mutagenitätsproben von DK, HVO20 und HVO am OM 904 LA im ETC-Test.....	121
Abb. 7-41:	Umsatzraten von NO _x , PM und HC der binären Gemische aus RME bzw. HVO mit DK am OM 904 LA im ETC-Test (Angaben in % des Rohabgases).....	123
Abb. 7-42:	Anteile der organisch löslichen Fraktion an der Partikelmasse der binären Gemische aus RME bzw. HVO mit DK am OM 904 LA im ETC-Test (Angaben in % der Partikelmasse).....	126
Abb. 7-43:	Mittlerer (links) und heizwertkorrigierter mittlerer (rechts) spezifischer Kraftstoffverbrauch des OM 904 LA in ETC-Test bei Betrieb mit Metathesekraftstoffblends.....	129
Abb. 7-44:	Spezifische NO _x -Emissionen von Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test.....	130
Abb. 7-45:	Spezifische PM-Emissionen von Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test.....	131



Abb. 7-46:	Spezifische HC-Emissionen von Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test.....	132
Abb. 7-47:	Spezifische CO-Emissionen von Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test.....	133
Abb. 7-48:	Partikelgrößenverteilung von Metathesekraftstoffblends des OM 904 LA im ETC-Test, gemessen mittels ELPI	134
Abb. 7-49:	Verhältnis der Partikelgrößenverteilung des OM 904 LA im ETC-Test, bezogen auf DK, gemessen mittels ELPI (DK = 100%)	135
Abb. 7-50:	Ammoniakemissionen des OM 904 LA im ETC-Test.....	136
Abb. 7-51:	Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat aus dem Rohabgas der Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test.....	137
Abb. 7-52:	PAK-Emissionen im Partikulat der Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test	138
Abb. 7-53:	PAK-Emissionen in den Kondensaten der Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test.....	139
Abb. 7-54:	Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat der Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test.....	139
Abb. 7-55:	Wirkungsäquivalent der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat der Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test.....	140
Abb. 7-56:	Vergleich der Carbonylemissionen von RME und drei Blend-Kraftstoffen des OM 904 LA im ETC-Test, bezogen auf DK	141
Abb. 7-57:	Vergleich der Mutagenität der Partikulate von DK, RME und B20 mit Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm TA98.....	142
Abb. 7-58:	Vergleich der Mutagenität der Kondensate von DK, RME und B20 mit Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm TA98.....	143
Abb. 7-59:	Vergleich der Summe der Mutagenität von Partikulat und Kondensat von DK, RME und B20 mit Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm TA100	144
Abb. 7-60:	Anteil der organisch löslichen Fraktion an der Masse des Partikulats von DK, RME und B20 mit Metathesekraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test (Mutagenitätsprobenahme).....	145
Abb. 7-61:	Siedeverläufe der ternären Gemische und der Reinkraftstoffe.....	149



Abb. 7-62:	Mittlerer Kraftstoffverbrauch von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test	150
Abb. 7-63:	Spez. NO _x -Emissionen von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test.....	151
Abb. 7-64:	Spez. PM-Emissionen von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test.....	152
Abb. 7-65:	Spez. HC-Emissionen von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test.....	153
Abb. 7-66:	Spez. CO-Emissionen von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test.....	154
Abb. 7-67:	Spezifische mittlere NH ₃ -Emissionen von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test	155
Abb. 7-68:	Partikelgrößenverteilung von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test, gemessen mittels ELPI.....	156
Abb. 7-69:	Vergleich der Mutagenität im Partikulat und Kondensat von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm TA98 ..	157
Abb. 7-70:	Vergleich der Mutagenität im Partikulat und Kondensat von ternären Gemischen und den Reinkraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm TA100 ..	158
Abb. 7-71:	Gesamtmasse und organisch lösliche Fraktion des Partikulats von ternären Gemischen am OM 904 LA im ETC-Test (Mutagenitätsprobenahme)	159
Abb. 7-72:	Dosierung des Reduktionsmittels mit veränderter Harnstoffkonzentration am OM 904 LA im ETC-Test: Steuergeräteausgabe des AdBlue-Massenstroms (links) und daraus berechnete Harnstoffmasse für AdBlue mit 39,0% bzw. 32,5% Harnstoff (rechts).....	160
Abb. 7-73:	Spezifische NO _x -Emissionen bei Anpassung der AdBlue-Dosierung an erhöhte Stickoxidemissionen von RME-Blends sowie ein ternäres Gemisch und HVO am OM 904 LA im ETC-Test	161
Abb. 7-74:	Spezifische PM-, HC- und CO-Emissionen bei Anpassung der AdBlue-Dosierung an erhöhte Stickoxidemissionen von RME-Blends sowie ein ternäres Gemisch und HVO am OM 904 LA im ETC-Test.....	162
Abb. 7-75:	Verlauf der NH ₃ -Konzentration im Abgas des OM 904 LA im ETC-Test bei Betrieb mit erhöhter AdBlue-Dosierung	163



Abb. 7-76:	Mittlere NH ₃ -Emissionen bei Anpassung der AdBlue-Dosierung an erhöhte Stickoxidemissionen von RME-Blends am OM 904 LA im ETC-Test.....	164
Abb. 11-1:	Umsatzraten von CO der binären Gemische aus RME bzw. HVO mit DK am OM 904 LA im ETC-Test (Angaben in % des Rohabgases).....	205

9.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1:	Vorgaben der DIN EN 590 für die Eigenschaften von Dieseldieselkraftstoffen.....	13
Tabelle 4-2:	Vorgaben der DIN EN 14214 für die Eigenschaften von Biodiesel	15
Tabelle 5-1 :	Vorgaben für den WHSC-Test (nach EG 595/2009, 2009)	25
Tabelle 5-2:	Entwicklung der Emissionsgrenzwerte für Nutzfahrzeuge im stationären Test	26
Tabelle 5-3:	Entwicklung der Emissionsgrenzwerte für Nutzfahrzeuge im transienten Test	26
Tabelle 6-1:	Technische Daten des Prüfmotors OM 904 LA	50
Tabelle 6-2:	Einzelsubstanzen des Carbonylstandards.....	61
Tabelle 6-3:	Technische Daten und Betriebsdaten der HPLC-Säule LiChrospher® 100 RP-18 ...	62
Tabelle 6-4:	Liste der aus dem Abgas bestimmten PAK mit Toxizitätsäquivalenzfaktoren nach Nisbet und LaGoy (1992).....	63
Tabelle 6-5:	Technische Daten und Betriebsdaten der HPLC-Säule Supelcosil LC-PAH.....	64
Tabelle 6-6:	Geräte- und Betriebsdaten für die GC-FID-Analyse.....	67
Tabelle 6-7:	Geräte- und Betriebsdaten für die simulierte Destillation.....	68
Tabelle 6-8:	Verwendete Metatheseprodukte mit RME:1-Hexen-Verhältnis	73
Tabelle 6-9:	Dichte und FAME-Gehalt der ausgewählten ternären Gemische	74
Tabelle 7-1:	Wechselwirkungen von Metathese A mit DK, RME und Alkoholen	79
Tabelle 7-2:	Wechselwirkungen der Metatheseprodukte mit HVO, RME und Alkoholen.....	80
Tabelle 7-3:	Ergebnisse des Verhaltens von Metathesekraftstoff in Motoröl	81
Tabelle 7-4:	Analyse des Metathesekraftstoffblends M20 (Fa. ASG).....	85
Tabelle 7-5:	Aufgrund der AdBlue-Dosierung nicht umsetzbare Stickoxidemissionen aus Kraftstoffblends am OM 904 LA im ETC-Test	124
Tabelle 7-6:	Theoretische Stickoxidemissionen der ternären Gemische, berechnet aus dem Emissionsverhalten der binären Gemische.....	148
Tabelle 11-1:	Analyse der Referenzdieseldieselkraftstoffe (CEC Legislative Fuel RF-06-03)	198
Tabelle 11-2:	Dichte und Viskosität von RME-Blends im Temperaturbereich von 15°C bis 105 °C (Anton Paar, Stabinger Viskosimeter, HS Coburg)	199
Tabelle 11-3:	Dichte und Viskosität der Metathesekraftstoffblends M20 und N20 (Anton Paar, Stabinger Viskosimeter, HS Coburg)	200



Tabelle 11-4: Analyse der Rapsölmethylesters nach DIN EN 14214 (verwendete Chargen RME 6, 7 und 8).....	201
Tabelle 11-5: Analyse einer Selbstmetathese-Probe von Biodiesel (0,05 mol% Umicore M5 ₁) nach DIN 14214 (Fa. ASG)	202
Tabelle 11-6: Analyse des Metathesekraftstoffblends M20 nach DIN EN 590 (Fa. ASG).....	203
Tabelle 11-7: Analyse des hydrierten Pflanzenöl nach DIN EN 590 (Fa. ASG)	204
Tabelle 11-8: Analyse der C-H-O-Verhältnisse der Metathesekraftstoffe M und N (Fa. ASG)	204
Tabelle 11-9: Fettsäurespektrum der verwendeten RME-Chargen 6 und 7	205

9.3 Abkürzungen

Ace	Acenaphthen
Acet	Acetaldehyd
Acro	Acrolein
AdBlue	32,5% wässrige Harnstofflösung
AGR	Abgasrückführung
Ant	Anthracen
B20	Blend aus 20% Rapsölmethylester und 80% Dieselmotorkraftstoff
BaA	Benzo[a]anthracen
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung
BaPyr	Benzo[a]pyren
BbFla	Benzo[b]fluoranthren
Benz	Benzaldehyd
BHT	Butylhydroxytoluol
BkFla	Benzo[k]fluoranthren
Buton	2-Butanon
Buty	Butyraldehyd
BS	British Standards
CFPP	Cold Filter Plugging Point (Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit)
Chr	Chrysen
CI-MS	Massenspektrometer mit chemischer Ionisation
CEC	CEC Legislative Fuel RF-06-03
CLD	Chemilumineszenzdetektor
CM ₁ bis CM ₆	Bezeichnung der Kreuzmetatheseprodukte
CO(NH ₂) ₂	Harnstoff



Crot	Crotonaldehyd
DAD	Dioden Array Detektor
DBAnt	Dibenzo[a,h]anthracen
DK	Diesekraftstoff
DME	Dieselmotoremissionen
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
EG	Europäische Gemeinschaft
ELPI	Electronical Low Pressure Impactor
E-Modul	Elastizitätsmodul
EPA	United States Environmental Protection Agency
eq	Molares Äquivalent
ESC	European Stationary Cycle
ETC	European Transient Cycle
EU	Europäische Union
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FID	Flammenionisationsdetektor
Fla	Fluoranthren
Flu	Fluoren
Form	Formaldehyd
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometer
HC	Kohlenwasserstoffe
HDPE	High Density Polyethylene
Hexa	Hexaldehyd
HFRR	High Frequency Reciprocating Rig (Wert für die Schmierfähigkeit)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
HVO	Hydrotreated Vegetable Oil
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IPA	Institut für Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität Bochum
IPyr	Indeno[1,2,3-cd]pyren
KIT	Karlsruhe Institute of Technology



KW	Kurbelwinkel
M20	Metatheseblend aus 20% Metathesekraftstoff und 80% Diesekraftstoff
Meth	Methacrolein
MMS	Methylmethansulfonat
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
Nap	Naphthalin
Nfz	Nutzfahrzeug
NO _x	Stickstoffoxide (NO+NO ₂)
NSOF	Nicht organisch lösliche Fraktion
OEM	Original Equipment Manufacturer
PA	Polyamid
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PE	Polyethylen
PGV	Partikelgrößenverteilung
Phe	Phenanthren
Pkw	Personenkraftwagen
PM	Partikelmasse
Prop	Propionaldehyd
PTFE	Polytetrafluorethylen
Pyr	Pyren
RME	Rapsölmethylester
SCR	Selective Catalytic Reduction
SCR-Kat.	SCR-Katalysator
SM ₁ bis SM ₆	Bezeichnung der Selbstmetatheseprodukte
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SOF	Organisch lösliche Fraktion
TAC	Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg
TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktoren
THF	Tetrahydrofuran
Tolu	m-Tolualdehyd
Valer	Valeraldehyd
WHSC	World Harmonized Stationary Cycle
WHTC	World Harmonized Transient Cycle
2-AF	2-Aminofluoren
3-NBA	3-Nitrobenzanthron



10 Literatur

- Agarwal, A.K. (2007). Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33, 233 - 271
- Amann, C.A., Siegl, D.C. (1982). Diesel Particulates: What they are and why. *Aerosol Science and Technology* 1, 73-101
- Ames, B.N., Lee, F.D., Durston, W.E. (1973). An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. *Proc Natl Acad Sci USA* 70, 782 - 786
- Ames, B.N., McCann, J., Yamasaki, E. (1975). Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutat Res* 31, 347 - 363
- Anton Paar (2013). Präsentation: Messprinzip SVM - Stabinger Viskosimeter SVM 3000.
http://www.anton-paar.com/Kinematische-Viskosit%C3%A4t-SVM-3000-Stabinger-Viskosimeter/Viskosimeter/60_Corporate_de?product_id=33#Downloads (zitiert am 05.08.2013)
- Arvidsson, R., Persson, S., Fröling, M., Svanström, M. (2011). Life cycle assessment of hydrotreated vegetable oil from rape, oil palm and jatropha. *Journal of Cleaner Production* 19, 129 - 137
- Bachler, C., Schober, S., Mittelbac M. (2010). Simulated Distillation for Biofuel Analysis. *Energy Fuels*, 24, 2086-2090
- Baek, B.H., Aneja, V.P., Tong, Q. (2004). Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles. *Environmental Pollution* 129, 89 - 98
- BAMS - Bundesministerium für Arbeit und Soziales (2006). Technische Regeln für Gefahrstoffe 900 - Arbeitsplatzgrenzwerte.
- Ban-Weiss, G.A., Chen, J.K., Buchholz, B.A., Dibble, R.W. (2007). A numerical investigation into the anomalous slight NO_x increase when burning biodiesel; A new (old) theory. *Fuel Processing Technology* 88, 659 - 667



- van Basshuysen, R., Schäfer, F. (2002). Handbuch Verbrennungsmotor - Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven. Braunschweig/Wiesbaden, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 2. verbesserte Auflage, 888 Seiten, ISBN 3-528-13933-1
- van Basshuysen R., Schäfer, F. (2006). Lexikon Motorentechnik. 2. Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden
- van Basshuysen, R., Schäfer, F. (2010). Handbuch Verbrennungsmotor - Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven. 5. Vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Vieweg & Teubner - GWH Fachverlage GmbH, Wiesbaden
- Belisario, M.A., Buonocore, V., De Marinis, E., De Lorenzo, F. (1984). Biological availability of mutagenic compounds adsorbed onto diesel exhaust particulate. *Mutat. Res.* 135, 1–9
- BioKraftQuG (2006). Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften. Bundesgesetz, BT-Drs 16/2709
- Bittle, J.A., Knight, B.M., Jacobs, T.J. (2009). The Impact of Biodiesel on Injektion Timing and Pulsewidth in a Common-Rail Medium-Duty Diesel Engine. SAE Technical Paper Series 2009-01-2782
- Brooks, A.L., Wolff, R.K., Royer, R.E., Clark, C.R., Sanchez, A., McClellan, R.O. (1980). Biological availability of mutagenic chemicals associated with diesel exhaust particles; in *Health Effects of Diesel Engine Emissions*. EPA/600/9-80/57a, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA
- BS ISO 16183:2002, (2002). Heavy-duty engines - Measurement of gaseous emission from raw exhaust gas and of particulate emission using partial flow dilution systems under transient test conditions
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2012). Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale und Internationale Entwicklung



- Bünger, J., Krahl, J., Prieger, K., Munack, A., Hallier, E. (1998). Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel. *Mutat Res* 415, 13-23
- Bünger, J., Müller, M.M., Krahl, J., Baum, K., Weigel, A., Hallier, E., Schulz, T.G. (2000). Mutagenicity of diesel exhaust particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis* 15(5):391-39
- Cavataio, G., Jen, H.-W., Dobson, D., Warner J. (2009). Laboratory Study of Determine Impact of Na and K Exposure on the Durability of DOC and SCR Catalyst Formulations. SAE Technical Paper Series 2009-01-2823
- Cheng, A.S., Upatnieks, A., Müller, C.J. (2006). Investigation of the impact of biodiesel fuelling on NO_x emissions using an optical direct injection diesel engine. *International Journal of Engine Research*, 7, 297 - 318
- Chi, J. (2009) Control Challenges for Optimal NO_x Conversion Efficiency from SCR Aftertreatment Systems. SAE Technical Paper 2009-01-0905
- Clark, C.R., Vigil, C.L. (1980). Influence of rat lung and liver homogenates on the mutagenicity of diesel exhaust particulate extracts. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 56, 100–115
- Claxton, L.D., Barnes, H.M. (1981). The mutagenicity of diesel-exhaust particle extracts collected under smoke-chamber conditions using the *Salmonella typhimurium* test system. *Mutat. Res.* 88, 255–272
- Claxton, L.D. (1983). Characterization of automotive emissions by bacterial mutagenesis bioassay: a review. *Environ Mutagen* 5, 609 - 631
- Dekati Ltd. (2002). ELPI - User Manual. Version 3.13, Dekati Ltd., Tampere
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (1987). Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten: Dieselmotoremissionen. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



Deutsche Forschungsgemeinschaft (2004). Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten: 38. Lieferung, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

DIN EN ISO 175 (2010). Kunststoffe - Prüfverfahren zur Bestimmung des Verhaltens gegen flüssige Chemikalien, Beuth Verlag GmbH, Berlin

DIN EN ISO 2719 (2002). Bestimmung des Flammpunktes - Verfahren nach Pensky-Martens mit geschlossenem Tiegel, Beuth Verlag GmbH, Berlin

DIN EN ISO 527-2 (2010). Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen, Beuth Verlag GmbH, Berlin

DIN EN 14214:2010-04 (2010). Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren - Anforderungen und Prüfverfahren, Beuth Verlag GmbH, Berlin

DIN EN 590:2009+A1:2010 (2010). Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieseldieselkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren, Beuth Verlag GmbH, Berlin

EG 1999/99 (1999). Richtlinie 1999/99/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Dezember 1999 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Emission gasförmiger Schadstoffe und luftverunreinigender Partikel aus Selbstzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und die Emission gasförmiger Schadstoffe aus mit Erdgas oder Flüssiggas betriebenen Fremdzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und zur Änderung der Richtlinie 88/77/EWG des Rates

EG 2005/55 (2005). Richtlinie 2005/55/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 28. September 2005 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Emission gasförmiger Schadstoffe und luftverunreinigender Partikel aus Selbstzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und die Emission gasförmiger Schadstoffe aus mit Flüssiggas oder Erdgas betriebenen Fremdzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen

EG 2009/28 (2009). Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG



EG 2012/33 (2012). Richtlinie 2012/33/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. November 2012 zur Änderung der Richtlinie 1999/32/EG des Rates hinsichtlich des Schwefelgehalts von Schiffskraftstoffen

EG 2012/0288 (COD) (2012). Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG über die Qualität von Otto- und Dieselmotorkraftstoffen und zur Änderung der Richtlinie 2009/28/EG zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen

EG 98/8 (2009). Bericht zum Anhang von Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Februar 1998. Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market - Assessment Report - Acrolein. http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/biocides/annex_I/assessment_reports/AnnexI_AR_107-02-8_PT12_en.pdf (zitiert am 04.05.2014)

EG 443/2009 (2009). Verordnung (EG) Nr. 443/2009 des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Festsetzung von Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO₂-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen

EG 582/2011 (2011). Verordnung (EU) Nr. 582/2011 Der Kommission vom 25. Mai 2011 zur Durchführung und Änderung der Verordnung (EG) Nr. 595/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Emissionen von schweren Nutzfahrzeugen (Euro VI) und zur Änderung der Anhänge I und III der Richtlinie 2007/46/EG des Europäischen Parlaments und des Rates

EG 595/2009 (2009). 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

EG 1272/2008 (2008). Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen



und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

EPA - Environmental Protection Agency (2002). Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust (Final 2002). Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington Office, Washington, DC, EPA/600/8-90/057F

EPA - Environmental Protection Agency (2002). A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions. EPA420-P-02-001

EPA - Environmental Protection Agency (2008). Greenhouse Gas (GHG) Advanced Notice of Proposed Rulemaking (ANPR). EPA-HQ-OAR-2008-0318

Europäische Kommission (2012). Pressemitteilung - Neuer Vorschlag der Kommission zur Verbesserung der Klimabilanz bei der Herstellung von Biokraftstoffen. http://europa.eu/rapid/press-release_IP-12-1112_de.htm (zitiert am 04.05.2014)

Fan, Z., Krahl, J. (2012). Characterization and Identification of Diesel Fuels, Biodiesel and their Blends by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. IMCS 2012 – The 14th International Meeting on Chemical Sensors, DOI 10.5162/IMCS2012/P2.3.12

Flynn, P. F., Durett, R. P., Hunter, G. L., zur Loye, A. O., Akinyemi, O. C., Dec, J. E., Westbrook, C. K. (1999). Diesel Combustion: An Integrated View Combining Laser Diagnostics, Chemical Kinetics and Empirical Validation. SAE Technical Paper Series 1999-01-0509

Fernando S., Hall C., Jha S. (2006). NO_x reduction from biodiesel fuels. Energy and Fuels 20(1):376-382

FNR - Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2012). Kraftstoffverbrauch in Deutschland. Abb 29. <http://mediathek.fnr.de/grafiken/daten-und-fakten/bioenergie/biokraftstoffe/biokraftstoffe-in-deutschland.html> (zitiert am 04.05.2014)

FNR - Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2012b). Standard-THG-Emissionen für Biokraftstoffe. Abb 72. <http://mediathek.fnr.de/grafiken/daten-und-fakten/bioenergie/biokraftstoffe/standard-thg-emissionen-fur-biokraftstoffe.html> (zitiert am 04.05.2014)



- Fuhrhop, J.-H., Li, G. (2003). Organic Synthesis, Concepts and Methods, VCH, Weinheim
- Garbe T., Schumacher S., Zickmann S. (2009). Einfluss alternativer Dieselmotoren auf Niedrigst-Emissions-Motoren und Agasnachbehandlungssystem. Volkswagen AG, 7. FAD-Konferenz Herausforderung Abgasnachbehandlung für Dieselmotoren, Folie 32, Dresden
- Gekas, I., Gabrielson, P., Johansen, K., Nyengaard, L., Lund, T. (2002). Urea-SCR Catalyst System Selection for Fuel and PM Optimized Engines and a Demonstration of a Novel Urea Injection System. SAE Technical Paper Series 2002-01-0289
- Gekas, I., Vressner, A., Johansen, K. (2009). NO_x Reduction of V-SCR Catalyst in SCR/DOC/DPF Configuration Targeting Euro VI Limits from High Engine NO_x Levels. SAE Technical Paper Series 2009-01-0626
- van Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology 86, 1097 - 1107
- GESTIS-Stoffdatenbank (2013). Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. <http://www.hvbg.de> (zitiert am 07.05.2013)
- Graf, M. (2012). Einrichtung eines Massenspektrometers zur Analyse einzelner Abgaskomponenten an einem Verbrennungsmotor, Diplomarbeit, Hochschule Coburg
- Gruden, D. (2008). Umweltschutz in der Automobilindustrie - Motor, Kraftstoffe, Recycling. Vieweg und Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden
- Hackbarth, E.-M., Merhof, W. (1998). Verbrennungsmotoren – Prozesse, Betriebsverhalten, Abgas. Braunschweig, Wiesbaden, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 137 Seiten, ISBN 3-528-07431-0
- Harndorf, H., Richter, B., Sadlowski, T., Schümann, U., Wichmann, V. (2013). Biofuel Blends in EURO-VI-Diesel-Engine Long-Term Storage Stability and Influence on Combustion Behaviour, 6. International Conference on Biodiesel, Berlin



- Hartikka, T., Kuronen, M., Kiiski, U. (2012). Technical Performance of HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) in Diesel Engines. SAE Technical Paper 2012-01-1585
- He, C., Ge, Y., Tan, J., You, K., Han, X., Wang, J. (2010). Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fuelled with biodiesel and diesel. Fuel, 89, 2040 - 2046
- Hoekman, S.K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., Natarajan, M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, 143 - 169
- Hoekman, S.K., Robbins, C. (2012). Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions. Fuel Processing Technology 96, 237 - 249
- Huisingh, J., Bradow, R., Jungers, R., Claxton, L., Zweidinger, R., Tejada, S., Bumgarner, J., Duffield, F., Waters, M. (1978). Application of bioassay to the characterization of diesel particle emissions; in: Application of short-term bioassay in the fractionation and analysis of complex environmental mixtures; hrsg. v. Waters M.D., Nesnow S., Huisingh J.L., Sandhu S.S., Claxton L.D.; Plenum Press, New York, 382 - 418
- Ishii, H., Suzuki, H., Hori, S., Goto, Y. (2007). Emission Characteristics of a Urea SCR System under the NO_x Level of Japanese 2009 Emission Regulation. SAE Technical Paper 2007-01-3996
- Jacob, E., Rothe, D., Schlögl, R., Su, S., Müller, J.-O., Nießner, R., Messerer, A., Pöschl, U., Müllen, K., Simpson, C., Tomovic, Z. (2003). Dieselruß: Mikrostruktur und Oxidationskinetik. 24. Internationales Wiener Motorensymposium 2003, 19 - 45
- Johnson, T.V. (2011). Diesel Emissions in Review. SAE Technical Paper 2011-01-0304
- Kaltschmitt, M., Hartmann, M., Hofbauer, H. (2009): Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg
- Kern, P., Klimczak, M., Heinzemann, T., Lucas, M., Claus, P. (2010). High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH₃-SCR catalysts. Part II: Fe-zeolite catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 95, 48 - 56



- Klimczak, M., Kern, P., Heinzemann, T., Lucas, M., Claus, P. (2010). High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH₃-SCR catalysts - Part I: V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 95, 39 - 47
- Knothe, G. (2010). Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 364-373
- Knuth, H.-W., Stein, H., Wilharm, T., Winkler, M. (2012). Elementbelastungen von Abgasnachbehandlungssystemen durch Biodiesel. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 6, 470 - 475
- Krahl, J., Vellguth, G., Munack, A., Stadler, K., Bahadir, M. (1994). Umweltwirkungen beim Einsatz von Rapsölkraftstoffen. *Forschungsreport - Ernährung, Landwirtschaft, Forsten* 10, 3 - 5
- Krahl, J., Schröder, O., Munack, A., Hopf, H. (1996). On-line measurement of ammonia and greenhouse gases from livestock by FTIR spectroscopy. *Proceedings AgEng '96, International Conference on Agricultural Engineering*, 421 - 422, Madrid
- Krahl, J., Baum, K., Hackbarth, U., Jeberien, H.-E., Munack, A., Schütt, C., Schröder, O., Walter, N., Bünger, J., Müller, M.M., Weigel, A. (2001). Gaseous compounds, ozone precursors, particle number and particle size distributions, and mutagenic effects due to biodiesel. *Transactions of the ASAE* 44(2), 179 - 191
- Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Stein, H., Bünger, J. (2003). Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects. *SAE Technical Paper Series* 2003-01-3199
- Krahl, J., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Schwarz, S., Hofmann, L., Bünger, J. (2006). Influence of the phosphorus content in rapeseed oil methyl esters during a 1000 hours endurance test on the function of a SCR-system measured by exhaust gas emissions and health effects. *SAE Technical Paper Series* 2006-01-3282
- Krahl, J., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Bünger, J. (2008). Exhaust Gas Emissions and Mutagenic Effects of Diesel Fuel, Biodiesel and Biodiesel Blends. *SAE Technical Paper Series* 2008-01-2508



- Krahl, J., Petchatnikov, M., Schmidt, L., Munack, A., Bünger, J. (2009). Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 7-TA-VDB, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig
- Krahl, J., Schmidt, L., und Munack, A. (2011). Untersuchungen zu biodieselbasierten Mischkraftstoffen mit geringer Neigung zur Präzipitatbildung sowie zur Verwendung von Ethanol als Komponente in Dieselkraftstoff-Biodieselmischungen. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 550_2009_2, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig
- Krahl, J., Munack, A., Bündler, J., Fey, B., Pabst, C., Schaper, K., Schmidt, L., Schröder, O. (2011b). New Bio-Blend fuels based on Biodiesel. 5th „Biodiesel“ International Conference
- Krahl, J., Zimon, A., Schröder, O., Fey, B., Bockey, D. (2012). Diesel regenerativ. Cuvillier Verlag, Göttingen
- Krewski, D., Leroux, B.G., Creason, J., Claxton, L. (1992). Sources of variation in the mutagenic potency of complex chemical mixtures based on the Salmonella/microsome assay. *Mutat Res.* 1992 276:33-59.
- Kumar, C., Gajendra Babu, M., and Das, L., (2006). Experimental Investigations on a Karanja Oil Methyl Ester Fueled DI Diesel Engine. SAE Technical Paper Series 2006-01-0238
- Kuronen, M., Mikkonen, S., Aakko, P., Murtonen, T. (2007). Hydrotreated Vegetable Oil as Fuel for Heavy Duty Diesel Engines. SAE Technical Paper Series 2007-01-4031
- Lapuerta, M., Armas, O., Rodriguez-Fernandez, J. (2008). Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 198-223
- Lapuerta, M., Villajos, M., Agudelo, J., Boehman, A. (2011). Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines. *Fuel Processing Technology*, 92, 2406-2411
- Lewtas, J. (1983). Evaluation of the mutagenicity and carcinogenicity of motor vehicle emissions in short-term bioassays. *Environ. Health Perspect* 47, 141-152



- MAK- und BAT-Werte-Liste (2000). Deutsche Forschungsgemeinschaft: MAK- und BAT-Werte-Liste. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim
- MAN Nutzfahrzeuggruppe (2008). Grundlagen der Nutzfahrzeugtechnik: Basiswissen LKW und Bus. Kirschbaum Verlag GmbH, Bonn
- Marquardt, H., Schäfer, S.G. (2013). Toxikologie. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart
- Matsushima, T., Sawamura, M., Hara, K., Sugimura, T. (1976). A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system; in: In vitro metabolic activation in mutagenesis testing; hrsg. v. Serres FJ, Fouts JR, Bend JR, Philpot RM; Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 85-88
- Matsushita, H., Goto, S., Endo, O., Lee, J., Kawai, A. (1986). Mutagenicity of diesel exhaust and related chemicals, in: Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust. Elsevier Science Publishing, New York, 103-118
- McWilliam, L. Zimmermann, A. (2010). Emissions and Performance Implications of Biodiesel Use in an SCR-equipped Caterpillar C6.6. SAE Technical Paper Series 2010-01-2157
- Miao, X., Malacea, R., Fischmeister, C., Bruneau, C., Dixneuf, P.H. (2011). Ruthenium-alkylidene catalysed cross-metathesis of fatty acid derivatives with acrylonitrile and methyl acrylate: a key step toward long-chain bifunctional and amino acid compounds, Green Chem., 13, 2911-2919
- Mollenhauer, K. (2002). Handbuch Dieselmotoren. Berlin, Springer-Verlag, 2. korrigierte und neu bearbeitete Auflage, 1069 Seiten, ISBN 3-540-41239-5
- Mollenhauer, K., Tschöke, H. (2007). Handbuch Dieselmotoren. Berlin, Springer-Verlag, 3. neu bearbeitete Auflage, 702 Seiten, ISBN 978-3-540-72164-2
- Montenegro, R.E., Meier, M.A.R. (2012). Lowering the boiling point curve of biodiesel by cross-metathesis, Eur. J. Lipid Sic. Technol., 114, 55-62



- Mortelmans, K., Zeiger, E. (2000). The Ames Salmonella/microsome mutagenicity assay. *Mutat Res.* 2000 455:29-60
- Müller, C.J., Boehman, A.L., Martin, G.C. (2009). An experimental investigation of the origin of increased NO_x emissions when fueling a heavy-duty compression-ignition engine with soy biodiesel. SAE Technical Paper Series 2009-01-1792
- Munack, A., Ruschel, Y., Schwarz, S., Bünger, J., Krahl, J. (2006). Bestimmung der Emissionen und der Partikelgrößenverteilung (Feinstaub) im Abgas eines modernen Euro-4-Nutzfahrzeugmotors mit SCR-Abgasreinigung im Betrieb mit Biodiesel. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig
- Munack, A., Krahl, J., Ruschel, Y., Schröder, O., Schönfeld, H., Speckmann, H. (2007). Emissionsuntersuchungen an einem Euro IV-Nutzfahrzeugmotor mit Partikelfiltersystem. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Braunschweig
- Munack, A., Pabst, C., Schaak, J., Schmidt, L., Schröder, O., Krahl, J., Bünger, J., (2010). Fuel and technology alternatives for buses - measurements with NExBTL and Jatropha oil methyl ester in a Euro III heavy duty engine. Research project report of the Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig
- Munack, A., Pabst, C., Ruschel, Y., Schaak, J., Schmidt, L., Schröder, O., Bünger, J., Krahl, J. (2011). Untersuchung von nicht limitierten Emissionen eines Nutzfahrzeugmotors mit verschiedenen Biodieselblends. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik, Braunschweig
- Munack, A., Schmidt, L., Krahl, J. (2011b). Untersuchungen zu biodieselbasierten Mischkraftstoffen mit geringer Neigung zur Präzipitatbildung sowie zur Verwendung von Ethanol als Komponente in Dieselmischungen. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik, Braunschweig



- Munack, A., Pabst, C., Fey, B., Schaper, K., Schmidt, L., Schröder, O., Meier, M., Eilts, P., Kaak, M., Bünger, J., Mäder, A., Krahl, J. (2013). Absenkung der Siedekurve von Biodiesel durch Metathese, Cuvillier Verlag, Göttingen
- Munack, A., Pabst, C., Fey, B., Schaper, K., Schmidt, L., Schröder, O., Meier, M., Eilts, P., Kaak, M., Bünger, J., Mäder, A., Krahl, J. (2014). Lowering of the boiling curve of biodiesel by metathesis, Cuvillier Verlag, Göttingen
- Murate, Y., Tokui, S., Watanabe, S., Daisho, Y., Suzuki, H., Ishii, H. (2008). Improvement of NO_x Reduction Rate of Urea-SCR System by NH₃ Adsorption Quantity Control. SAE Technical Paper Series 2008-01-2498
- Neubauer-Hastmann, E. (2011). NH₃-Messung im Abgas eines Euro 4-Nutzfahrzeugmotors mit SCR-Abgasnachbehandlung mittels Massenspektrometrie, Bachelorarbeit, Wolfenbüttel
- Neste Oil (2012). NExBTL renewable diesel - Production Technology <http://www.nesteoil.com> (zitiert am 04.05.2014)
- Ngo, H., Jones, K., Foglia, T. (2006). Metathesis of Unsaturated Fatty Acids: Synthesis of Long-Chain Unsaturated- α -, ω -Dicarboxylic Acids, J. Am. Oil Chem. Soc., **83**, 629-634
- Nisbet, I., LaGoy, P. (1992). Toxic Equivalency Factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Regulatory Toxicology and Pharmacology, 16, 290-300
- Nold, A., Bochmann, F. (1999). Epidemiologische Ergebnisse zu Dieselmotoremissionen und Lungenkrebs: Eine Synopse. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, 59, 289-298
- Nylund, N., Aakko, P., Niemi, S., Paanu, T., Berg, R. (2005). Alcohols/ethers as oxygenates in diesel fuel: properties of blended fuels and evaluation of practical experiences. IEA Advanced Motor Fuels final report, http://www.iea-amf.org/app/webroot/files/file/Annex%20Reports/AMF_Annex_26.pdf (zitiert am 04.05.2014)
- Ohe, T. (1984). Mutagenicity of photochemical reaction products of polycyclic aromatic hydrocarbons with nitrite. Sci. Total. Environ. 39, 161-175



- Pederson, T.C., Siak, J.S. (1981). The role of nitroaromatic compounds in the direct-acting mutagenicity of diesel particle extracts. *J Appl Toxicol* 1, 54 - 60
- Pitz, W.J., Mueller, C.J. (2010). Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37, 3, 330-350
- Rannug, U., Sundvall, A., Westerholm, R., Alsberg, T., Stenberg, U. (1983). Some aspects of mutagenicity testing of the particulate phase and the gas phase of diluted and undiluted automobile exhaust. *Environ. Sci. Res.* 27, 3-16
- Reif, K. (2012). *Dieselmotor-Management – Systeme, Komponenten, Steuerung und Regelung*. Vieweg und Teubner Verlag, Springer Fachmedien, Wiesbaden
- Riedel, E. (2010). *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 10. Auflage, Walter de Gruyter GmbH & Co.KG, Berlin
- Rissler, J., Swietlicki, E., Bengtsson, A., Boman, C., Pagels, J., Sandström, T., Blomberg, A., Löndahl, J. (2012). Experimental determination of deposition of diesel exhaust particles in human respiratory tract. *Journal of Aerosol Science*. 48, 18-33
- Robert Bosch GmbH (2004). *Dieselmotor-Management: Systeme und Komponenten* (Bosch Fachinformation Automobil). GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden
- Rosenkranz, H.S., Mermelstein, R. (1983). Mutagenicity and genotoxicity of nitroarenes. All nitro-containing chemicals were not created equal. *Mutat. Res.* 114, 217–267
- Ruschel, Y., Schwarz, S., Bünger, J., Krahl, J. (2006). Bestimmung der Emissionen und der Partikelgrößenverteilung (Feinstaub) im Abgas eines modernen Euro-4-Nutzfahrzeugmotors mit SCR-Abgasreinigung im Betrieb mit Biodiesel. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Bundesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Braunschweig
- Ruschel, Y. (2010). Größenverteilung und Zusammensetzung von Dieselrußpartikeln beim Einsatz von Biodiesel im Vergleich zu unterschiedlichen Dieselmotorkraftstoffen. Dissertation, TU Braunschweig



- Savela, K., Pohjola, S., Lappi, M., Rantanen, L. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons derived from vehicle air pollutants in work environment and exposure to bronchus epithelial cell line (BEAS-2B). In: 7th ETH Conference on Combustion Generated Particles vom 18. bis 20. August 2003 in Zürich, Tagungsband, CD-ROM
- Schaak, J. (2012). Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Pflanzenölen und deren Estern sowie synthetischen Kraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Dissertation, Cuvillier Verlag, Göttingen
- Scheepers, P.T.J., Bos, R.P. (1992). Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective, II. Toxicity. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 64, 163 - 177
- Schmuck, C., Engels, B., Schiermeister, T., Fink, R. (2008). *Chemie für Mediziner*. Pearson Studium Verlag, München
- Schröder, O., Baum, K., Hackbarth, U., Krahl, J., Prieger, K., Schütt, C. (1998). Einfluss von Gemischen von Dieselkraftstoff und Biodiesel auf das Abgasverhalten. Fachtagung Biodiesel - Optimierungspotentiale und Umwelteffekte. Braunschweig, S. 147-154
- Schwedt, G. (2008). *Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden, Praxis*. 2. vollständig überarbeitete Auflage. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim
- Shah, A.N., Ge, Y., Tan, J., Liu, Z., He, C., Zeng, T. (2012). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from diesel engine retrofitted with selective catalytic reduction and continuously regeneration trap. *Journal of Environmental Sciences*, 24, 1449 - 1456
- Shirnamé-Moré, L. (1995). Genotoxicity of diesel emissions; Part I: Mutagenicity and other genetic effects; in: *Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects*; hrsg. v. Health Effects Institute, Cambridge, USA, 223 - 242
- Siak, J.S., Chan, J.L., Lee, P.S. (1981). Diesel particulate extracts in bacterial test systems. *Environ. Int.* 5, 243-248
- Skaanderup, P.R., Jensen, T. (2008). Synthesis of the Macrocyclic Core of (-)-Pladienolide B, *Org. Lett.*, 10 (13), 2821-2824



- Stan, C. (2012). Alternative Antriebe für Automobile – Hybridsystem, Brennstoffzellen, alternative Energieträger. 3. erweiterte Auflage. Springer Verlag, Berlin Heidelberg
- Stein, H. (2008). Dieselmotoremissionen aus der Verbrennung von Biodiesel und verschiedenen fossilen Dieselkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Partikelemissionen. Dissertation, TU Braunschweig
- Stump, F., Bradow, R., Ray, W., Dropkin, D., Zwedinger, R., Sigsby, J., Snow, R. (1982). Trapping gaseous hydrocarbons for mutagenic testing. Paper No. 820776; Society of Automotive Engineers, Warrendale, USA
- Sun J., Caton J.A., Jacobs, T.J. (2010). Oxides of nitrogen emission from biodiesel-fuelled diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 677 - 695
- Tat, M.E., Van Gerpen, J.H., Soylu, S., Canakci, M., Monyem, A., Wormley, S. (2000). The Speed of Sound and Isentropic Bulk Modulus of Biodiesel at 21°C from Atmospheric Pressure to 35 MPa. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, 286 - 289
- Tschöke, H., Braungarten, G., Patze, U. (2008). Ölverdünnung bei Betrieb eines Pkw-Dieselmotors mit Mischkraftstoff B10. Abschlussbericht, Otto-von-Guericke-Universität, Institut für Mobile Systeme - Lehrstuhl Kolbenmaschinen, Magdeburg
- UFOP (2010). Biodiesel 2009/2010 Sachstandsbericht und Perspektive – Auszug aus dem UFOP-Jahresbericht, Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V., Berlin
- Ullman, T., Spreen, K., Mason, R. (1994). Effects of Cetan Number, Cetan Improver, Aromatics, and Oxygenates on 1994 Heavy-Duty Diesel Engine Emissions. SAE Technical Paper Series 1994-03-01
- Umweltbundesamt (2003). Bericht der Bundesrepublik Deutschland nach Art. 6 der Richtlinie 2001/81/EG (NEC-Richtlinie) über die Emissionen von SO₂, NO_x, NH₃ und NMVOC sowie die Maßnahmen zur Einhaltung der NECs. www.umweltbundesamt.de/luft/downloads/luftreinhaltestrategien/NECAnhang1.pdf [zitiert am 10.04.2011]



- Umweltbundesamt (2009). Feinstaubbelastung in Deutschland - Hintergrund, Dessau Roßlau. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3565.pdf> (zitiert am 04.05.2014)
- Umweltbundesamt (2011). Stickstoff - zuviel des Guten? - Überlastung des Stickstoffkreislaufs zum Nutzen von Umwelt und Mensch wirksam reduzieren, Broschüre, Dessau Roßlau
- Umweltbundesamt (2012). Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen. 1990 - 2011 (Fassung zur EU-Submission 12.12.2012)
- Umweltbundesamt (2013). Und sie erwärmt sich doch - Was steckt hinter dem Klimawandel? <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/4419.pdf> (zitiert am 04.05.2014)
- Umweltbundesamt (2013/2). Luftverunreinigungen - Emissionen säurebildender und eutrophierender Stoffe. <http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeIdent=3681> (zitiert am 04.05.2014)
- UN/ECE - United Nations Economic Commission for Europe (2012). Parties to UNECE Air Pollution Convention approve new emission reduction commitments for main air pollutants by 2020. www.unece.org/fileadmin/DAM/press/pr2012/GothenburgProtocol_Table_Eng.pdf (zitiert am 04.05.2014)
- VDA Verband der Automobilindustrie e.V. (2004). Auto Jahresbericht 2004. www.vda.de (zitiert am 30.03.2014)
- VDA Verband der Automobilindustrie e.V. (2010). Jahresbericht 2010. www.vda.de (zitiert am 30.03.2014)
- VDA Verband der Automobilindustrie e.V. (2012). Jahresbericht 2012. www.vda.de (zitiert am 30.03.2014)
- VDA Verband der Automobilindustrie e.V. (2013). Jahresbericht 2013. www.vda.de (zitiert am 30.03.2014)



- VDI (Verein Deutscher Ingenieure, 1989). Messen von Emissionen/Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH)/Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto- und -Dieselmotoren/Gaschromatographische Bestimmung. VDI 3872, Blatt 1. Beuth-Verlag, Berlin.
- vTI (2011). Skript - Seminar und Praktikum Abgasmesstechnik an modernen Motoren für Chemiker und Ingenieure. Gemeinsam von vTI und HS Coburg angebotene Lehrveranstaltung für TU Braunschweig und HS Coburg. Skriptversion September 2011
- V&F Analyse- und Messtechnik GmbH (2011). Process Mass Spectrometer Model AIRSENSE.net. www.vandf.com (zitiert am 25.01.2011)
- V&F Analyse- und Messtechnik GmbH (2011). Technische Beschreibung AIRSENSE.net, Version 08/07, Absam
- Wang, Y.Y., Rappaport, S.M., Sawyer, R.F., Talcott, R.E., Wei, E.T. (1978). Direct-acting mutagens in automobile exhaust. Cancer Lett 5, 39 - 47
- Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R.W. (2001). Verbrennung - physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung. Berlin, Springer-Verlag, 3. aktualisierte und erweiterte Auflage, 326 Seiten, ISBN 3-540-42128-9
- Welschhof, G. (1981). Der Ackerschlepper - Mittelpunkt der Landtechnik. VDI-Berichte 407. S. 11-17
- Westphal, G. A., Krahl, J., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Hallier, E., Bruning, T., Bünger, J. (2012). Mutagenicity of diesel engine exhaust is eliminated in the gas phase by an oxidation catalyst but only slightly reduced in the particle phase. Environ Sci Technol 46(11): 6417 - 6424
- WHO World Health Organisation (2012). Diesel exhaust carcinogenic. Bulletin of the World Health Organization, 90, 7, 477 - 556
- Williams, A., Pedersen, D., Ireland, J., McCormick, R.L. (2008). Effect of Biodiesel Blends on Urea Selective Catalytic Reduction Catalyst Performance with a Medium-Duty Engine. SAE Technical Paper Series 2008-01-2484



Ye, P., Boehman, A.L. (2010). Investigation of the impact of engine injection strategy on the bio-diesel NO_x effect with a common-rail turbocharged direct injection diesel engine. *Energy & Fuels*, 24, 4215 - 4225

Zittel, W., Zerhusen, J., Zerta, M. (2013). *Fossile und nukleare Brennstoffe - die künftige Versorgungssituation*. Energy Watch Group. Ludwig Bolkow Stiftung, München



11 Anhang

11.1 Analysen der Referenzdieselmotoren (CEC RF 06-03)

Aufgeführt sind die Analysen der drei verwendeten Referenzdieselmotoren, die alle bei der Firma Haltermann GmbH, Hamburg bezogen wurden. Auch die Analysen der Kraftstoffe wurden vom Lieferanten zur Verfügung gestellt.

Eigenschaften	Methode	Einheit	Grenzwerte		DK9	DK12	DK13
			Min.	Max.			
Analysedatum					10/2009	08/2011	05/2012
Cetanzahl	DIN EN ISO 5165	-	52	54	53,4	53,5	53,2
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m ³	833,0	837,0	834,3	834,4	834,9
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg	-	10	3,0	0,8	1,8
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719	°C	> 55	-	92	85	87
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	% (m/m)	-	0,2	< 0,01	< 0,1	< 0,1
Aschegehalt	DIN EN ISO 6245	% (m/m)	-	0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	mg/kg	-	200	23	35	29
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	g/m ³	-	25	< 1	2	1
HFRR (bei 60°C)	DIN EN ISO 12156-1	µm	-	400	235	205	235
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm ² /s	2,3	3,3	3,126	2,876	2,896
CFPP	DIN EN 116	°C	-	-5	-17	-21	-22
Cloudpoint	DIN ISO 3015	°C	-	-	-15	-20	-21
Neutralisationszahl	ASTM D 974	mg KOH/g		0,02	<0,02	< 0,02	< 0,01
FSME-Gehalt	DIN EN ISO 14078	%(V/V)	-	5	bestanden	bestanden	bestanden
Korrosionswirkung auf Kupfer (3h bei 50°C)	DIN EN ISO 2160	Korr.Grad	-	1	1A	1A	1A
Destillationbeginn	DIN EN ISO 3405	°C	-	-	208,0	200,7	201,6
Dest. 10% (V/V)	DIN EN ISO 3405	°C	-	-	239,2	226,1	224,7
Dest. 50% (V/V)	DIN EN ISO 3405	°C	245,0	-	274,7	275,1	273,8
Dest. 90% (V/V)	DIN EN ISO 3405	°C	-	-	323,5	324,4	321,8
Dest. 95% (V/V)	DIN EN ISO 3405	°C	345,0	350,0	347,7	347,1	346,5
Destillationsende	DIN EN ISO 3405	°C	-	370,0	359,8	361,6	362,4
Gesamtaromaten	IP 391	% (m/m)	-	-	20,0	25,2	24,9
Monoaromaten	IP 391	% (m/m)	-	-	15,4	20,4	20,4
Diaromaten	IP 391	% (m/m)	-	-	4,6	4,8	4,4
Tri+weitere	IP 391	% (m/m)	-	-	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Polyaromaten (2+3)	IP 391	% (m/m)	3	6	4,6	4,8	4,5
Wasserstoff	ASTM D 3343	%			13,72	13,59	13,58
Kohlenstoff	ASTM D 3343	%			86,28	86,41	86,43
Heizwert	ASTM D 3338	MJ/kg			43,226	43,171	43,154

Tabelle 11-1: Analyse der Referenzdieselmotoren (CEC Legislative Fuel RF-06-03)



11.2 Analyse von Dichte und Viskosität

Eigenschaft	Einheit	DK	B7	B20	B50	RME7
Temperatur	°C	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Kinematische Viskosität	mm ² /s	5,138	5,206	5,614	6,608	8,508
Viskosität	mPa·s	4,285	4,358	4,737	5,678	7,531
Dichte	g/cm ³	0,834	0,837	0,844	0,859	0,885
Temperatur	°C	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Kinematische Viskosität	mm ² /s	4,511	4,573	4,915	5,800	7,407
Viskosität	mPa·s	3,747	3,812	4,130	4,962	6,529
Dichte	g/cm ³	0,831	0,834	0,840	0,856	0,882
Temperatur	°C	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Kinematische Viskosität	mm ² /s	3,985	4,040	4,341	5,105	6,505
Viskosität	mPa·s	3,296	3,353	3,632	4,350	5,710
Dichte	g/cm ³	0,827	0,830	0,837	0,852	0,878
Temperatur	°C	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
Kinematische Viskosität	mm ² /s	3,545	3,596	3,862	4,530	5,758
Viskosität	mPa·s	2,920	2,973	3,218	3,843	5,034
Dichte	g/cm ³	0,824	0,827	0,833	0,849	0,874
Temperatur	°C	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00
Kinematische Viskosität	mm ² /s	2,867	2,909	3,118	3,644	4,608
Viskosität	mPa·s	2,342	2,384	2,576	3,066	3,995
Dichte	g/cm ³	0,817	0,820	0,826	0,841	0,867
Temperatur	°C	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Kinematische Viskosität	mm ² /s	2,374	2,408	2,577	3,002	3,778
Viskosität	mPa·s	1,922	1,957	2,111	2,504	3,248
Dichte	g/cm ³	0,810	0,813	0,819	0,834	0,860
Temperatur	°C	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00
Kinematische Viskosität	mm ² /s	2,004	2,033	2,172	2,524	3,161
Viskosität	mPa·s	1,608	1,638	1,764	2,088	2,695
Dichte	g/cm ³	0,803	0,806	0,812	0,827	0,853
Temperatur	°C	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00
Kinematische Viskosität	mm ² /s	1,718	1,745	1,862	2,157	2,690
Viskosität	mPa·s	1,367	1,393	1,499	1,769	2,274
Dichte	g/cm ³	0,796	0,799	0,805	0,820	0,845
Temperatur	°C	79,99	79,99	80,00	79,99	80,00
Kinematische Viskosität	mm ² /s	1,495	1,519	1,619	1,870	2,323
Viskosität	mPa·s	1,179	1,202	1,292	1,520	1,947
Dichte	g/cm ³	0,789	0,792	0,798	0,813	0,838
Temperatur	°C	90,00	90,00	90,00	90,00	89,99
Kinematische Viskosität	mm ² /s	1,318	1,339	1,425	1,642	2,036
Viskosität	mPa·s	1,030	1,050	1,127	1,323	1,692
Dichte	g/cm ³	0,782	0,785	0,791	0,806	0,831
Temperatur	°C	105,00	105,00	105,00	105,00	105,00
Kinematische Viskosität	mm ² /s	1,112	1,131	1,201	1,378	1,699
Viskosität	mPa·s	0,857	0,875	0,937	1,096	1,394
Dichte	g/cm ³	0,771	0,774	0,781	0,795	0,820

Tabelle 11-2: Dichte und Viskosität von RME-Blends im Temperaturbereich von 15°C bis 105 °C (Anton Paar, Stabinger Viskosimeter, HS Coburg)



Bezeichnung	Temperatur [°C]	Dichte [g/cm ³]	Viskosität [mm ² /s]
DK	15,00	5,138	0,834
	40,00	2,867	0,817
Metathese M20	15,00	9,666	0,884
	40,00	5,042	0,866
Metathese N20	15,00	5,235	0,858
	40,00	3,034	0,839
B20	15,00	5,614	0,844
	40,00	3,118	0,826
RME	15,00	8,508	0,885
	40,00	4,608	0,867

Tabelle 11-3: Dichte und Viskosität der Metathesekraftstoffblends M20 und N20 (Anton Paar, Stabinger Viskosimeter, HS Coburg)

11.3 Kraftstoffanalysen nach DIN EN 590 und DIN EN 14214

Die Analyseergebnisse der für die Arbeiten verwendeten Kraftstoffe wurden üblicherweise vom Kraftstofflieferanten vorgenommen und beim Bezug mitgeliefert. Damit sind die Analysen für einige Werte, zum Beispiel Oxidationsstabilität, nicht für den gesamten Zeitraum des Einsatzes des Kraftstoffs zutreffend. Daher sind die Daten der jeweiligen Analysen angegeben und zum Teil Kontrollen der Oxidationsstabilität nach Abschluss der Messungen angegeben. Diese erfolgte für die RME-Chargen 6 und 7 vier Monate nach Abschluss der letzten Messungen. Sie liegen deutlich unterhalb der Normvorgabe. Bei der Erstellung der Kraftstoffmischungen zeigte sich jedoch zu keinem Zeitpunkt eine Ausbildung von Trübungen oder Sedimenten aufgrund einer Oligomerbildung durch Kraftstoffalterung. Bezüglich der vorgegebenen Grenzwerte sind die Daten der DIN EN 14214:2010 angeführt, da es sich dabei um die für den Großteil der gelieferten Kraftstoffe gültige Norm handelt. Die aktuell gültige Version hingegen ist die DIN EN 14214:2012, die mit acht Stunden beispielsweise erhöhte Anforderungen an die Oxidationstabilität stellt.



Eigenschaft	Methode	Einheit	Grenzwerte		RME 6	RME 7	RME 8
			Min.	Max.			
Analysedatum					05/2009	05/2010	06/2012
Estergehalt	DIN EN 14103	% (m/m)	96,5		98,0	98,1	> 96,5
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m ³	860	900	883,4	883,4	883
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm ² /s	3,5	5,0	4,430	4,423	3,5-5,0
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	°C	120		170	> 151	> 101
CFPP	DIN EN 116	°C		0/-10/-20	-16	-17	-15
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg		10,0	< 10	<10	5,9
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	% (m/m)		0,3	< 0,30	< 0,30	< 0,3
Cetanzahl	IP 498		51		> 51	>51	> 51
Aschegehalt	ISO 3987	% (m/m)		0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,02
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	mg/kg		500	203	183	180
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg		24	1	1	< 24
Korrosionswirkung auf Kupfer (3h bei 50°C)	DIN EN ISO 2160	Korrosionsgrad	Klasse 1		1	1	1
Oxidationsstabilität (110°C)	DIN EN 14112	h	6		> 8	> 6	> 6
Säurezahl	DIN EN 14104	mg KOH/g		0,5	0,11	0,12	0,19
Iodzahl	DIN EN 14111	g Iod/100 g		120	114	115	< 120
Gehalt an Linolensäuremethylester	DIN EN 14103	% (m/m)		12	10,4	10,4	9,8
Gehalt an Fettsäuremethylester \geq 4 Doppelbindungen	DIN EN 15779	%		1	< 1	< 1	
Methanolgehalt	DIN EN 14110	% (m/m)		0,20	0,02	0,02	< 0,2
Monoglyceride	DIN EN 14105	% (m/m)		0,80	0,59	0,56	0,49
Diglyceride	DIN EN 14105	% (m/m)		0,20	0,14	0,12	0,07
Triglyceride	DIN EN 14105	% (m/m)		0,20	0,07	0,04	< 0,01
Freies Glycerin	DIN EN 14105	% (m/m)		0,02	< 0,005	< 0,005	< 0,01
Gesamtglyceringehalt	DIN EN 14105	% (m/m)		0,25	0,18	0,16	0,14
Alkaligehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5	< 1	< 1	< 5
Erdalkaligehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5	< 1	< 1	< 5
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	mg/kg		4	< 1	< 1	< 4
Erneute Analyse der Oxidationsstabilität im April 2012							
Oxidationsstabilität (110°C)	DIN EN 14112	h	6		< 0,5	1,5	

Tabelle 11-4: Analyse der Rapsölmethylesters nach DIN EN 14214 (verwendete Chargen RME 6, 7 und 8)



Eigenschaft	Methode	Einheit	Grenzwerte		Selbstmetathese (0,05 mol% M5 ₁)
			Min.	Max.	
Estergehalt	DIN EN 14103	% (m/m)	96,5		45,5
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m ³	860	900	881
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm ² /s	3,5	5,0	5,268
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	°C	120		118
CFPP	DIN EN 116	°C		0/-10/-20	-8
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg		10,0	1,9
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	% (m/m)		0,3	0,46
Cetanzahl	IP 498		51		59,1
Aschegehalt	ISO 3987	% (m/m)		0,02	< 0,01
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	mg/kg		500	1079
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg		24	< 1
Korrosionswirkung auf Kuofer (3h bei 50°C)	DIN EN ISO 2160	Korr. Grad	Klasse 1		1
Oxidationsstabilität (110°C)	DIN EN 14112	h	6		< 0,5
Säurezahl	DIN EN 14104	mg KOH/g		0,5	0,493
Iodzahl	DIN EN 14111	g Iod/100 g		120	59
Gehalt an Linolensäuremethylester	DIN EN 14103	% (m/m)		12	1,7
Gehalt an Fettsäuremethyl- ester >= 4 Doppelbindun- gen	DIN EN 15779	%		1	
Methanolgehalt	DIN EN 14110	% (m/m)		0,20	< 0,01
Monoglyceride	DIN EN 14105	% (m/m)		0,80	0,32
Diglyceride	DIN EN 14105	% (m/m)		0,20	0,06
Triglyceride	DIN EN 14105	% (m/m)		0,20	0,05
Freies Glycerin	DIN EN 14105	% (m/m)		0,02	< 0,01
Gesamtglyceringehalt	DIN EN 14105	% (m/m)		0,25	0,10
Alkaligehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5	< 0,05
Erdalkaligehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5	< 0,05
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	mg/kg		4	< 0,05
Rutheniumgehalt	ICP-OES				6

Tabelle 11-5: Analyse einer Selbstmetathese-Probe von Biodiesel (0,05 mol% Umicore M5₁) nach DIN 14214 (Fa. ASG)



Eigenschaft	Methode	Einheit	Grenzwerte		Metathese M20
			Min.	Max	
Analyse vom					11/2011
Cetanzahl	DIN EN ISO 5165	-	51	-	55,7
Cetanindex	DIN EN ISO 4264	-	46	-	55,1
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m ³	820	845	838,8
Polycycl. Aromatische KW	DIN EN 12916	% (m/m)	-	8	3,5
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg	-	10	1
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719	°C	> 55	-	79
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	% (m/m)	-	0,30	0,25
Aschegehalt	DIN EN ISO 6245	% (m/m)	-	0,01	< 0,005
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	mg/kg	-	200	233
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg	-	24	8
Korrosionswirkung auf Kupfer (3h bei 50°C)	DIN EN ISO 2160	Korr.Grad	-	1	1
FSME-Gehalt	DIN EN ISO 14078	% (V/V)	-	7	18,1
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	g/m ³	-	25	
Oxidationsstabilität	DIN EN 15751	h	20	-	< 0,5
HFRR (bei 60°C)	DIN EN ISO 12156-1	µm	-	460	266
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm ² /s	2	4,5	3,051
Destillationsverlauf					
%(V/V) 250°C	DIN EN ISO 3405	% (V/V)	-	< 65	20,8
%(V/V) 350°C	DIN EN ISO 3405	% (V/V)	85	-	94,3
95 % Punkt	DIN EN ISO 3405	°C	-	360	353,7
CFPP	DIN EN 116	°C	-	0/-10/-20	-17

Tabelle 11-6: Analyse des Metathesekraftstoffblends M20 nach DIN EN 590 (Fa. ASG)



Eigenschaft	Methode	Einheit	Grenzwerte		HVO 3
			Min.	Max	
Analyse vom					05/06/2012
Cetanzahl	DIN EN ISO 5165	-	51	-	79,9
Cetanindex	DIN EN ISO 4264	-	46	-	93,4
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m ³	820	845	780,3
Polycycl. Aromatische KW	DIN EN 12916	% (m/m)	-	8	< 0,1
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg	-	10	< 1
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719	°C	> 55	-	80
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	% (m/m)	-	0,30	< 0,01
Aschegehalt	DIN EN ISO 6245	% (m/m)	-	0,01	< 0,005
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	mg/kg	-	200	36
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg	-	24	< 1
Korrosionswirkung auf Kupfer (3h bei 50°C)	DIN EN ISO 2160	Korr.Grad	-	1	1
FSME-Gehalt	DIN EN ISO 14078	%(V/V)	-	7	0
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	g/m ³	-	25	< 1
Oxidationsstabilität	DIN EN 15751	h	20	-	41,7
HFRR (bei 60°C)	DIN EN ISO 12156-1	µm	-	460	410
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm ² /s	2	4,5	2,914
Destillationsverlauf					
%(V/V) 250°C	DIN EN ISO 3405	%(V/V)	-	< 65	6,1
%(V/V) 350°C	DIN EN ISO 3405	%(V/V)	85	-	> 98
95 % Punkt	DIN EN ISO 3405	°C	-	360	298,3
CFPP	DIN EN 116	°C	-	0/-10/-20	-26

Tabelle 11-7: Analyse des hydrierten Pflanzenöl nach DIN EN 590 (Fa. ASG)

11.4 Sonderanalysen der verwendeten Kraftstoffe

Neben den aufgeführten vollständigen Analysen der von den Kraftstoffnormen vorgeschriebenen Eigenschaften erfolgten einige weitere Analysen, die beispielsweise die Fettsäuremuster von RME oder das C:H:O-Verhältnis beinhalten.

Eigenschaft	Methode	Einheit	Prüfergebnis	
			Metathese M	Metathese N
Kraftstoff				
Kohlenstoffgehalt	DIN 51 732	% (m/m)	77,0	77,4
Wasserstoffgehalt	DIN 51 732	% (m/m)	12,0	12,3
Sauerstoffgehalt	DIN 51 732 mod.	% (m/m)	10,5	9,8

Tabelle 11-8: Analyse der C-H-O-Verhältnisse der Metathesekraftstoffe M und N (Fa. ASG)

Zusammensetzung	RME 6	RME7
Analyse vom	06/2010	06/2010
C 12:0 Laurin-Säure	<0,1	<0,1
C 14:0 Myristin-Säure	<0,1	<0,1
C 16:0 Palmitin-Säure	4,7	4,5
C 16:1 Palmitolein-Säure	0,3	0,3
C 18:0 Stearin-Säure	1,6	1,6
C 18:1 Öl-Säure	61,2	60,8
C 18:2 Linol-Säure	19,2	19,7
C 18:3 Linolen-Säure	10,1	10,3
C 20:0 Arachin-Säure	0,5	0,6
C 20:1 Eicosen-Säure	1,3	1,3
C 22:0 Behen-Säure	0,3	0,3
C 22:1 Eruca-Säure	0,3	0,2
C 24:0 Lignocerin-Säure	0,2	0,1
C 24:1 Nervon-Säure	0,2	0,2
Summe	99,9	99,9

Tabelle 11-9: Fettsäurespektrum der verwendeten RME-Chargen 6 und 7

11.5 Kohlenmonoxidumsatz am Katalysator

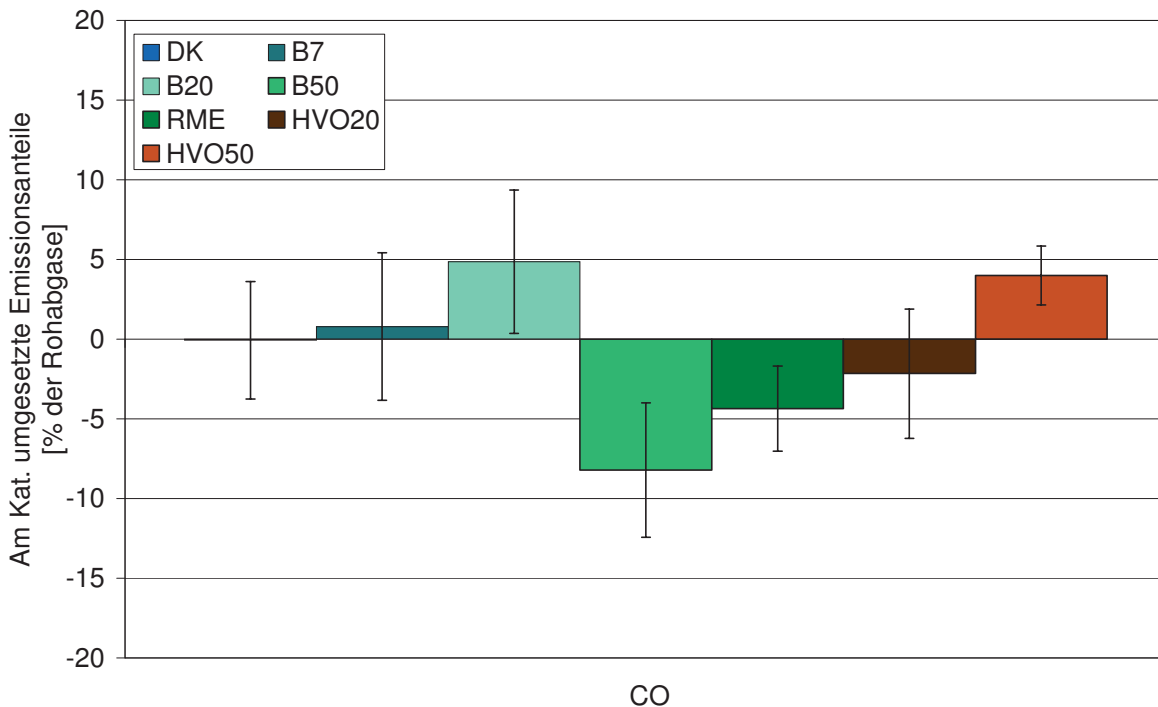


Abb. 11-1: Umsatzraten von CO der binären Gemische aus RME bzw. HVO mit DK am OM 904 LA im ETC-Test (Angaben in % des Rohabgases)





